K. PRINKMAN

KEEMIA

X
KLASSILE



EESTI RIIKLIK KIRJASTUS

Perioodid	Read	K e e m i l i s t e e l e
		I	II	III	IV	V
I	1	1 1,0080 H Vesinik				
II	2	3 6,940 Li Liitium	4 9,013 Be Berüllium	5 10,82 B Boor	6 12,011 C Süsinik	7 14,008 N Lämmastik
III	3	11 22,991 Na Naatrium	12 24,32 Mg Magneesium	13 26,98 Al Alumiinium	14 28,09 Si Räni	15 30,975 P Fosfor
IV	4	19 39,100 K Kaalium	20 40,08 Ca Kaltsium	21 44,96 Sc Skandium	Ti 22 47,90 Titaan	V 23 50,95 Vanaadium
	5	Cu 29 63,54 Vask	Zn 30 65,38 Tsink	Ga 31 69,72 Gallium	32 72,60 Ge Germaanium	33 74,91 As Arseen
V	6	37 85,48 Rb Rubiidium	38 87,63 Strontsium	39 88,92 Y Ütrium	Zr 40 91,22 Tsirkoonium	Nb 41 92,91 Niobium
	7	Ag 47 107,880 Hõbe	Cd 48 112,41 Kadimium	In 49 114,76 Indium	50 118,70 Sn Tina	51 121,76 Sb Antimon
VI	8	55 132,91 Cs Tseesium	56 137,36 Baarium	57 138,92 La* Lantaan (58–71 Lantaniidid)	Hf 72 178,6 Hafnium	Ta 73 180,95 Tantaal
	9	Au 79 197,0 Kuld	Hg 80 200,61 Elavhõbe	Tl 81 204,39 Tallium	82 207,21 Pb Seatina	83 209,00 Bi Vismut
VII	10	87 (223) Fr Frantsium	88 226,05 Ra Raadium	89 (227) Ac Aktiinium (90–103 Aktiniidid)	104	105
Kõrgeimad soolafekitavad oksüüdid		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5
Kõrgeimad gaasilised vesinikuühendid					RH_4	RH_3

* L a n t a

58 140,13 Ce Tseerium	59 140,92 Praseodüüm	60 144,22 Nd Neodüüm	61 (145) Pm Prometium	62 150,43 Sm Samaarium	63 152,0 Eu Euroopium	64 156,9 Gd Gadoliinium

** A k t i

Th 90 232,05 Toorium	Pa 91 231 Protaktiinium	U 92 238,07 Uraan	Np 93 (237) Neptuunium	Pu 94 (242) Plutoonium	Am 95 (243) Ameriitsium	Cm 96 (245) Küürium

m e n t i d e r ü h m a d

VI	VII	VIII			0
	(H)				2 4,003 He Heelium
8 16,0000 O Hapnik	9 19,00 F Fluor				10 20,183 Ne Neoon
16 32,066 S Väävel	17 35,457 Cl Kloor				18 39,944 Ar Argoon
Cr 24 52,01 Kroom	Mn 25 54,94 Mangaan	Fe 26 55,85 Raud	Co 27 58,94 Koobalt	Ni 28 58,69 Nikkel	
34 78,96 Se Seleen	35 79,916 Br Broom				36 83,80 Kr Krüptoon
Mo 42 95,95 Molübdeen	Tc 43 (99) Tehneetsium	Ru 44 101,1 Ruteenium	Rh 45 102,91 Roodium	Pd 46 106,7 Pallaadium	
52 127,61 Te Telluur	53 126,91 J Jood				54 131,3 Xe Ksenoon
W 74 183,92 Volfram	Re 75 186,31 Reenium	Os 76 190,2 Osmium	Ir 77 192,2 Iridium	Pt 78 195,23 Plaatina	
84 (210) Po Poloonium	85 (210) At Astatiin				86 (222) Rn Radoon
RO_3	R_2O_7	RO_4			
RH_2	RH				

n i i d i d

65 158,93 Tb Terbium	66 162,46 Dy Düsproosium	67 164,94 Ho Holmium	68 167,2 Er Erbium	69 168,94 Tuulium	70 173,04 Yb Üterbium	71 174,99 Lu Luteetsium

i i d i d

Bk 97 (245) Berkelium	Cf 98 (248) Kalifornium	E 99 Einsteinium	Fm 100 Fermium	Mv 101 Mendelevium	102	103

Lgs

2/41889

KARL PRINKMAN

KEEMIA

X KLASSILE

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1957

Lubatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt.

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
41889

ARHIIVKOGU

I peatükk.

Süsinikurühma keemilised elemendid.

§ 1. Sissejuhatus.

D. I. Mendelejevi perioodilise süsteemi neljanda rühma tähtsamateks keemilisteks elementideks on süsinik (C) ja räni (Si). Nagu teada, kuulub süsinik kõikide elavate organismide koostisse, räni aga on maakoore koostise tähtsamaks keemiliseks elemendiks.

Neljanda rühma keemilistel elementidel on keskne asend perioodilises süsteemis. Perioodilisuse seaduse põhjal on meil teada, et keemiliste elementide metallilised omadused nõrgenevad perioodis suunaga vasakult paremale, s. t. esimeselt rühmalt seitsmenda rühmani, kuna mittemetallilised omadused nõrgenevad järk-järgult vastupidises suunas, s. t. seitsmendast rühmast esimese suunas.

Süsiniku ja räni asendist perioodilises süsteemis järgneb, et mainitud keemilistel elementidel on vahepealne asend teiste sama perioodi kuuluvate keemiliste elementide suhtes. Järelikult peab nii süsinik kui ka räni avaldama ligikaudu võrdsel määral metallilisi ja mittemetallilisi omadusi. Süsiniku- ja räni-aatomid võivad moodustada teiste keemiliste elementide aatomitega kovalentse seosega ühendeid.

Süsiniku ja räni kõrgeimate hapnikuühendite üldvalemiks on RO_2, näiteks CO_2 ja SiO_2. Need oksüüdid on oma iseloomult hapete (süsihape — H_2CO_3 ja ränihape — H_2SiO_3) anhüdriidid.

Mittemetallina võivad süsinik ja räni moodustada vesinikuga RH_4 tüüpi ühendeid, näiteks CH_4 ja SiH_4.

Peale selle on süsinikul ja ränil veel rida analoogilisi omadusi.

§ 2. Süsinik.

1. Süsinik — *Carboneum.*

Keemiline sümbol C (loe: tse); aatomkaal 12,011;
järjekorranumber 6.

Süsinik looduses. Süsinikku leidub looduses puhtalt ja rohkearvuliste ühendite kujul. Puhas süsinik on teemant, grafiit ja

amorfne süsi. Peale selle leidub looduses veel söega koostiselt sarnaseid aineid (näiteks tavalised kaevandatavad söed).

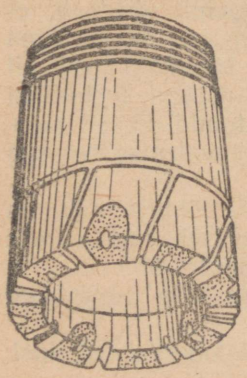
Väga suurtes kogustes leidub süsinikku paljude mineraalide koostises. Mineraalidest, mis sisaldavad süsiniku kaltsiumkarbonaadi ($CaCO_3$) kujul, võib nimetada näiteks lubjakivi, kriiti ja marmorit, kuna mineraal dolomiit sisaldab süsinikku kaltsium-magneesiumkarbonaadi kujul ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Levinumaks nendest mineraalidest on lubjakivi, mis moodustab kohati (näiteks Nõukogude Eestis) suure paksusega lademeid või muudes kohtades isegi terveid mägesid.

Looduslik vesi sisaldab alati süsihappegaasi (CO_2) ja mitmesuguseid süsihappe soolasid. Ka õhus on süsinikku süsihappegaasi kujul (keskmiselt 0,03% ruumala järgi).

Nagu öeldud, on süsinik kõikide taimede, loomade ja inimeste kehade tähtsaimaks koostisosaks; selliseid süsinikku sisaldavaid aineid nimetatakse keemias orgaanilisteks aineteks. Ning lõpuks esineb süsinik suurtes kogustes ka nafta koostises (keskmiselt 85,5%). Seega on süsinik üheks kõige levinumaks keemiliseks elemendiks maakeral, kuigi teda leidub maakoores mitte üle 0,2%. Oma arvurikaste ühendite tõttu on süsinik teiste keemiliste elementide suhtes eri olukorras.

Süsiniku allotroopia. Nagu öeldud, tuntakse süsinikku kolmes allotroopses teisendis: teemandi, grafiidi ja amorfse söe kujul.

1. T e e m a n t on värvuseta kristalliline aine, erikaaluga 3,51. Ta murrab tugevasti valguskiiri.



Joonis 1. Teemantpuur.

Teemant on kõige kõvem kõikidest praegu tuntud ainetest. Olles väga kõva, on teemant samal ajal ka väga rabe. Teemandi erandlik kõvadus võimaldab selle kasutamist klaasilõikamisel ning kõvade kivimite ja metallide ning teiste materjalide töötlemisel. Teemantpuurimisel, mida tänapäeval rakendatakse väga laialdaselt naftatootmisel, kasutatakse torupuure, mille otsa on kinnitatud rida teemante (joonis 1).

Teemantpulbrit kasutatakse vääriskivide ja ka teemandi enda lihvimiseks.

Aastal 1814 põletasid inglise teadlased Davy (loe: deivi) ja Faraday (loe: färedi) teemanti hapniku atmosfääris. Põlema süüdatud teemant põles rahuliku, eredalt valge leegiga, kusjuures ainsa põlemissaadusena tekkis süsihappegaas. Selle katsega tõestasid teadlased, et teemant koosneb ainult süsinikust.

Teemante leidub looduses võrdlemisi harva, tavaliselt väikeste kristallidena, mis asetsevad kas kivimites või uhtliivas. Kõige suurem seni leitud teemant kaalub 620 g. Nõukogude Liidus avastati hiljuti teemandi leiukohti Jakuudi ANSV-s. Veel harvem leidub looduses puhtaid ja värvuseta teemante; niisuguseid

teemante hinnatakse kõrgelt. Kõige sagedamini leidub kollase, roosa ja musta värvinguga teemante. Teemantidel ilmub pärast lihvimist ja poleerimist neile iseloomulik sära. Lihvitud korrapärase kujuga teemante nimetatakse *briljantideks*. Suure valguse murdumise ja sellest tingitud «värvide mängu» tõttu hinnatakse briljante väga ehteasjadena. Teemantide kaalu avaldatakse nn. *karaatides*. Üks karaat on ligikaudu 0,2 g.

2. *Grafiit* on tumehall, nõrga metalliläikega kristalliline aine. Tema erikaal on 2,17 kuni 2,3. Õhu käes ei sütti grafiit isegi väga tugeval kuumutamisel, kuid hapnikus põleb ta süsihappegaasiks. Vastandina teemandile on grafiit väga pehme ja katsudes rasvane. Ta lõhestub kergesti väga õhukesteks libledeks. Kui tõmmata grafiiditükiga üle paberi, siis jätab ta tumeda jälje. Sellele põhineb grafiidi kasutamine pliiatsite valmistamisel, sest pliiatsi südamikud valmistatakse grafiidi ja savi segust, mille savisisalduse vähenemisega suureneb pliiatsi pehmus. Grafiidi pulbrit tarvitatakse määrdeõlide asemel kõrgeil temperatuuridel töötavate masinaosade määrimiseks. Väga hea määrdeaine on õlis hõõrutud grafiit.

Grafiidi ja savi segust valmistatakse ka tulekindlaid tiigleid, mida kasutatakse metallide sulatamisel. Grafiit juhib hästi elektrit. Sellel omadusel põhineb grafiidi kasutamine elektrotehnikas elektroodide, liugkontaktide jm. valmistamisel.

Nõukogude Liidus leidub kvaliteetse grafiidi suuri lademeid Siberis, Ukrainas ja mujal. Käesoleval ajal valmistatakse söest või koksist kunstlikku grafiiti, mis kvaliteedilt ületab isegi looduslikku grafiiti.

Järsk erinevus teemandi ja grafiidi omadustes on seletatav nende sisemise ehituse erinevusega. Röntgenikiirte abil on õnnestunud kindlaks teha süsiniku-aatomite paigutus teemandi ja grafiidi kristallides. Selgus, et teemandi kristallides asetsevad kõik süsiniku-aatomid võrdsel kaugusel üksteisest. Seetõttu on ka kõik aatomite vahelised seosed teemandikristallides ühesuguse tugevusega (joonis 2).

Hoopis teisekujuline ehitus on grafiidi kristallidel. Viimases asetsevad süsiniku-aatomid korrapärase kuusnurga tippudes. Mainitud kuusnurgad paiknevad paralleelsetes kihtides (joonis 3). Ühtlasi on selgunud, et kaugus naabruses olevate kihtide vahel on suurem kui kuusnurgas asetsevate süsiniku-aatomite vahel. Seetõttu on aatomitevahelised seosed kuusnurgas asetsevatel süsiniku-aatomitel tugevamad kui aatomite kihtidevahelised seosed. Kihtidevahelise nõrga seosega ongi seletatav, mispärast grafiit lõheneb kergesti õhukesteks libledeks.

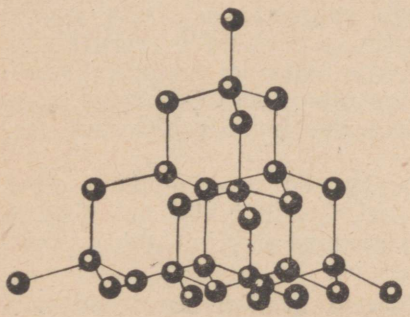
3. *Süsi*. Söeks nimetatakse mitmesuguseid süsinikurikkaid tahkeid aineid, mida leidub vabalt looduses (näiteks kivisüsi) või saadakse kunstlikult orgaaniliste ainete söestamisel (näiteks puusüsi).

Süsi on musta värvusega amorfne aine, mis koosneb peamiselt süsinikust. Puhast sütt saadakse mitmesuguste süsinikku sisalda-

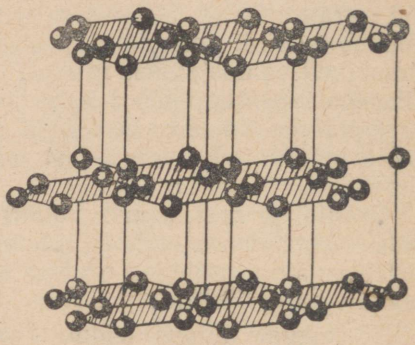
vate ainete (orgaaniliste ainete) kuumutamisel õhu juurdepääsuta või mittetäielikul põlemisel.

Orgaaniliste ainete kuumutamisel õhu juurdepääsuta (mida nimetatakse kuivdestillatsiooniks) lagunevad nad terveks reaks süsinikuühenditeks, mis eralduvad aurude ja gaaside kujul, kuna suurem osa aines sisalduvast süsinikust jääb järele söena.

Sõltuvalt kasutatud lähteainest, tuntakse paljusid söeliike, näiteks puusütt, koksi, kondisütt, tahma jt. Kõikides söeliikides sisaldub suuremal või vähemal määral mitmesuguseid anorgaanilisi aineid, mis jäävad söe põlemisel tuhana järele.



Joonis 2. Süsiniku-aatomite paigutus teemandi kristallis.



Joonis 3. Süsiniku-aatomite paigutus grafiidi kristallis.

Kõige puhtam süsi on tahm ehk nõgi, mis eraldub tõrva, nafta ja teiste süsinikurikaste ainete mittetäielikul põlemisel. Tahma kasutatakse musta värvi ja tuši valmistamisel, kummi täiteainena jne.

Süsi on väga raskesti sulav aine, selle sulamistemperatuur on ligi 3500°. Sulanud süsi muutub jahtumisel grafiidiks. Süsi ei lahustu tavalistes lahustites, lahustub aga paljudes sulametallides, näiteks rauas ja niklis.

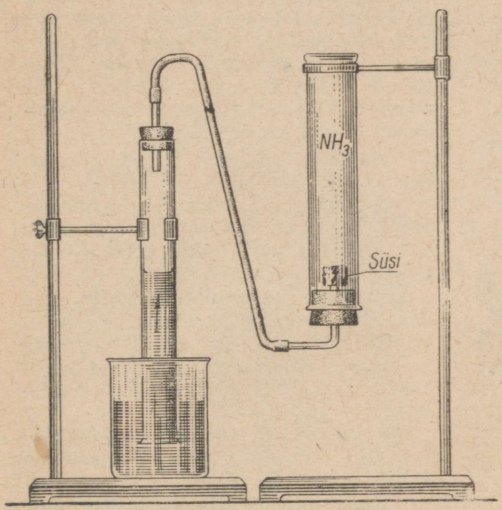
P u u s ü s i. Puusütt saadakse puidu kuivdestillatsioonil. Vanemal ja lihtsamal puusöe valmistamise viisil — miilimisel — laotakse halud suurde kuhikusse, mis kaetakse mätastega. Õhu juurdevooluks jäetakse miilisse väiksemad avad. Miilimisel põleb osa puidust ära, kuid suurem osa muutub puusöeks. Tänapäeval söestatakse puitu suurtes raudretortides, mis võimaldavad kuivdestillatsioonil tekkivaid väärtuslikke produkte — puupiiritust, äädikhapet ja teisi kinni püüda.

Kuivdestillatsioonil saadud puusüsi säilitab puidu poorse struktuuri. Vette visatud puusöetükk ujub veepinnal, sest poorides olev õhk hoiab teda ülal. Kuid sama süsi pulbristatuna vajub kohe vee alla.

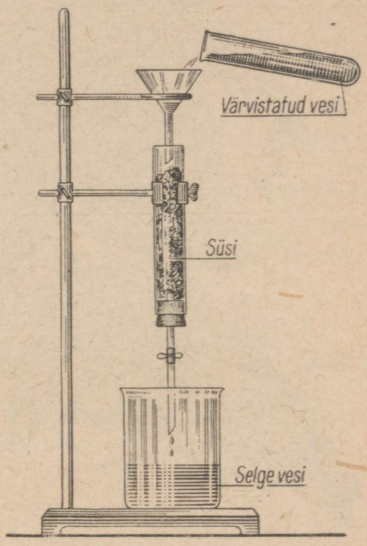
Adsorptsioon. Puusöe tähtsaimaks omaduseks on tema võime

koondada ehk adsorbeerida enda pinnale gaase, aure ja paljusid lahustunud aineid. Selleks, et jälgida gaasi adsorbeerimist söe poolt, korraldame järgmise katse.

Täidame klaassilindri gaasilise ammoniaagiga ning suleme selle korgi abil, mida läbib gaasijuhtetoru. Enne silindri sulgemist asetame korgile paberist torbiku, millesse on paigutatud söepulbrit. Gaasijuhtetoru ühendame kummivooliku abil klaastoruga, mis on asetatud värvistatud vette (joonis 4). Teatava aja möödumisel täheldame värvistatud vee samba tõusu torus.



Joonis 4. Ammoniaagi adsorbeerimine söe poolt.



Joonis 5. Lahuse valastumine söe toimel.

Söe adsorbeerivat toimet lahusesse selgitab järgmine katse.

Võtame mingisuguse värvistatud lahuse (lakmuse-, indigo- või mõne teise aine lahuse) ja filtreerime seda läbi söekihi (katse korraldamine selgub joonisest 5). Samasugust värvistatud lahuse valastumist võime täheldada ka nimetatud lahuse loksutamisel või soojendamisel peenestatud söega.

Söe omadust hoida enda pinnaga kinni gaase ja vedelikes lahustunud aineid, nimetatakse **adsorbeerimisvõimeks**, nähtust ennast aga **adsorptsiooniks** (ladinakeelsest sõnast *adsorbere* — kinni hoidma, ligi tõmbama).

Ainet, mis on võimeline enda pinnale koondama teist ainet, nimetatakse a d s o r b e n d i k s.

Puusöe adsorbeerimisvõime avastas aastal 1785 vene akadeemik T. Lowitz, kes esimesena kasutas adsorbendina praktikas puusütt.

AKADEEMIK LOWITZ.

Tobias Lowitz (1757—1804) oli kuulsa vene teadlase M. V. Lomonossovi järglaseks Vene Teaduste Akadeemias.

Lõpetanud aastal 1783 ülikooli, asus Lowitz Peterburis tööle õukonna apteeki. Selle apteegi laboratooriumis avastas Lowitz puusõe adsorbeeriva toime vees lahustunud aineisse. See avastus andis temale aukoha keemia ajaloos.



T. Lowitz (1757—1804).

Lowitz uuris söe mitmekesist kasutamist adsorbendina, eriti söe toimet püretatud vedelikesse. Ta avastas, et süsi puhastab mustusest igasuguseid soolalahuseid, valastab värvainete lahuseid ning selgestab mee, siirupi ja mahlade värvust.

Lowitzi avastustel on ka tänapäeval määratu suur tähtsus. Söe adsorbeerivat toimet kasutatakse laialdaselt tööstuses ja riigikaitses.

Aastal 1793 valiti Lowitz akadeemikuks.

Akadeemik Lowitz uuris põhjalikult ka ainete kristalliseerumist. Ta avastas lahuste üleküllastumise ja allajahtumise nähtusi ning kristallide kasvatamise menetluse. Lowitz esines ettepanekuga kasutada korduvat kristallisatsiooni ainete täielikuks puhastamiseks lisanditest. Tänapäeval kasutatakse seda menetlust laialdaselt.

Lowitz esitas esimesena külmutussegude retsepte, mis põhiliselt on säilinud tänapäevani.

Kasutades kristallisatsiooninähtuste uurimisel mikroskoopi, avastas Lowitz aastal 1798 soolade mikroskoopilise kiiranalüüsi soolakristallide kuju põhjal. Sellega rajas ta mikroskoopilise analüüsi, mida hakati kasutama tööstuses alles 100 aastat pärast Lowitzit.

Lowitzi eespool mainitud uurimused ununesid hiljem ja omistati teistele teadlastele.

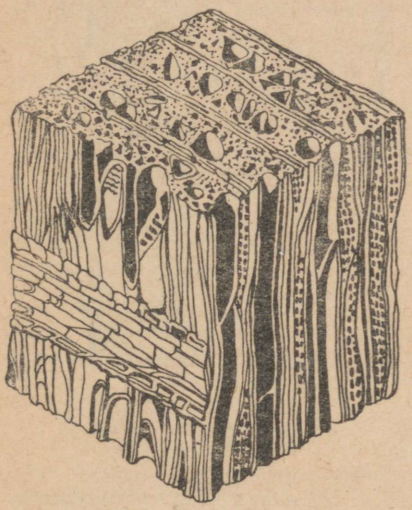
Lowitzi tööd panid aluse paljudele füüsikalise keemia osadele, kusjuures mõningad nendest, sarnaselt Lomonossovi töödega, ennetasid tunduvalt tolleaegse teaduse ja olid kaasaegseile arusaamatud.

Adsorbeerimisvõime on omane kõikidele tahketele kehadele ning sõltub tunduval määral adsorbendi välispinna suurusest: peenete pulbrite adsorbeerimisvõime on suurem kui sama aine suurtel kompaktsetel tükkidel. Eriti suur on söe adsorbeerimisvõime, kuna puusüsi puidu poorse struktuuri säilimise tõttu omab väga suurt välispinda.

Puitu läbib tavaliselt suur hulk mikroskoopilisi torukesi ja kanaleid. Need torukesed ja kanalid säilivad söestruktuuris, olles seega söe poorsuse ja suure välispinna põhjustajateks, mistõttu süsi paljusid aineid hästi adsorbeerib (joonis 6).

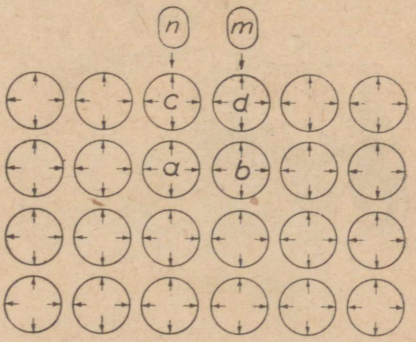
Adsorptsiooni olemus seisab selles, et adsorbendi, näiteks söe, välispinnale tõmbuvad ligi ja kogunevad adsorbeeritava aine molekulid, moodustades sellel väga õhukese välise kirme — ühe molekuli paksusega.

Adsorptsiooni võib seletada järgmiselt:
Kõik ained koosnevad osakestest — molekulidest, millede vahel mõjuvad külgetõmbejõud, mistõttu keha säilitab oma kuju ja ruumala. Leppeliselt kujutame neid molekule edasises kerakestena (joonis 7). Tahke aine sisemuses olevate molekulide, näiteks kerakeste *a* ja *b* külgetõmbejõud on tasakaalustatud neid ümbritsevate naabermolekulide külgetõmbejõududega. Tahke keha välispinnal olevail molekulidel, näiteks kerakestel *c* ja *d*, on külgetõmbejõud ainult osaliselt tasakaalustatud. Tasakaalustamata külgetõmbejõududega tahke keha pindmised molekulid, näiteks kerakesed *c* ja *d*, võivad külge tõmmata ja kinni hoida nendega kokkupuutuvaid gaasimolekule, näiteks *n* ja *m*.



Joonis 6. Puidu struktuur (suurendatult).

Söe adsorbeerimisvõime suurendamiseks tuleb vabastada tema välispind sellesse jäänud kuivdestillatsiooni jääkidest, nagu tõrvast ja teistest ainetest.



Joonis 7. Adsorptsiooni skemaatiline kujutamine.

Kuivdestillatsiooni jääkide kõrvaldamiseks tuleb puidusütt täiendavalt ülekuumendatud veeauru voolus kuumutada. Sel viisil veeauruga töödeldud söel suureneb poorsus ja seoses sellega ka adsorbeerimisvõime. Sellist sütt nimetatakse aktiveeritud söeks.

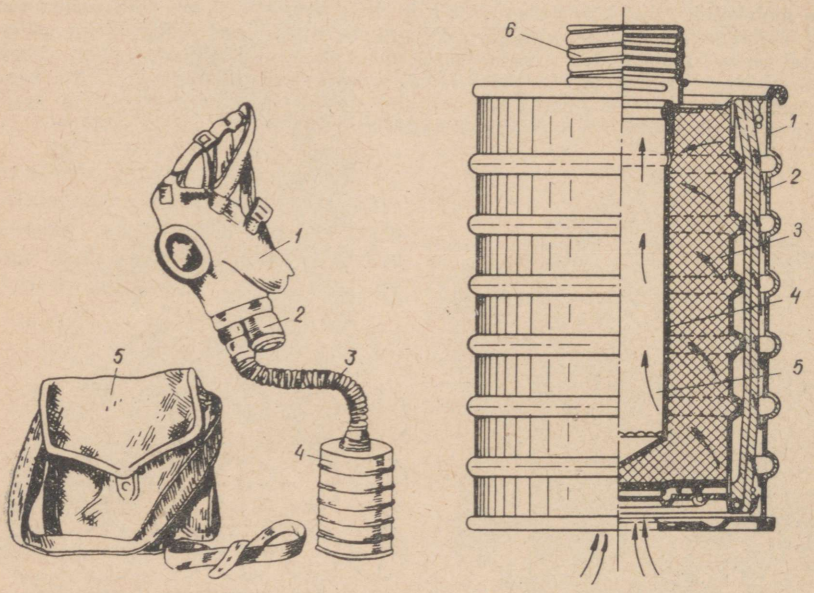
Aktiveeritud söe adsorbeerimisvõime on eriti suur. Näiteks adsorbeerib 1 cm^3 aktiveeritud sütt harilikes tingimustes ligikaudu 1500 ml kloori, kuna tavaline süsi adsorbeerib parimal juhul kuni 235 ml kloori. See on seletatav aktiveeritud söe suure välispinnaga. Nii näiteks on 1 g aktiveeritud söe üldpindala 300—1000 m^2.

Aktiveeritud sütt kasutatakse tööstuses laialdaselt. Filtreerimisega läbi aktiveeritud söe kihi puhastatakse suhkrutööstuses suhkrulahus sellele kollast värvust andvatest ainetest.

Aktiveeritud söe abil adsorbeeritakse õhu ja gaaside segudest lenduvate vedelike aurusid, näiteks bensiini looduslikest gaasidest, mida naftarajoonides eraldub suurtes kogustes.

Peale selle kasutatakse aktiveeritud sütt joogivee, õlide, rasvade, toorpiirituse ja teiste ainete puhastamiseks ning katalüsaatorina mitmeis tööstustes.

Aktiveeritud sütt kasutatakse ka arstiteaduses mürgituste, näiteks kala- ja vorstimürgituste puhul ravimina.



a *b*

Joonis 8. Gaasitorbik:

a — gaasitorbik: 1 — näokate, 2 — ventiilikarp, 3 — voltvoolik, 4 — kurn, 5 — kandepaun;
b — gaasitorbiku kurn: 1 — kurna kest, 2 — suitsufilter, 3 — aktiveeritud söega võrksilinder, 4 — sisemine (väike) võrksilinder, 5 — tolmufilter, 6 — kurnakael.

Aktiveeritud söel on eriti suur tähtsus gaasikaitses. Teda kasutatakse mürkainete adsorbendina g a a s i t o r b i k u s. Esimene gaasitorbik leiutati aastal 1915 vene teadlase, akadeemik N. D. Zelinski poolt. Ühtlasi avastas akadeemik Zelinski parima meetodi aktiveeritud söe valmistamiseks. See menetlus seisab selles, et tavalist kasesütt kuumutatakse ülekuumendatud veeauru voolus.

Aktiveeritud süsi adsorbeerib enamikku mürgiseid gaase ja aure, erandiks on süsinikoksüüd (ehk vingugaas, CO). Peale selle ei adsorbeeri ta pihustatud mürgiseid vedelikke ja tolmutaolisi mürkaineid.

Zelinski leiutatud gaasitorbik päästis Esimese maailmasõja ajal sadu tuhandeid sõdureid piinarikkast ja koledast surmast.

Tänapäeva gaasitorbikud kaitsevad silmi ja hingamisteid mürgiste ja sööbivate aurude ja gaaside ning mürksuitsude ja radioaktiivse tolmu eest.

Gaasitorbik (joonis 8,a) koosneb kummist näokattest ja metallkarbist — gaasikurnast ehk respiraatorist. Gaasikurn (joonis 8,b) sisaldab aktiveeritud sütt, keemilist adsorbenti ning tolmu- ja suitsufiltri. Sõjalisèks otstarbeks kasutatava mürkaine peamine kogus adsorbeeritakse aktiveeritud söe poolt. Viimase poolt nõrgalt adsorbeeritavad mürkained lagunevad keemilises adsorbendis. Tahked tolmutaolised mürkained ja radioaktiivne tolm peetakse kinni erilisest kartongist valmistatud suitsufiltris ja paberist tolmufiltris.

Tööstuses ja põllumajanduses kasutatakse erilise ehitusega gaasikurnasid juhtudel, kus õhku satuvad mürgised aurud, gaasid või tolmutaolised ained (näiteks värvide lahustid, põllumajanduslike kahjurite tõrjevahendid jm.).

AKADEEMIK ZELINSKI.

Nikolai Dmitrijevitš Zelinski sündis aastal 1861 Ukrainas. Aastal 1884 lõpetas ta Odessa ülikooli.

Aastal 1893 kutsuti Zelinski Moskva ülikooli professoriks. Algas tema intensiivne ja mitmekülgne teaduslik ja pedagoogiline tegevus. Moskva ülikooli juures jätkus Zelinski tegevus kuni aastani 1911, mil reaktsioonilise haridusministri korraldusel vallandati Moskva ülikooli juhatus ebalojaalsuse pärast. Protesti märgina erustusid parimad ja eesrindlikumad professorid ja õppejõud. Nende hulgas oli ka Zelinski.

Siirdunud Peterburi, jätkas Zelinski pedagoogilist ja teaduslikku tööd polütehnilise instituudi juures. Esimese maailmasõja algul tegeles Zelinski ennastsalgavalt gaasitorbiku valmistamisega. Aastal 1915 teatas Zelinski puusõest kui heast kaitsevahendist keemilise relva vastu.

Zelinski menetlusel valmistatud aktiveeritud süsi leidis suurepärase adsorbendi ja katalüsaatorina laialdast kasutamist ka tööstuses.

Pärast Suurt Oktoobrirevolutsiooni siirdus Zelinski jälle Moskvasse. Algas vilgas tegevus keemia alal. Valitsuse poolt toetatuna valmisid tema suurimad tööd. Zelinski avaldatud tööde arv ületab 500.

Kodusõja ja majandusliku laose ajajärgul valmistas ta esimesena sünteetilist bensiini.



N. D. Zelinski (1861—1953).

Töötades naftakeemia alal, tegi Zelinski suuri avastusi kõrgekvaliteediliste õlide valmistamise alal. Tema juhtimisel toimusid edukad uurimised valkude alal.

Aastal 1929 valiti Zelinski NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliikmeks. Nõukogude valitsus hindas akadeemik Zelinski teeneid kõrgelt, andes talle sotsialistliku töö kangelase nimetuse ja autasustades teda nelja Lenini ordeniga ning kahe Tööpunalipu ordeniga.

N. D. Zelinski suri aastal 1953.

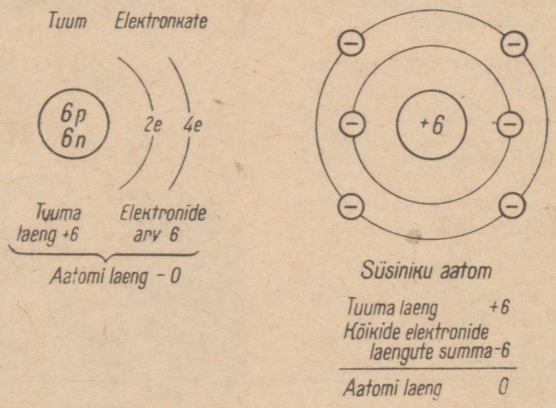
Kordamisküsimusi.

1. Jutustada süsiniku levikust looduses.
2. Loetleda a) teemandi, b) grafiidi omadusi ja kasutamise kohti.
3. Kuidas on võimalik tõestada, et teemant, grafiit ja amorfne süsi koosnevad ühe ja sama keemilise elemendi, süsiniku aatomitest?
4. Võrrelda omavahel teemanti, grafiiti ja amorfset sütt. Milles sarnanevad ja milles erinevad üksteisest need süsiniku allotroopsed teisendid?
5. Kuidas saadakse amorfset sütt ning missugused on selle omadused?
6. Mida nimetatakse a) adsorptsiooniks, b) adsorbendiks? Kirjeldada adsorbentide tehnilist tööstuslikku kasutamist.
7. Kuidas saadakse aktiveeritud sütt ning mispärast nimetatakse teda nõnda?
8. Kirjeldada gaasitorbiku ehitust.

2. Süsiniku keemilised omadused.

Süsinik on mittemetalliline keemiline element. Ta asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi IV rühma pea-allrühmas ja teises perioodis.

Süsiniku täisarvuni ümardatud aatomkaal on 12 h.-ü. ja tema järjekorranumber 6. Sellest lähtudes võib süsiniku-aatomi ehitust



Joonis 9. Süsiniku-aatomi ehituse skeem.

kujutada järgmiselt: aatomi tuum koosneb 6-st prootonist ja 6-st neutronist; tema elektronkate koosneb kahest kestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, kuna välisel elektronkestal on neli valents-elektroni (joonis 9).

Harilikul temperatuuril ei lahustu vaba süsinik (teemant, grafiit ja amorfne süsi) üheski lahustis ega reageeri ühegi teise ainega. Kõrgel temperatuuril aga ühineb süsinik mitmete metallide ja mittemetallidega. See on seletatav süsiniku-aatomite inertsusega, sest süsiniku aatomitevaheline seos teemandi-, grafiidi- ja söekristallides on madalatel temperatuuridel väga püsiv. Kõrgeil temperatuuridel, eriti elektrikaarleegi temperatuuril, seevastu suureneb süsiniku-aatomite keemiline aktiivsus seetõttu, et nõrgeneb seos üksikute süsiniku-aatomite vahel.

Söe põlemisel õhus või puhtas hapnikus tekib reaktsiooni tingimustele vastavalt kas süsihappegaas (CO_2) või süsinikoksüüd (CO).

Söe põlemisel, s. t. süsiniku ühinemisel hapnikuga, eraldub rohkesti soojust. Katsetega on kindlaks tehtud, et ühe gramm-aatomi süsiniku (12 g) täielikul põlemisel eraldub 95 400 cal soojust:

$$C + O_2 = CO_2 + 95\,400 \text{ cal}$$

Hapniku vajakul tekib süsiniku mittetäielikul põlemisel süsinikoksüüd ehk vingugaas (CO):

$$2C + O_2 = 2CO + 59\,400 \text{ cal}$$

Vesiniku üle hõõguva söe juhtimisel tekib katalüsaatori juuresolekul gaasiline aine, metaan (CH_4):

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Vesinikuga annab süsinik veel rea teisi ühendeid, milledest nimetame näiteks etüleeni (C_2H_4) ja atsetüleeni (C_2H_2). Süsiniku ja vesiniku ühendeid nimetatakse keemias süsivesinikeks. Neid ühendeid käsitleme edaspidi.

Väävliaurude üle hõõguva söe juhtimisel tekib väävelsüsinik (CS_2):

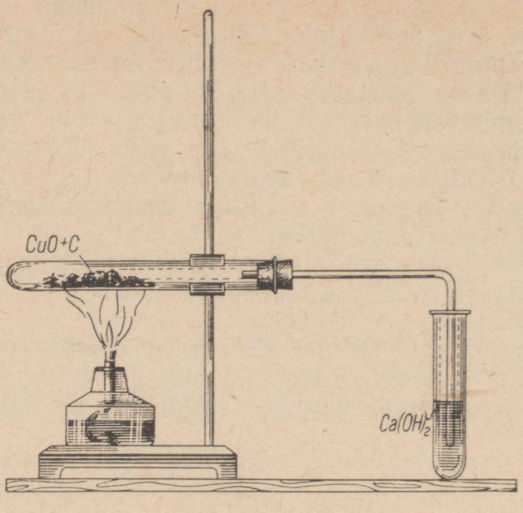
$$C + 2S = CS_2$$

Väävelsüsinik on värvuseta, ebameeldiva lõhnaga vedelik. Väävelsüsinik on mürgine ja väga tuleohtlik. Väävelsüsinikku kasutatakse paljudes tööstustes lahustina ning põllumajanduses kahjurite hävitamiseks aitades ja ladudes (teda tarvitatakse ka muttide surmamiseks nende käikudes).

Kuna süsinik kõrgel temperatuuril ühineb kergesti hapnikuga, siis on ta võimeline ühinema ka paljude metallide oksüüdides sisalduva hapnikuga, mistõttu ta osutub heaks redutseerijaks. Näiteks vask(II)oksüüdi (CuO) ja söe segu kuumutamisel tekib metalliline vask ja eraldub süsinikoksüüd (joonis 10):

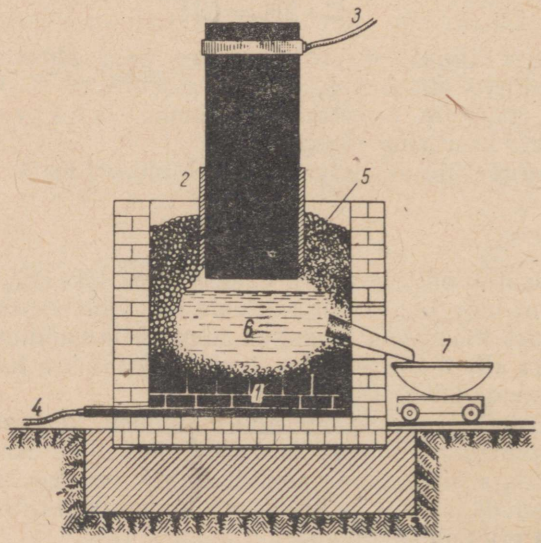
$$CuO + C = Cu + CO\uparrow$$

Süsiniku redutseerivaid omadusi kasutatakse tööstuses laialdaselt metallide saamisel maakidest.



Joonis 10. Vase redutseerimine vask(II)oksüüdist söe toimel.

Väga kõrgetel temperatuuridel ühineb süsinik metallidega, moodustades seejuures ühendeid, mida nimetatakse karbiididekss. Näiteks kaltsiumi süsinikuga ühinemisel tekib kaltsiumkar-



Joonis 11. Skemaatiline kujutus elektriahjust, mida kasutatakse kaltsiumkarbiidi saamiseks:
1 — söeplaatidest ahju põhi; 2 — ülemine elektrood; 3 ja 4 — elektrivoolu juhtmed; 5 — kaltsiumoksüüdi ja koksi segu; 6 — sulanud kaltsiumkarbiid; 7 — vorm.

biid (CaC_2). Kaltsiumkarbiidi saadakse tööstuses koksi ja kaltsiumoksüüdi segu kuumutamisel elektriahjus (joonis 11) kõrgel temperatuuril (3000°):

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Kaltsiumkarbiidi kasutatakse põleva gaasi, atsetüleeni (C_2H_2) saamiseks, mida tarvitatakse metallide keevitamisel ja lõikamisel hapniku-atsetüleenileegiga ning samuti paljude orgaaniliste ainete sünteesimisel.

Kordamisküsimusi.

1. Jutustada süsiniku asetusest keemiliste elementide perioodilises süsteemis ning süsiniku-aatomi ehitusest.
2. Nimetada süsiniku keemilisi omadusi, milledest on tingitud tema inertsus.
3. Missugune tähtsus on süsiniku ja hapniku ühinemisreaktsioonil ning kus kasutatakse seda?
4. Kuidas saadakse kaltsiumkarbiidi ning milleks kasutatakse seda?
5. Kui palju soojust eraldub 1,2 kg sõe täielikul põlemisel?
6. Kui palju seatina saab teoreetiliselt 1 tonni seatina(II)oksüüdi (PbO) redutseerimisel süsinikuga?

3. Süsinikoksüüd CO.

Süsinikoksüüd on värvuseta, lõhnata, õhust veidi kergem ja vees vähe lahustuv gaas. Ta on väga mürgine. Süsinikoksüüdi lõhnatus teeb selle väga ohtlikuks, sest inimene ei tunne süsinikoksüüdi olemasolu õhus. Õhk, mis sisaldab ruumala järgi 0,06% CO, on juba mürgine; 0,15% CO-sisaldus on juba eluohtlik, kuna 1% CO-sisaldusega õhk mõjub surmavalt.

Süsinikoksüüdi mürgisus seletub asjaoluga, et süsinikoksüüdi ühinemisel punaste vereliblede koostisse kuuluva hemoglobiiniga tekib püsiv ühend, mille tõttu veri kaotab kudedele hapniku edasiandmise võime. Värske õhu sissehingamisel laguneb tekkinud ühend järk-järgult ja hemoglobiin muutub jälle hapniku kandjaks. Süsinikoksüüdiga mürgitatu tuleb esimeses järjekorras kanda värske õhu kätte (kuid mitte külma kätte). Raskematel juhtudel tuleb teha kunstlikku hingamist ja anda sisse hingata hapnikku.

Süsinikoksüüd põleb sinaka leegiga, muutudes seejuures süsihappegaasiks. Süsinikoksüüdi põlemisel eraldub palju soojust, millel põhinebki tema kasutamine tööstuses küttegaasina:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136\,000 \text{ cal}$$

Kõrgel temperatuuril ühineb süsinikoksüüd väga energiliselt hapnikuga, redutseerides seejuures paljusid metalle nende oksüüdidest. Süsinikoksüüdi seda omadust kasutatakse metallurgias metallide saamiseks nende oksüüdidest, näiteks:

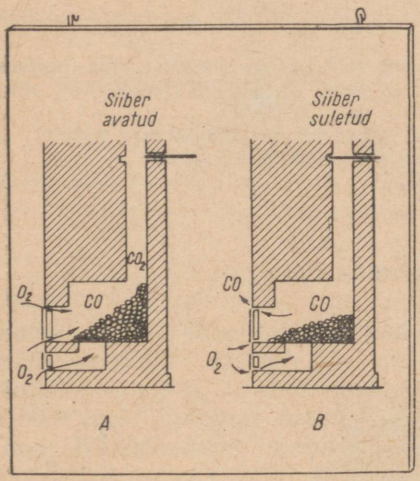
$$PbO + CO = Pb + CO_2 \uparrow$$
$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 \uparrow$$

Süsinikoksüüd ühineb teatud tingimustel kloori ja teiste keemiliste elementidega. Päikesevalgusel või aktiveeritud söe (kui katalüsaatori) juuresolekul ühineb süsinikoksüüd klooriga vahetult fosgeeniks ($COCl_2$):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Fosgeen on värvuseta, lämmatav gaas, mida kasutati Esimeses maailmasõjas keemilise relvana. Tänapäeval tarvitatakse fosgeeni sünteetiliste värvainete valmistamisel.

Süsinikoksüüd ei ühine veega ning ei reageeri aluste ega hapetega. Seega kuulub ta indiferentsete ehk ükskõiksete (soola mitte tekitavate) oksüüdide hulka.



Joonis 12. Süsinikoksüüdi ja süsihappegaasi tekkimine ahjus.

Süsinikoksüüd tekib süsinikuühendite põlemisel hapniku (või õhu) vajakul:

$$2C + O_2 = 2CO$$

või süsihappegaasi üle hõõgkuuma söe juhtimisel (temperatuuril üle 1000°):

$$CO_2 + C = 2CO$$

Kolletes, kus on rohkesti hõõguvaid süsi, tekib alati süsinikoksüüdi. Ahjusiibri enneaegsel sulgemisel levib mürgine süsinikoksüüd köetavasse ruumi (joonis 12).

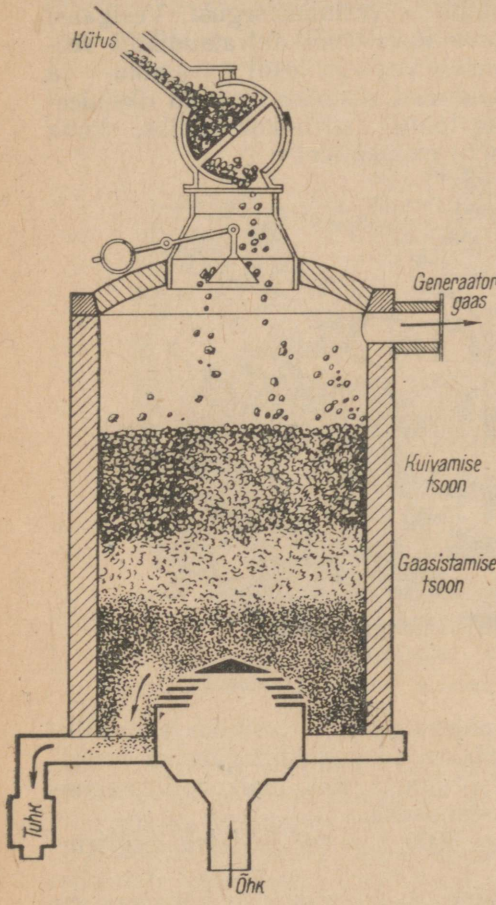
Ahjusiibrit ei tohi sulgeda, kui ahjus leidub veel rohkesti heledalt hõõguvaid süsi, vaid tuleb hoida veidi avatuna, et süsinikoksüüd saaks ära põleda ja korstna kaudu lahkuda. Ahjusiiber suletakse alles siis, kui süte kohal pole enam näha siniseid leegikesi. Pärast kütmist tuntakse mõnikord (kui ahjus olevad põlemisproduktid pääsevad ahjusuudme sulgemisest hoolimata välja) toas erilist lõhna; on tavaks sel puhul öelda, et «lõhnab vingu järele». Kuid see ütlus pole õige, sest süsinikoksüüdil ehk vingugaasil ei ole lõhna. Tuntakse vaid kütuse kuivdestillatsiooni põlemata jäänud produktide (tõrva ja teiste ainete) lõhna ning järelikult koos nendega ka süsinikoksüüdi.

4. Tahke kütuse gaasistamine.

Süsinikoksüüd kuulub paljude tööstuses kasutatavate küttegaaside koostisse. Tuntakse mitmesuguseid kunstlikke küttegaase. Neist tähtsamad on generaatorigaas ja vesigaas.

Generaatorigaas koosneb peamiselt süsinikoksüüdist ja õhulämmastikust. Selle nimi on tuletatud erilisest ahjust — generaatorist, milles seda saadakse (joonis 13).

Gaasigeneraator on tulekindla voodriga kõrge ahi. Ahju kaanel oleva kolu kaudu täidetakse gaasigeneraator kütusega (koksi, kivisöe, puidu või isegi turbaga). Alt imetakse generaatorisse kütuse gaasistamiseks vajalik õhk. Generaatori ülemises osas on toru, millest tekkinud gaas väljub. Tuhk koguneb generaatori alumisse ossa, kust seda aeg-ajalt kõrvaldatakse.



Joonis 13. Lihtsaim gaasigeneraator (lõikes).

Gaasigeneraatoris kulgevaid protsesse võib jaotada neljale generaatori tsoonile, milledeks on põlemise, redutseerumise, gaasistumise (s. t. lenduvate ainete tekkimise) ja kuivamise tsoonid. Õhk imetakse gaasigeneraatori alumisse ossa, kus kütuse põlevosad ühinevad õhuhapnikuga süsihappegaasiks ning vabaneb palju soojust. Selles tsoonis küünib temperatuur kuni 1400°-ni. Põlemise tsoonis toimuva reaktsiooni võrrand:

$$C + O_2 = CO_2$$

Süsihappegaasist ja õhulämmastikust koosnev gaasisegu läbib seejärel redutseerumise tsooni, kus ta annab osa oma soojusest ära ja paneb selles oleva kütuse hõõguma. Mainitud tsoonis redutseerub süsihappegaas hõõguvate süte toimel süsinikoksüüdiks:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Järgnevalt satub gaaside segu lagunemise tsooni, kus gaaside soojuse toimel eralduvad kütusest gaasilised ained ja tõrv.

Pealmises tsoonis teostub kütuse kuivatamine teda läbiva kuumade gaaside poolt.

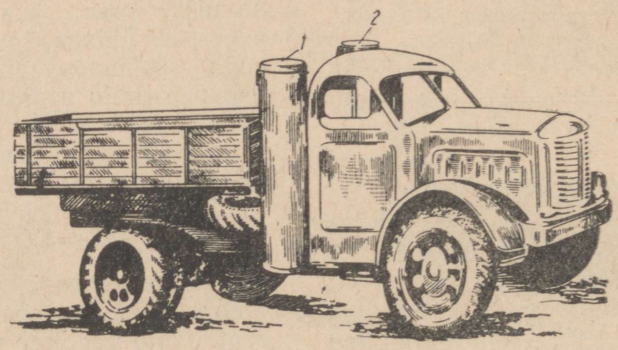
Tegelikult sisaldub generaatorigaasis peale süsinikoksüüdi ja õhulämmastiku sõltuvalt kütuse liigist veel teatud määral vesinikku, süsihappegaasi, õhuhapnikku ja tõrvaineid. Generaatorigaas puhastatakse enne tarvitamist tõrvast ja tolmust. Generaatorigaasi kasutatakse näiteks klaasi ja terase sulatamisahjude kütmiseks, s. t. peamiselt niisugustes tööstustes, kus nõutakse põlevgaasilt erilist puhtust ja kus on tarvilik ühtlane kõrge temperatuur. Õhuga sega-

tult põleb generaatorigaas auto- ja traktorimootorites, asendades seega kallist bensiini. Autod ja traktorid saavad sel puhul generaatorigaasi nendele monteeritud generaatoritest (joonis 14).

Generaatorigaasi kütteväärtus on 800—1100 kcal/m³.

Vesigaas koosneb süsinikoksüüdi ja vesiniku segust. Vesigaasi saamiseks puhutakse läbi hõõguva koksi- või antratsiidikihi veeauru. Kõrgel temperatuuril laguneb vee molekul vesiniku- ja hapniku-aatomiteks. Kütuses sisalduvad süsiniku-aatomid oksüdeeruvad seejuures hapniku-aatomite toimel süsinikoksüüdiks, kuna vesiniku-aatomid ühinevad vesiniku molekulideks:

$$H_2O+C=CO+H_2$$



Joonis 14. Gaasigeneraatoriga veoauto:
1 — generaator; 2 — gaasipuhasti.

Seega koosneb vesigaas kahe põleva gaasi — vesiniku ja süsinikoksüüdi segust. Vesigaasi kasutatakse edukalt küttegaasina metallurgias ja klaasitööstuses ning toorainena metüülalkoholi, ammoniaagi ja lämmastikhappe valmistamiseks.

Vesigaasi kütteväärtus on ligi 3000 kcal/m³ ja tema leegitemperatuur ligi 1800°.

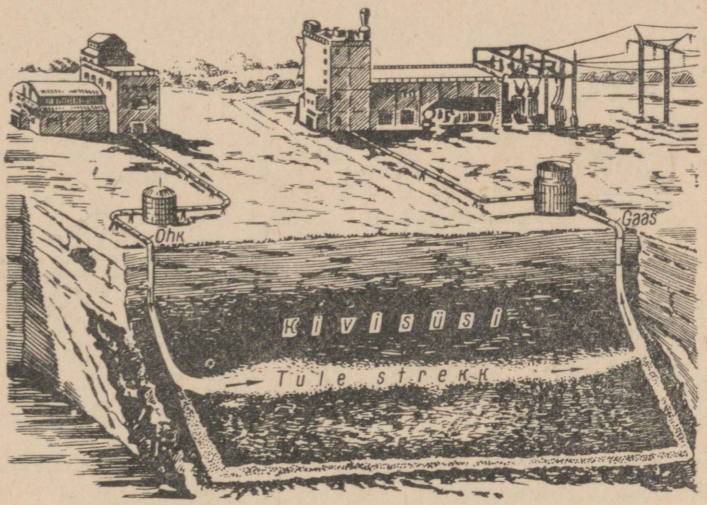
Kivisöe maa-alune gaasistamine. Kuna gaasilise kütusega on võimalik saavutada kõrge temperatuuriga puhast leeki ning tal puudub tuhk, siis on tahke kütuse gaasistamisel määratu suur tähtsus kaasaegses tööstuses. Gaasilise kütuse saamise üheks uuemaks menetluseks on kivisöe maa-alune gaasistamine.

Esimesena väljendas selle mõtte vene suur keemik D. I. Mendelejev aastal 1888. Ta kirjutas: «Arvatavasti tuleb ajastu, kus kivisütt enam ei kaevandata, vaid seda osatakse gaasistada maapõues ja saadud põlevaid gaase juhitakse torustike kaudu suurtele kaugustele».

Kivisöe maa-alusele gaasistamise probleemile osutas V. I. Lenin eriti suurt tähtsust ning see lahendati ja teostati Nõukogude Liidus.

Kivisöe maa-aluse gaasistamise põhimõte on väga lihtne. Kivi-

söekihini kaevatakse kaks šahti, mis maa all ühendatakse horisontaalse käiguga. Kivisöekiht süüdatakse. Ühe šahti kaudu juhitakse juurde õhku (või hapnikuga rikastatud õhku), kuna teist šahti mööda tõuseb tekkinud gaas maapinnale. Nii luuakse maa all nagu mingi suur gaasigeneraator, milles kivisüsi muudetakse mittetäieliku põlemise teel põlevaks gaasiks (joonis 15). Kivisöe sellise kasutamise paremus seisab selles, et väheneb või kaob täiesti raske kaevuritöö, võimaldub ära kasutada õhukesi kivisöekihte, transport



Joonis 15. Kivisöe maa-aluse gaasistamise skeem.

vabaneb kivisöe vedudest (sest gaas juhitakse edasi mööda torustikke), peale selle on niisugune gaas väga odav ja käepärane mitmesuguseks kasutamiseks.

Esimene tööstuslik seade kivisöe maa-aluseks gaasistamiseks rakendati tööle aastal 1937 Donbassis.

Kordamisküsimusi.

1. Missugustel tingimustel tekib süsinikoksüüd?
2. Nimetada süsinikoksüüdi omadusi.
3. Mispärast on süsinikoksüüd redutseerija?
4. Mispärast põleb süsinikoksüüd, süsinikdioksüüd aga mitte?
5. Mida nimetatakse generaatorigaasiks? Kuidas saadakse generaatorigaasi ja milleks seda kasutatakse?
6. Missugust gaasi nimetatakse vesigaasiks? Kuidas saadakse vesigaasi?
7. Kuidas teostub kivisöe maa-alune gaasistamine?

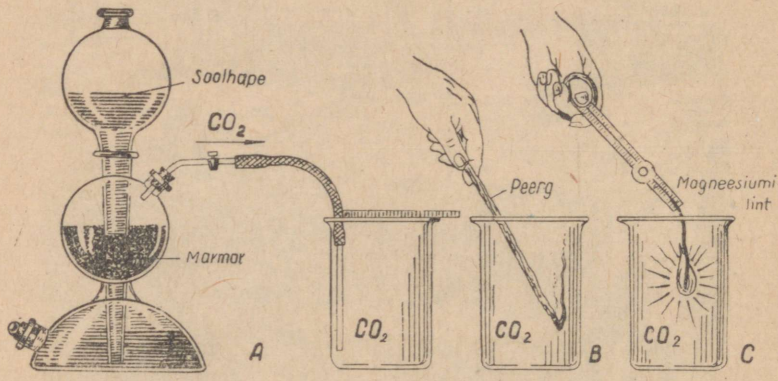
5. Süsihappegaas ehk süsinikdioksüüd.

Süsihappegaas looduses. Süsihappegaas tekib looduses hingamise, põlemise, kõdunemise ja paljude teiste protsesside puhul. Mõnedes kohtades eraldub seda maa seest. Samuti leidub süsihappegaasi ka mineraalallikate vetes.

Õhk sisaldab mahuliselt ligikaudu 0,03% süsihappegaasi.

Süsihappegaasi saamine. Laboratooriumis saadakse süsihappegaasi soolhappe toimel kaltsiumkarbonaadisse (joonis 16,*A*):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$$



Joonis 16. Süsihappegaasi saamine ja tema omaduste demonstreerimine:
A — süsihappegaasi kogumine; B — põlev peerg kustub süsihappegaasis; C — põlema süüdatud magneesiumilint jätkab põlemist süsihappegaasis.

Kuna süsihape on ebapüsiv ühend, siis laguneb see kohe süsihappegaasiks ja veeks:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

Seepärast tuleks reaktsioonivõrrand kirjutada järgmiselt:

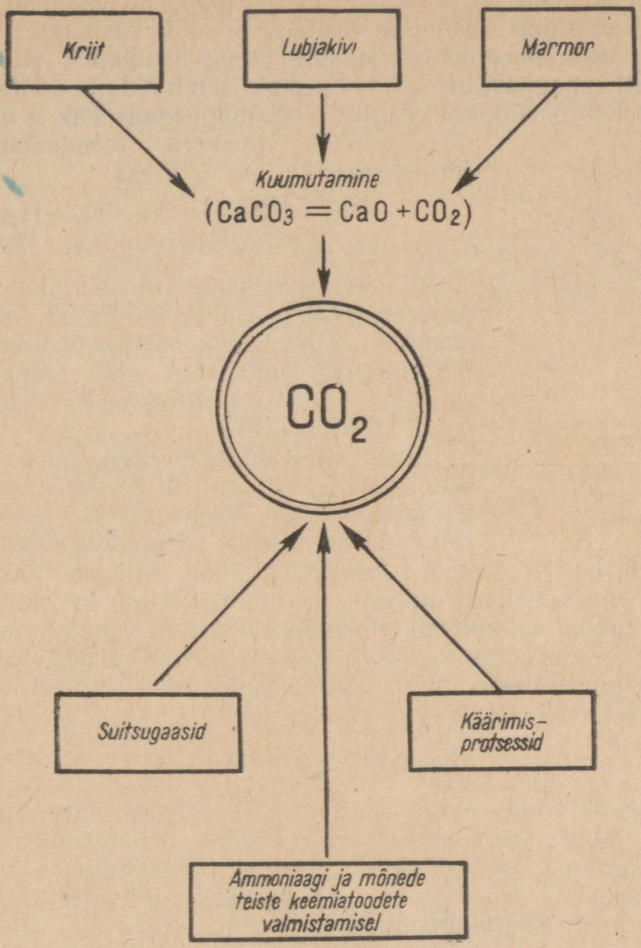
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Tööstuses saadakse süsihappegaasi kõrvalainena süsihappe soolade kuumutamisel, peamiselt lubja tootmisel lubjakivist ($CaCO_3$):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Süsihappegaasi saadakse kõrvalainena orgaaniliste ainete käärimisel eralduvatest gaasidest (piiritusetööstuses, õlletööstuses, pärmitööstuses jm.). Peale selle on võimalik süsihappegaasi saada ka kütuse põlemisel tekkivast suitsugaasist ning kõrvaltootena ammoniaagi ja teiste keemiliste toodete valmistamisel (joonis 17).

Süsihappegaasi omadused ja kasutamine. Süsihappegaas on värvuseta ja õhust $1^1/_2$ korda raskem gaas, mistõttu on seda või-



Joonis 17. Süsihappegaasi saamine tööstuses.

malik nagu vett ühest anumast teise ümber valada (joonis 18). Võrreldes teiste gaasidega (hapnik, lämmastik, vesinik), lahustub süsihappegaas vees võrdlemisi hästi. Ühes ruumalas vees lahustub temperatuuril 0° 1,7 ruumala süsihappegaasi. Tema lahustuvus vees väheneb temperatuuri tõusuga, näiteks ühes ruumalas vees lahustub temperatuuril 15° ainult 1 ruumala süsihappegaasi.

Süsihappegaasi vesilahusel on veidi hapukas maitse ning lakmusega on võimalik kindlaks teha selle happelist reaktsiooni. Seega sisaldub lahuses süsihapet (H_2CO_3), mis tekib osa süsihappegaasi ühinemisel veega:

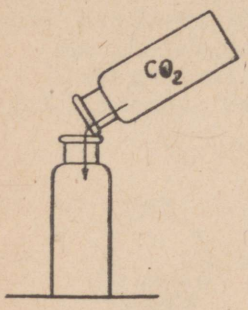
$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

See reaktsioon on pöörduv, sest süsihape on ebapüsiv ühend. Seepärast sisaldub süsihappe vesilahuses alati süsihappegaasi.

Kuna süsihappegaas moodustab veega süsihapet, siis nimetatakse süsihappegaasi ka **süsihappe anhüdriidiks**.

Happelise oksüüdina reageerib süsihappegaas ehk **süsinikdioksüüd** alustega, moodustades seejuures soola ja vee; näiteks:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$



Joonis 18. Süsihappegaasi ümbervalamine.

Viimast reaktsiooni oleme juba varemalt kasutanud ühes või teises gaasis süsinikdioksüüdi avastamiseks, sest süsinikdioksüüdi läbi lubjavee juhtimisel tekib hägu, mis on tingitud vees lahustumata kaltsiumkarbonaadi tekkimisest.

Süsinikdioksüüd on väga püsiv ühend, selle molekul ei anna nii kergesti oma hapniku-aatomeid ära. Seepärast ei põle tavaliselt põlevad ained süsinikdioksüüdis edasi (joonis 16, *B*). Kuid mõned metallid, näiteks leelismetallid ja magneesium, on võimelised ühinema süsinikdioksüüdi molekulis sisalduvate hapniku-aatomitega. Põlema süüdatud magneesiumlint jätkab põlemist süsinikdioksüüdis viimase molekulis sisalduva hapniku arvel, kusjuures tekib magneesiumoksüüd, ja süsinik eraldub tahmana (joonis 16, *C*):

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Süsinikdioksüüd ei ole mürk, kuid esinedes õhus suuremates kogustes, mõjub see siiski inimese ja looma organismile, põhjustades peapööritust, hingeldamist, suminat kõrvades ja unisust. Süsinikdioksüüdi suure sisalduse puhul õhus (üle 20%) hakkab inimene või loom hapnikupuudusel lämbuma.

Kaevudes, keldrites ja kaevustes võib mitmesugustel põhjustel koguneda suuremas koguses süsinikdioksüüdi. Seepärast ettevaatust sinna laskumisel! Kaevu või kaevusesse tuleb lasta esmalt põlev latern. Kui latern kustub, tuleb neid kohti enne allaminekut tuulutada, vastasel korral võib allalaskujat tabada surm.

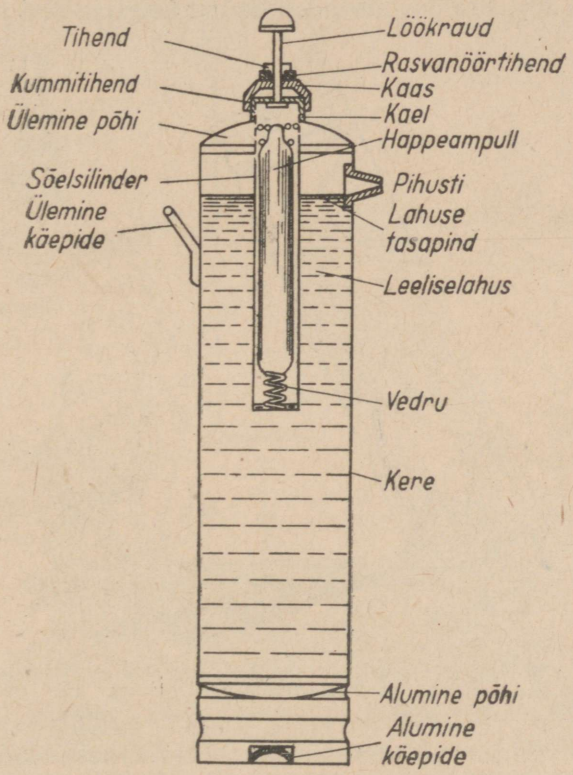
Süsinikdioksüüd veeldub tavalisel temperatuuril ja 60 at rõhul. Vedelat süsinikdioksüüdi hoitakse alal teraspudelites. Pudelist väljavalamisel neelab vedel süsinikdioksüüd aurustumisel niipalju soojust, et muutub tahkeks lumetaoliseks massiks. Kokkupressitud tahket süsinikdioksüüdi nimetatakse «kuivaks jääks».

Viimasel ajal kasutatakse «kuiva jääd» väga laialdaselt raudteel ja laevadel kiiresti riknevate toiduainete veol. Kuiv jää ei vaja mingisuguseid spetsiaalseid seadmeid, sest see asetatakse otse kaubakastide vahele. Et kuiva jää aurustumisel ei teki mingisugust

vedelikku, siis pole karta kauba märjakssaamist. Kuiva jääd valmistavad meil Moskvas ja Leningradis asuvad tehased.

Süsinikdioksüüdi kasutatakse ka tulekahjude kustutamiseks. On olemas spetsiaalseid tulekustutajaid, mis koosnevad vedela süsinikdioksüüdi balloonist ja seadisest gaasi kiirel aurustumisel tekkinud «kuiva lume» paiskamiseks tulepesale.

Tulekahjude, peamiselt nafta-, petrooleumi- ja bensiinitulede kustutamiseks kasutatakse ka gaasilist süsinikdioksüüdi.



Joonis 19. Tulekustutaja (ОП-1).

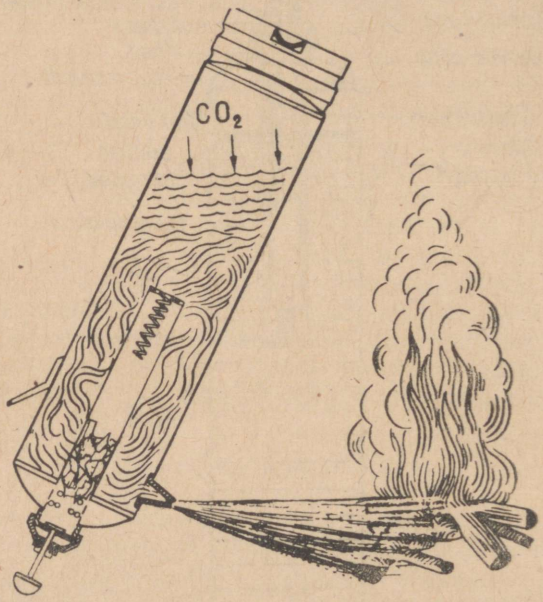
Tegelikus elus ei kasutata tavaliselt tulekahjude kustutamiseks valmis süsinikdioksüüdi, vaid viimast valmistatakse vajaduse momendil tulekustutamisaparaadis — tulekustutajas. Niisugune tulekustutaja koosneb sooda vesilahusega täidetud plekkanumast, mille ülemises osas olevas sõelsilindris on väävelhappega ampull. Anum suletakse keermega varustatud kaanega, milles asetseb löökraud (joonis 19).

Tulekustutaja tegevusse rakendamiseks pööratakse ta ümber ja, hoides käepidemest kinni, lüüakse löökrauaga vastu mõnda kõva

eset. Lööкraud purustab happeampulli, millest väljavoolav hape reageerib soodalahusega:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Lahusest ülespoole tõusev süsinikdioksüüd rõhub vedeliku pinnale ja kihisev, vahutav ning pidevalt süsinikdioksüüdi eraldav vedelik paiskub tugeva joana tulekustutajast ning katab põlevat eset (joonis 20). Eralduv süsinikdioksüüd tõkestab õhu juurdepääsu



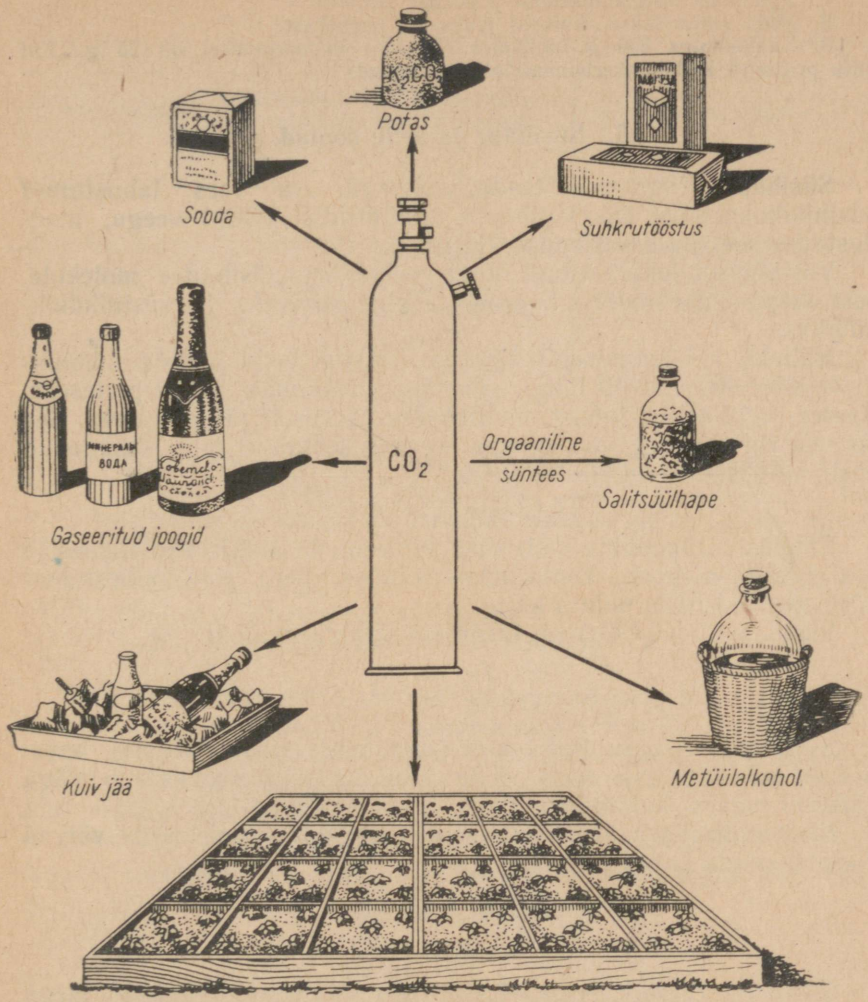
Joonis 20. Tulekustutaja tegevuses.

esemele ja viimase põlemine lakkab. Pärast kasutamist laetakse tulekustutaja uuesti ja ta on jälle tarvitamisvalmis.

Süsinikdioksüüdi kasutatakse suurtes kogustes gaseeritud vee ja mitmesuguste karastusjookide valmistamiseks. Selleks küllastatakse vastav jook kõrge rõhu all süsinikdioksüüdiga. Niisuguse joogiga täidetud pudeli avamisel langeb rõhk pudelis atmosfäärse rõhuni ning vedelikus lahustunud süsinikdioksüüd hakkab sellest eralduma (sest gaasi lahustuvus väheneb rõhu alanemisega), pannes vedeliku kihisema ja vahutama.

Süsinikdioksüüdi kasutatakse suurtes kogustes sooda (Na_2CO_3) valmistamiseks.

Süsinikdioksüüdi kasutatakse laialdaselt veel suhkrutööstuses, keemiatööstuse mitmesugustes harudes ning igapäevases elus (joonis 21).



Joonis 21. Süsinikdioksüüdi kasutamine.

Kordamisküsimusi.

1. Seletada missugustel tingimustel tekib looduses süsinikdioksüüd.
2. Nimetada kolm viisi süsinikdioksüüdi saamiseks laboratooriumis.
3. Kuidas saadakse süsinikdioksüüdi tööstuses?
4. Loetleda süsinikdioksüüdi omadusi.
5. Kuidas eristatakse süsinikdioksüüdi lämmastikust, vesinikust ja hapnikust?
6. Missuguse reaktiivi abil on võimalik kindlaks teha süsinikdioksüüdi olemasolu õhus või mõnes teises gaasis?

7. Nimetada süsinikdioksüüdi praktilist tähtsust.
8. Mida nimetatakse «kuivaks jääks» ja mispärast?
9. Kaalukaotus 200 g kaltsiumkarbonaadi kuumutamisel oli 25 g. Kui mitu protsenti kaltsiumkarbonaati oli lagunenud?

6. Süsihape ja selle soolad.

Süsihape. Nagu meil teada, reageerib osa vees lahustunud süsinikdioksüüdist ehk süsihappe anhüdriidist (CO_2) veega, moodustades seejuures süsihappe (H_2CO_3).

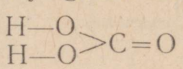
Vesilahuses leidub ainult väga väike arv süsihappe molekule, sest ebapüsiva ühendina laguneb ta kergesti veeks ja süsinikdioksüüdiks.

Näiteks, kui lakmusega siniseks värvitud vette juhtida süsinikdioksüüdi, siis värvub lahus süsihappe tekkimise tõttu punaseks. Keetes nüüd sellist lahust, muutub see värvuselt jälle siniseks. See on seletatav sellega, et süsihape lagunes keetmisel ning vabanenud süsinikdioksüüd eraldus lahusest:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

Ebapüsiva ühendina võib süsihape esineda ainult vesilahuses ja sealgi väga nõrkades kontsentratsioonides. Seni pole õnnestunud süsihapet eraldada puhtal kujul.

Süsihappel (H_2CO_3) on järgmine struktuurvalem:



Süsihape on oma iseloomult väga nõrk (väheaktiivne) hape. See on seletatav asjaoluga, et ta vesilahustes dissotsieerub väga väikesel määral ioonideks.

Elektrolüütilisel dissotsiatsioonil süsihappe molekulid võivad dissotsieeruda kahes järgus:

I järk: $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

II järk: $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{--}$

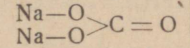
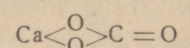
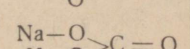
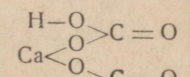
Süsihape dissotsieerub vesilahustes peamiselt esimese järgu kohaselt, s. t. ta moodustab ioone H^+ ja HCO_3^-; dissotsiatsiooni teine järk on tähtsuseta ning CO_3^{--}-ioone tekib tühiselt väikeses koguses.

Süsihappe soolad. Lähtudes sellest, et süsihape on kahealuseline hape ning vesilahustes dissotsieerumisel moodustab kaht liiki happejääke — CO_3^{--} ja HCO_3^-, siis võib ta tekitada ka kaht liiki soolasid: neutraalseid ja hapusid.

Süsihappe neutraalseid soolasid nimetatakse süsihappe sooladeks ehk tavaliselt karbonaatideks, hapusid soolasid nimetatakse süsihappe hapudeks sooladeks ehk tavaliselt hüdrokarbonaatideks (nende vananenud nimetus on bikarbonaadid) (vt. tabel 1).

Tabel 1.

Süsihappe soolad.

Soola valem	Happejääk soola molekulis	Soola struktuurvalem	Soola nimetus
Na_2CO_3	CO_3^{--}		Naatriumkarbonaat
$CaCO_3$	CO_3^{--}		Kaltsiumkarbonaat
$NaHCO_3$	HCO_3^-		Naatriumhüdrokarbonaat
$Ca(HCO_3)_2$	HCO_3^-		Kaltsiumhüdrokarbonaat

Süsihappe soolasid (karbonaate) võib saada süsinikdioksüüdi vahetul ühinemisel aluseliste oksüüdidega või süsinikdioksüüdi toimel leelistesse või süsihappe soolade reageerimisel teiste hapete sooladega, näiteks:

1) $CaO + CO_2 = CaCO_3$
2) $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$
3) $ZnSO_4 + Na_2CO_3 = ZnCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$

Kõikidest süsihappe sooladest lahustuvad vees hästi ainult leelismetallide karbonaadid ja ammooniumkarbonaat, kuna kõikide teiste metallide karbonaadid on vees praktiliselt lahustumatud (vt. lisa 1 õpiku lõpus). Seevastu lahustuvad vees hästi kõik hüdrokarbonaadid (süsihappe hapud soolad).

Süsihappe soolad dissotsieeruvad elektrolüütilisel dissotsiatsioonil ioonideks, kusjuures karbonaatide puhul tekib ioon CO_3^{--}, hüdrokarbonaatide puhul aga ioon HCO_3^-, näiteks:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{--}$$
$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^-$$

Süsinikdioksüüdi eraldumine hapete toimel on kõikide süsihappe soolade iseloomustavaks tunnuseks. Süsihappe soolade sellele omadusele põhineb ka süsinikdioksüüdi laboratoorne saamise viis:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Hapete toimel süsihappe sooladesse eralduva süsinikdioksüüdi põhjal on võimalik samuti kindlaks teha mistahes karbonaadi esinemist soolade segus, näiteks:

1) naatriumkarbonaadi reageerimisel soolhappega tekib süsihape järgmise võrrandi kohaselt:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$$

2) ebapüsiva ühendina laguneb süsihape järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

Mõlemate võrrandite liitmisel saame:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Reaktsiooni kulgemisel vesilahuses võime seda kirjutada ioonilisel kujul:

$$2Na^+ + CO_3^{--} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + H_2O + CO_2 \uparrow$$

ehk taandatud kujul:

$$2H^+ + CO_3^{--} = H_2O + CO_2 \uparrow$$

Analoogiliselt reageerib ka naatriumhüdrokarbonaat soolhappega. Reaktsiooni võrrand ioonilisel kujul:

$$Na^+ + HCO_3^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + H_2O + CO_2 \uparrow$$

ehk taandatud kujul:

$$H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2 \uparrow$$

Süsihappe soolade (peale leelismetallide) teiseks iseloomustavaks tunnuseks (omaduseks) on nende lagunemine kuumutamisel. Seejuures tekib vastava metalli oksüüd ja süsinikdioksüüd. Näiteks:

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2 \uparrow$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

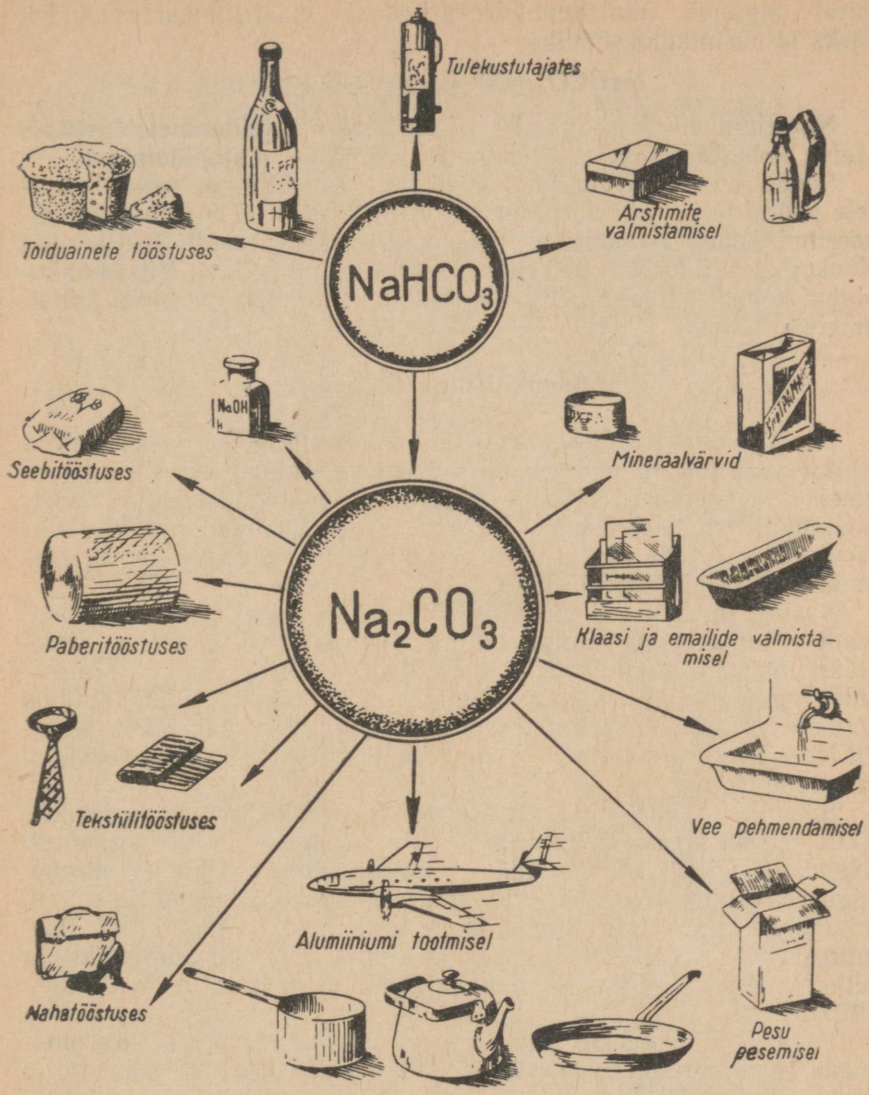
Karbonaatide seda omadust kasutatakse tööstuses metalli oksüüdide ja süsinikdioksüüdi saamiseks, näiteks lubja saamiseks lubjakivi kuumutamisel.

N a a t r i u m k a r b o n a a t ehk s o o d a (Na_2CO_3). Looduslikku soodat leidub meil mõnede Siberi järvede (Kulunda stepis jm.) vees. Selliste soodajärvede vesi sisaldab niivõrd rohkesti soodat, et viimane sadestub talvel vee temperatuuri langemisel kristallidena järvede põhja. Viimasel ajal on alustatud soodajärvede tööstuslikku ekspluateerimist. Suurem osa soodat toodetakse aga keemiliste menetluste teel tehastes, kusjuures lähteaineteks on keedusool, süsinikdioksüüd, vesi ja ammoniaak.

Naatriumkarbonaat ehk sooda on vees hästi lahustuv valge pulber. Sooda lahustumisel täheldatakse vedeliku küllalt tugevat soojenemist, mis on seletatav hüdraatide tekkimisega.

Vesilahustest kristalliseerub sooda kristallhüdraadina — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, mida nimetatakse k r i s t a l l s o o d a k s ehk p e s u s o o d a k s. Kristallsooda kaotab kergesti osa kristallveest juba tavalisel temperatuuril. Kristallsooda kuumutamisel tekib veevaba ehk k a l t s i n e e r i t u d s o o d a järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O$$



Joonis 22. Sooda kasutamine.

Soodat kasutatakse laialdaselt koduses majapidamises ja mitmesugustes tööstuseharudes, näiteks keemia-, seebi-, klaasi-, paberi- ja teistes tööstustes (vt. joonis 22).

Naatriumhüdrokarbonaat ehk söögisooda ($NaHCO_3$). Naatriumhüdrokarbonaat on valge pulber, mis vees lahustub märgatavalt halvemini kui naatriumkarbonaat. Soojenda-

misel laguneb naatriumhüdrokarbonaat naatriumkarbonaadiks, veeks ja süsinikdioksüüdiks:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Naatriumhüdrokarbonaati kasutatakse toiduainetetööstuses (taina kobestamisel), arstiteaduses ja koduses majapidamises.

Sooda suure rahvamajandusliku tähtsuse tõttu on selle tootmisele pööratud suur tähelepanu. Tsaari-Venemaal ei ületanud kaltsineeritud sooda toodang 160 000 tonni aastas. Aastal 1938 toodeti Nõukogude Liidus 600 000 tonni kaltsineeritud soodat. Viisaastakuplaani kohaselt tuleb meil toota 1960. aastal 2 420 000 tonni kaltsineeritud soodat.

7. Süsiniku ringkäik looduses.

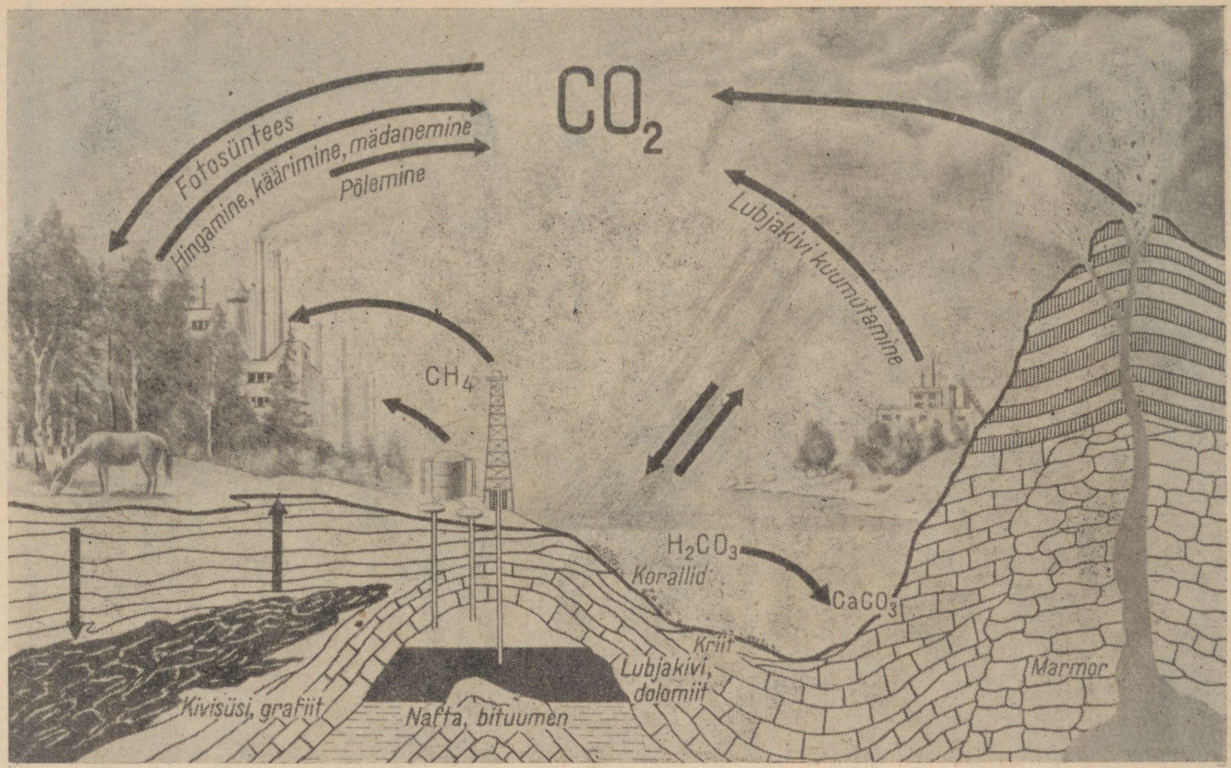
Süsinik on elavate organismide hädavajalikuks koostisosaks. Kõik elavad organismid, nii taimed kui ka loomad, tarvitavad hingamiseks hapnikku (O_2) ja eritavad süsinikdioksüüdi (CO_2). Süsinikdioksüüd tekib elavates organismides nende koostisse kuuluvate orgaaniliste ainete oksüdeerimisel. See protsess on organismide soojuse ja energia allikaks.

Samuti tekib süsinikdioksüüdi kütuse põlemisel, taimede ja loomade jäänuste mädanemisel ning eraldub suurtes kogustes atmosfääri maakera sisemusest vulkaanilistel pursetel. Nende protsesside tagajärjel peaks õhku kogunema süsinikdioksüüdi tohutuis kogustes. Kuid õhk säilitab oma alatise koostise, tähendab, kusagil looduses peab toimuma vastupidine protsess — süsinikdioksüüdi muundumise protsess.

Süsinikdioksüüdi muundumise protsess leiab aset taimede lehtedes olevais klorofülliterakestes päikesevalguse ja vee osavõtul. Süsinikdioksüüdi muundumisel tekivad taimede lehtedes mitmesugused orgaanilised ühendid (näiteks suhkur, tärklis ja teised, mis koosnevad peamiselt süsinikust, vesinikust ja hapnikust). Seejuures eritub hapnik. Seda protsessi nimetatakse fotosünteesiks ja selle avastajaks oli kuulus vene botaanik K. A. Timirjazev (1843—1920).

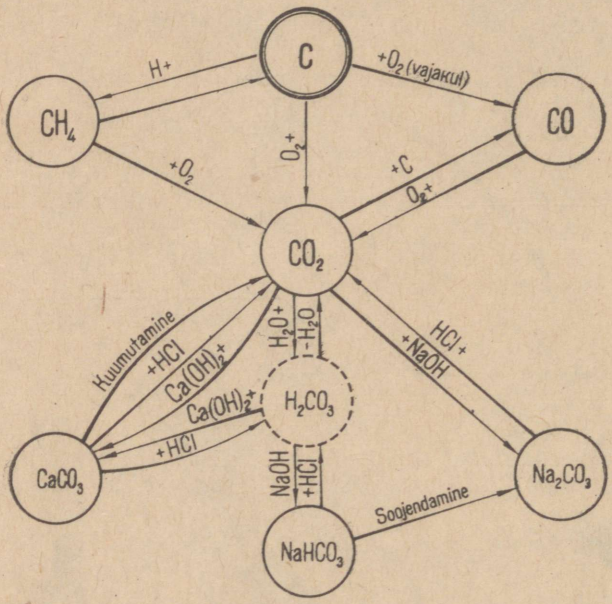
Loomad toituvad kas taimedest või teistest loomadest, kes omakorda on toitunud taimedest, seega satuvad taimede valmistatud orgaanilised ühendid loomade (ja ka inimese) organismi, kus mainitud ühendites sisalduv süsinik hingamisprotsessi kestel oksüdeerub süsinikdioksüüdiks ja uuesti eritub atmosfääri.

Seega me näeme, et looduses esineb süsiniku ringkäik: taimed omastavad õhust süsinikdioksüüdi ja muudavad selle (päikesevalguse kaasabil) orgaanilisteks ühenditeks. Viimased lagunevad hingamisprotsessi kestel taimedes (pimedas) või loomade (ja inimese) organismis ning süsinikdioksüüd satub uuesti õhku. Sinna pöördub tagasi samal kujul ka põletatavas kütuses ja kõdunevates taimejäänustes sisalduv süsinik (joonis 23).



Joonis 23. Süsiniku ringkäik looduses.

Koos süsiniku ringkäiguga leiab aset ka energia ringkäik. Süsinikdioksüüd laguneb rohelistes taimedes päikesevalguse toimel. Päikesekiirte energia koguneb (akumuleerub) taimedesse ja nende poolt valmistatud orgaanilistesse toitainetesse. Loomad (ja inimene), toitudes nendega, oksüdeerivad orgaanilisi aineid; seejuures kasutatakse vabanevat energiat keha temperatuuri alalhoidmiseks ning füüsilise ja vaimse töö sooritamiseks. Sama kogutud päikeseenergia vabaneb soojuse ja valguse kujul puidu, kivisöe, turba ja teiste kütuste põlemisel.



Joonis 24. Süsiniku ja selle ühendite geneetilise seose skeem.

Kordamisküsimusi.

1. Nimetada süsihappe omadusi.
2. Kuidas nimetatakse süsihappe a) neutraalseid, b) hapusid soolasid? Tuua näiteid.
3. Kirjutada süsihappe neutraalsete ja hapude a) kaaliumi, b) magneesiumi soolade valemid. Nimetada neid soolasid.
4. Nimetada karbonaatide saamise menetlused.
5. Missugust mõju avaldab süsihappe sooladesse a) lahustamine, b) kuumutamine, c) hapetega reageerimine? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid.
6. Missuguse viisi abil saab süsihappe soolasid eristada teiste hapete sooladest?
7. Missugusele keemilisele reaktsioonile põhineb tulekustutaja kasutamine?
8. Arvutada mitu gramm-moli süsinikdioksüüdi reageerib lahusega, milles on üks gramm-mol naatriumhüdroksüüdi, ning kui reaktsiooni tulemusena tekib a) neutraalne, b) hapu sool.

9. Kui palju väävelhapet vajatakse süsinikdioksüüdi eraldamiseks a) ühest gramm-molist naatriumkarbonaadist, b) ühest gramm-molist naatriumhüdrokarbonaadist?

10. Mispärast kasutatakse tulekustutaja laadimiseks sageli naatriumhüdrokarbonaati ja mitte naatriumkarbonaati?

11. On antud neli katseklaasi, milledest esimeses on seatina(II)nitraadilahus, teises kaaliumkloriidilahus, kolmandas kaltsiumhüdroksüüdilahus ja neljandas kaltsiumkloriidilahus. Kõigile lahustele lisandati veidi soodalahust. Missugustes katseklaasides võib täheldada keemilise reaktsiooni kulgemist? Kirjutada nende reaktsioonide võrrandid iooniliselkujul.

12. Seletada sooda tähtsust rahvamajanduses.

13. Koostada antud süsinikuühendite geneetilise seose skeemi (joonis 24) põhjal võrrandid vastavate reaktsioonide kohta, nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ainete omadusi.

maapõues: CH_4
atmosfäär: CO_2, H_2

§ 3. Kütused ja kütmine.

1. Kütuse liigid. Kütused.

Kütuse liigid. Amorfne süsi ja paljud looduslikud süsinikuühendid etendavad meie maa rahvamajanduses väga tähtsat osa, sest neid kasutatakse nii kütusena kui ka keemiatööstuse toorainena.

Kütusena kasutatakse tahkeid, vedelaid ja gaasilisi aineid, mida põletatakse vastavais seadmeis soojuseenergia saamiseks.

Tähtsamateks tahke kütuse liikideks on kaevandatavad söed, turvas, põlevkivi ja puit.

Peamisteks vedelkütusteks on nafta ja selle töötlemissaadused (bensiin, petrooleum) ning mõned teised ained, nagu puupiiritus, viinapiiritus.

Gaasilised kütused on looduslik maagaas, generaatorigaas, vesigaas, majapidamisgaas ja mõned teised põlevad gaasid.

Kaevandatavad söed. Maailma kaevandatavate süte varusid arvatakse 8000 miljardile tonnile, millest leidub Nõukogude Liidus ligi 2000 miljardit tonni. Kaevandatavate süte varude suhtes on Nõukogude Liidul teine koht maailmas.

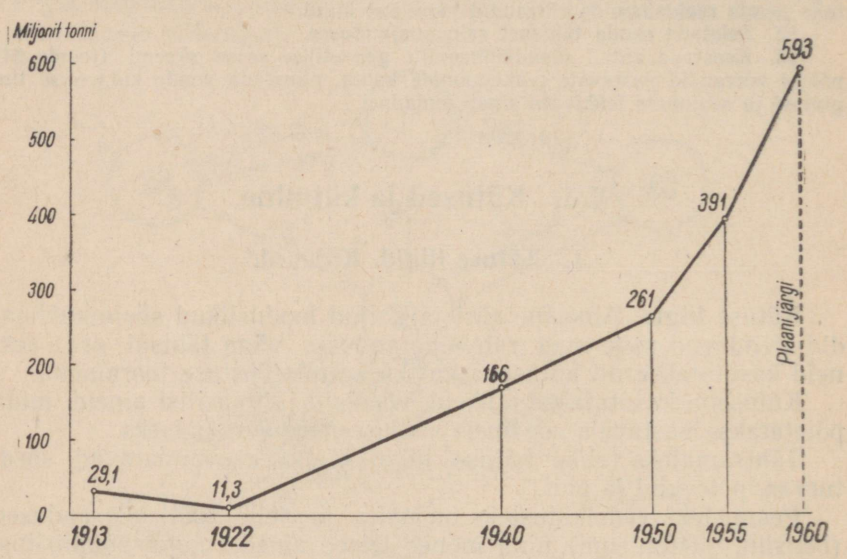
Tsaari-Venemaal oli kütusetööstus väga nõrgalt arenenud, nii näiteks oli Venemaa kivisöe tootmises kuuendal kohal maailmas, mistõttu tuli kivisütt välismaalt sisse vedada.

Nõukogude võimu aastail on saavutatud kivisöetööstuse arendamisel väga suuri edusamme (vt. diagrammi joonisel 25).

Suurem osa meie maa kaevandatava söe leiukohtadest on avastatud ja ekspluateerimisele võetud Nõukogude võimu aastail.

Nagu teada, on tekkinud kaevandatavad söed kümneid või sadu miljoneid aastaid tagasi maapealse taimestiku jäänustest. Maismaataimede jäänused on muutunud aja jooksul turbaks. Tekkinud turbasood (ja mõnel juhul ka maismaataimed) on kattunud maakeral toimuvate protsesside tagajärjel kivimikihtidega. Maapõue sattunud turbamassid (maismaataimed) on muutunud kõrge temperatuuri ja rõhu toimel kivisöeks. Seletatav on see sellega, et

turbamassis (maismaataimedes) esineva lagunemisprotsessi tagajärjel on eraldunud hapnik ja lämmastik turba (taimede) orgaanilise aine koostisest, kusjuures järele jäänud massi suhteline süsinikusisaldus on järk-järgult suurenenud. Nii on muutunud taimede jäänused aegamööda kõvaks süsinikurikkaks põlevaineks. Sõltuvalt taimede jäänuste lagunemisprotsessi kestusest liigitatakse kaevandatav süsi pruunsöeks, kivisöeks ja antratsiidiks.



Joonis 25. Kivisöe tootmise kasv Nõukogude Liidus.

Pruunsüsi on kõige nooremaks kaevandatavatest sütest. Selle nimetus tuleneb söe pruunist või tumepruunist värvusest. Pruunsütt iseloomustab suur niiskuse- ja tuhasisaldus. Seda kasutatakse peamiselt kohaliku kütusena.

Kivisüsi on tihe must aine. See on pruunsöest vanem. Koostiselt ja omadustelt jaguneb see mitmesse liiki. Kivisütt toodetakse ja kasutatakse väga suurtes kogustes.

Antratsiit on kaevandatavatest sütest kõige vanemaks. See on väga tihe, musta värvusega ning metallilaikega süsi. Antratsiidis on rohkem süsinikku kui teistes kaevandatavates sütes. See põleb lühikese leegiga ja peaaegu suitsuta.

Keemiliselt koostiselt on kaevandatavad söed segaained, sest need koosnevad orgaanilisest osast ja mineraalsetest lisanditest. Orgaanilise osa koostisse kuuluvad keemilised elemendid: süsinik, hapnik, lämmastik ja väävel. Peamiseks koostisosaks on aga süsinik (vt. tabelit 2).

Kaevandatavates sütes leiduvad mineraalsed lisandid tekitavad põlemisel tuha. Peale selle sisaldub kaevandatavates sütes veel

niiskust ja põlevaid gaase, peamiselt metaani (CH_4), viimast nimetatakse ka kaevandusgaasiks.

Kõikide kütuste orgaanilise osa põlevateks keemilisteks elementideks on süsinik ja vesinik. Tabelist 2 nähtub, et mida suurem on kütuse süsiniku- ja vesinikusisaldus, seda kõrgem on selle kütteväärtus.

Tabel 2

Tähtsamate kütuste orgaanilise osa koostis ja kütteväärtus

Kütus	Keemiliste elementide sisaldus protsentides				Kütteväärtus kcal/kg
	C	H	O	N ja teised keemilised elemendid	
Puit	50	6	44	0	4500
Turvas	59	6	33	2	5400
Pruunsüsi	69	5	25	1	6700
Kivisüsi	81	5	13	1	8400
Antratsiit	95	2	3	0	8100
Põlevkivi	77	9	11	3	8400
Nafta	86	12	1	1	10500

Kütteväärtuseks nimetatakse soojuse kogust kilokalorites, mis eraldub 1 kg tahke või vedela või 1 m³ gaasilise kütuse täielikul põlemisel.

Turvas. Turvas on sootaimede jäänuste aeglase lagunemise saadus. Vee all toimuval lagunemisprotsessil väheneb teatavasti taimejäänuste hapniku- ja lämmastikusisaldus, kuid suureneb nende suhteline süsinikusisaldus. Turba tekkimise protsess on üldjoontes analoogiline kivisöe tekkimise protsessiga. Turvas on taimede söeks muundumise esimene aste. Madalama lagunemisastme tõttu on turba süsinikusisaldus väiksem kui kivisöel. Turba tuhasisaldus on suhteliselt suur (võib ulatuda kuni 20%-ni). Turvas on väga hügroskoopne, mistõttu selles võib sisalduda kuni 95% vett. Kasutatakse peamiselt kohaliku kütusena.

Turbatööstus on Nõukogude Liidus kõige noorem kütuse tootmise haru. Turbavarude suhtes on Nõukogude Liidul esimene koht maailmas. Turvast ei kasutata ainult kütusena ja allapanuna põllumajanduses, vaid ka turbakoksi, turbatõrva, gaasi ja paljude muude ainete saamiseks, mis omavad rahvamajanduses suurt tähtsust.

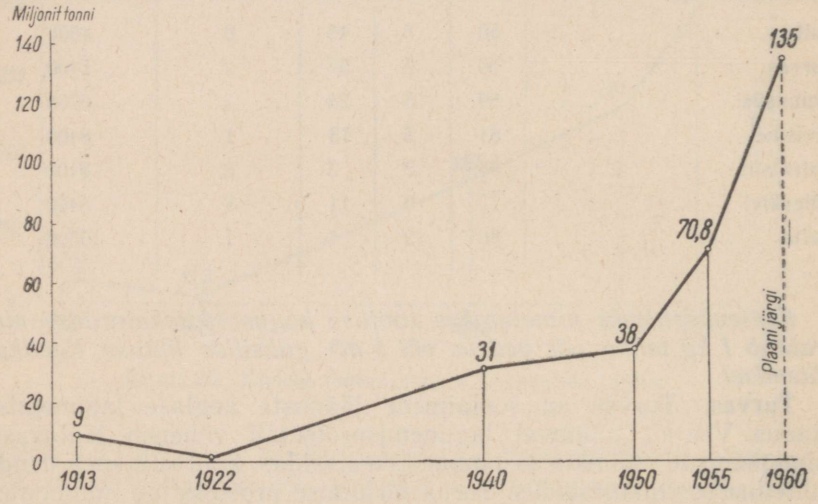
Põlevkivi. Põlevkivi orgaaniline aine on tekkinud palju miljoneid aastaid tagasi järvede ja teiste seisvate veekogude põhja sattunud veetaimede jäänuste keemilisel muundumisel. Põlevkivikihid vahelduvad lubjakivisetetest tekkinud lubjakivikihtidega.

Põlevkivi on kollakas-pruuni kuni tumepruuni värvusega. Põlev-

kivi põleb tahmava leegiga. Suure tuhasisalduse tõttu on põlevkivi kasutatav kohaliku kütusena. Põlevkivi rahvamajanduslik tähtsus seisab aga selles, et selle termilisel töötlemisel on võimalik saada niisuguseid väärtuslikke aineid nagu põlevkivigaasi, põlevkiviõlisid (bensiin, mootorpetrooleum, diiselkütus, bituumen jt.) ning palju muid saadusi.

Küttepuu. Viimasel ajal on tööstuses puidu kütusena kasutamine pidevalt vähenenud. Seevastu suureneb puidu kasutamine keemiatööstuse toorainena, sest puidust on võimalik valmistada tselluloosi, paberit, kunstkiudu, etüülalkoholi ja muid tarvilikke aineid.

Nafta. Naftaks nimetatakse looduslikku õlitaolist põlevat vedelikku, mis koosneb mitmesuguste süsiniku ja vesiniku ühendite segust. Oletatakse, et nafta on tekkinud maapõues toimunud loom-



Joonis 26. Nafta tootmise kasv Nõukogude Liidus.

sete ja taimsete organismide lagunemisprotsessi tagajärjel. Nii naftat kui selle termilisel töötlemisel saadavaid aineid (bensiini, petrooleumi, diiselõli jt.) kasutatakse tööstuses laialdaselt vedelkütusena. Seoses mootoriehituse arenguga on arenenud ka nafta tootmine ja töötlemine. Nafta tootmise kasvu Nõukogude Liidus illustreerib joonisel 26 toodud diagramm.

Nafta varude poolest on Nõukogude Liit maailmas esimesel kohal.

Gaasiline kütus. Gaasilise kütuse hulka kuuluvad meile tuttavad generaatorigaas, vesigaas ja maagaas ning veel mõned teised põlevad gaasid, mida käsitleme lähemalt järgmise klassi keemiakursuses.

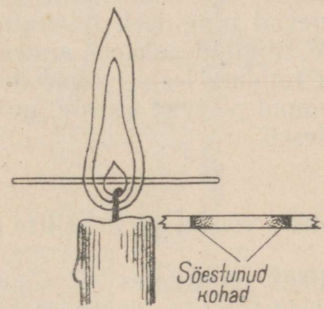
2. Leek ja selle ehitus.

Küünlaleegi vaatlemisel võime tähele panna, et see koosneb kolmest osast (joonis 27): sisemisest tumedast (*a*), mida ümbritseb keskmine helendav osa (*b*), ning välisest vaevalt nähtavast kollakast osast (*c*).

Selleks, et kindlaks teha, kas temperatuur küünlaleegi eri osades on ühesugune, asetame sellesse väheks ajaks tuletiku, nagu on kujutatud joonisel 28. Seejuures paneme tähele, et tuletikk söestub kõigepealt kohtades, mis asetsevad leegi välises helendavas osas, kuna leegi sisemises tumedas osas olev tuletiku osa on veel söestumata. Siit järgneb, et leegi välistes osades on temperatuur kõrgem kui sisemises tumedas osas.



Joonis 27. Leegi ehitus.



Joonis 28. Tuletiku söestumine küünlaleegis.

Küünlaleegi sisemises osas olevate ainetega tutvumiseks asetame sinna klaastorukese (joonis 29). Selgub, et torukese ülemisest otsast hakkavad väljuma rasked valged aurud, mida on võimalik põlema süüdata. Siit järgneb, et küünlaleegi sisemises osas valitseva hapnikupuuduse tõttu ei toimu mingit põlemist, vaid küünalt moodustava aine (parafiini) aurustumine.

Vaatleme nüüd, millest koosneb leegi keskmine helenduv osa. Selleks asetame sinna mõneks sekundiks mingi heleda külma eseme, näiteks portselantiiglikese. Leegist väljavõtmisel nähtub, et see on kattunud tahmaga. Siit järgneb, et leegi helendavas osas on söeosakesi. Nende tekkimine on seletatav asjaoluga, et küünlaleegi tumedas osas tekkinud parafiiniaurud lagunevad leegi helendavas osas keemilisteks elementideks (süsinikuks ja vesinikuks), millede ühinemisel hapnikuga vabaneb rohkesti soojust. Osa süsinikust, mis ei jõua hapni-



Joonis 29. Parafiini aurustumine küünla sisemises osas.

kuga ühineda, moodustab söekübemeid. Viimased kuumenevad leegi keskmisest osast vabaneva soojuse toimel hõõgumiseni ja helendavad.

Leegi välimises osas segunevad tekkinud ained õhuga ja põlevad hapniku toimel täielikult ära. Seetõttu on leegi temperatuur selles osas ka kõige kõrgem.

Mitmesuguste ainete põlemisel tekkiva leegi vaatlemisel selgub, et mõned ained põlevad valgustava leegiga, teised seevastu annavad väga vähe valgust. Nii näiteks põlevad vesinik ja väävel sinaka, mittevalgustava leegiga. Küünal, puit ja õlid põlevad seevastu valgustava leegiga, kuna magneesiumi põlemisel tekib pimestavalt valge leek. See on seletatav järgmisega: kui aine põlemisel tekivad ainult gaasid (H_2O, SO_2, CO_2), siis on leek mittevalgustav, tekivad põlemisel aga tahked aine osakesed (süsi, MgO), siis viimased kuumenevad ning leek muutub valgustavaks. Seega on leegi helendumine tingitud tahkete aineosakeste hõõgumisest.

Õppinud tundma leeki, võime öelda, et see pole midagi muud, kui hõõgkuumad põlevad gaasid, milles võivad sisalduda hõõguvad tahked osakesed.

3. Tahke, vedela ja gaasilise kütuse põletamise viisid.

Tööstuslikes ettevõtetes ja elamutes põletatakse mitmet liiki kütust. Maksimaalse soojusenergia kättesaamiseks tuleb kütus põletada oskuslikult ja ratsionaalselt. Meil on kõigil teada, et mõnede käitiste korstnatest eraldub musta suitsu. Seda põhjustab põlemata jäänud tahm, süsi ja õli, mis püretavad ümbruskonna õhku. Niisugustes käitiste kolletes põletatakse kütust ebaratsionaalselt ja ebaõigesti.

Kütuse põlemisprotsesse uurivad teadlased ja insenerid. On selgunud, et iga kütuseliigi põletamiseks vajatakse spetsiaalseid tehnilisi seadmeid ja vastavat režiimi.

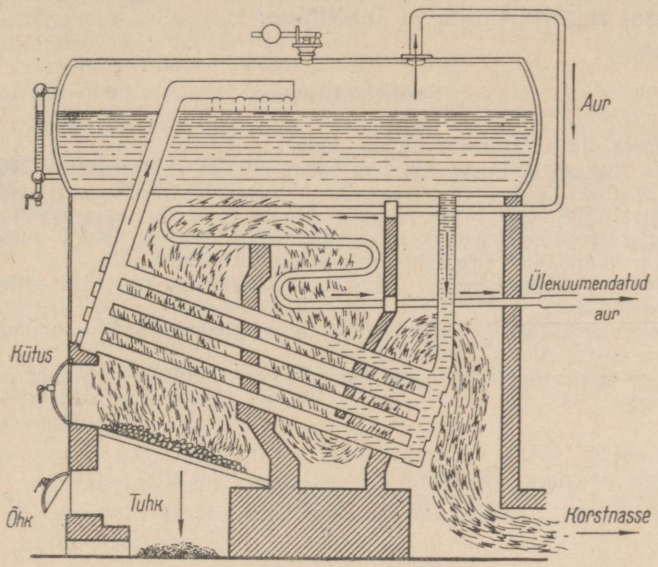
Üldiselt on teada, et liiga suurtes tükkides koldesse viidud tahke kütus põleb väga halvasti. Halvasti põleb tavalises koldes ka tolmuks peenestatud tahke kütus. Vedelikena põletatavad vedelkütused põlevad koldes tugevasti tahmava leegiga, sest kiire aurustumise tõttu ei jõua need täielikult ära põleda. Sel juhul väljub korstnast tahmahelbeid sisaldav paks must suits.

Samuti on teada, et puuduliku õhu koldesse juurdevoolu puhul jääb osa süsinikku põlemata, s. t. et põlemine on mittetäielik. Rohke õhu juurdevoolu puhul põleb kütus küll kiiresti, kuid liigne õhk jahutab ülemäära ahju või katlakollet. Siit järgneb, et nii põlemisprotsess kui ka kolde režiim vajavad reguleerimist.

Nagu juba öeldud, vajab iga kütuseliik erilist kollet. Tükilist kütust põletatakse tööstuses restkolletes, millede puhul põlemiseks vajalik õhk läbib restil oleva kütusekihi (joonis 30). Tolmuna põlemise puhul puhutakse kuivatatud ja tolmpeeneks jahvatatud kütust

põlemisõhuga segatuna koldesse, kus ta põleb enne koldepõrandale langemist täielikult ära. Tahma ei teki.

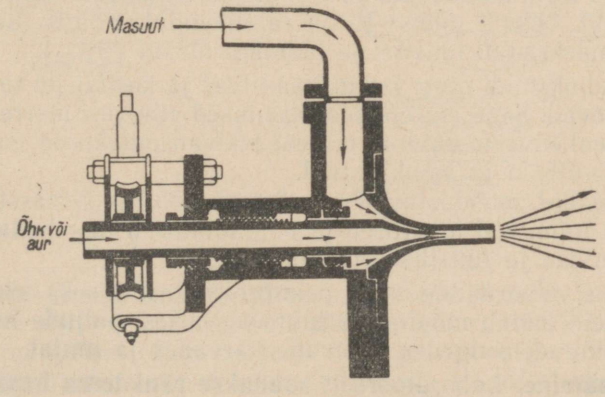
Vedela kütuse jaoks ettenähtud kollete puhul puhutakse kütteõli (nafta, masuut jm.) suruõhu või auru abil pihusti (nn. forsunka)



Joonis 30. Restiga katlakolle.

kaudu koldesse, kus see õhuga segunedes täielikult ära põleb (joonis 31).

Gaasiliste kütuste (looduslik gaas, generaatorigaas jt.) põletamiseks kolletes on erilised põletid, milledes seguneb gaas sellisel



Joonis 31. Kütteõlipihusti.

määral õhuga, et põleb kuuma ja tahmavaba leegiga. Õhu juurdevool on reguleeritav. Kuumema leegi saamiseks soojendatakse gaasi ja õhku eelnevalt ette.

Vedela ja gaasilise kütuse kasutamise puhul ei teki tuhka, pole tarvis keeruka konstruktsiooniga koldeid ning lihtsustub põlemisprotsessi reguleerimine ja juhtimine.

Kordamisküsimusi.

1. Iseloomusta tähtsamaid kütuse liike.
2. Mitu kcal soojust vabaneb ühe tonni kivisöe (küttevääртus 7000 kcal) täielikul põlemisel? Mitu tonni turvast (küttevääртus 3500 kcal) või naftat (küttevääртus 10 500 kcal) tuleb põletada selleks, et saada sama kogus soojust?
3. Mispärast põlevad ühed ained valgustava leegiga, teised mittevalgustava leegiga, kolmandad aga tahmavad põlemisel? Tuua näiteid.
4. Mispärast tahmab põlema süüdatud petrooleumilamp, kui selle lambiklaas ära võetakse?
5. Seleta, mispärast on kütuse põletamine ebaratsionaalne puudulikul ja samuti liiga ohtral õhu juurdevoolul?
6. Milles seisab vedela ja gaasilise kütuse kasutamise paremus võrreldes tahke kütusega?

§ 4. Räni.

1. Räni — Silicium.

Keemiline sümbol Si (loe: siliitsium); aatomkaal 28,09; järjekorranumber 14.

Esmakordselt saadi aastal 1811.

Räni looduses. Hapniku järel on räni leviku poolest maakoores teisel kohal. Räni moodustab 26% maakoore kaalust. Paljud kivimid nagu graniit, basalt, gneiss jt. on räniühendid. Kõigile tuntud liiv, kvarts ja mäekristall on räni ja hapniku ühend (SiO_2).

Süsinikdioksüüdi ning vee mehaanilisel ja keemilisel toimel kivimid murenevad. Selle murenemise saadused viib vesi merre ja sadestab need seal liiva ja savina, millest tekivad omakorda uued kõvad kivimid: liivakivid ja savikiltkivid.

Räniühendid moodustavad maakoore põhilise massi; nende ühenditega toimuvad muutused ja muundumised moodustavad maakoore keemilise ja füüsilise elu aluse.

Räni on mineraalide riigi peamiseks keemiliseks elemendiks. Räniühendeid leidub mõningate taimede vartes, paljude infusooride kestades, lindude sulgedes, loomade karvades ja mujal.

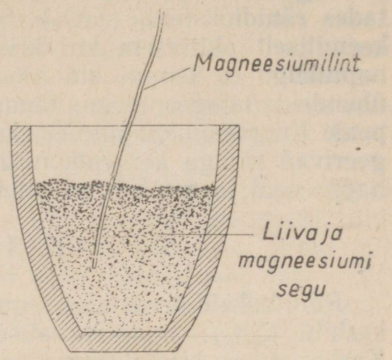
Räni saamine. Laboratoorselt saadakse räni tema hapnikuühenditest, näiteks ränidioksüüdist (SiO_2).

Selleks segatakse peenestatud räniliiv magneesiumipulbriga, asetatakse segu tiiglisse ja süüdatakse põlema magneesiumilindi abil, mis on otsapidi pistetud mõlema aine segusse (joonis 32). Reaktsiooni võrrand:

$$SiO_2+2Mg=2MgO+Si$$

Magneesiumoksüüd kõrvaldatakse reaktsiooniproduktide hulgast soolhappes lahustamise teel. Tööstuslikult saadakse vaba räni liiva kuumutamisel elektriahjus koksiga:

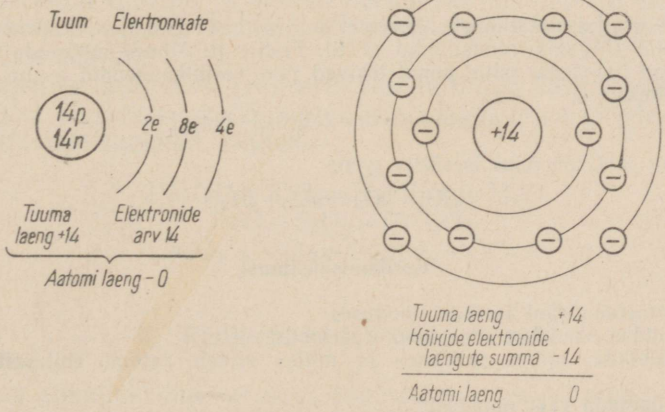
$$SiO_2+2C=Si+2CO$$



Joonis 32. Räni saamine.

Räni omadused. Analoogiliselt süsinikuga on ränil kaks allotroopset teisendit, milledeks on amorfne ja kristalliline räni. Amorfne räni on pruun pulber, mis süttib tugeval kuumutamisel ja põleb ränidioksüüdiks. Kristalliline räni sarnaneb grafiidiga. Selle kristallid on väga kõvad ja juhivad elektrit.

Räni sulab väga kõrgel temperatuuril (1415°). Oma olemuselt on räni mittemetalliline keemiline element. Ta asetseb Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi IV rühma pea-allrühmas ja kolmandas perioodis.



Joonis 33. Räni-aatomi ehituse skeem.

Räni täisarvuni ümardatud aatomkaal on 28 h.-ü. ja järjekorranumber 14. Sellest lähtudes võib räni-aatomi ehitust kujutada järgmiselt: räni-aatomi tuum koosneb 14-st prootonist ja 14-neutronist; tema elektronkate koosneb kolmest kestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, keskmisel elektronkestal — kaheksa elektroni ja

välisel elektronkestal — neli valentselektroni (joonis 33). Kuna räni-aatomi välisel eletronkestal on neli elektroni, siis on räni kõrgemaks valentsiks hapniku suhtes neli ja valentsiks vesiniku suhtes samuti neli.

Tugeval soojendamisel süttib peenestatud räni õhu käes, tekitades ränidioksüüdi (SiO_2). Seejuures selgub, et amorfne räni on keemiliselt aktiivsem kui kristalliline räni, sest viimane ühineb hapnikuga raskemini kui amorfne räni. Samuti moodustab räni ühendeid halogeenidega, lämmastikuga ning väävliga. Happed, peale fluorvesinikhappe, ei reageeri räniga. Seevastu leelised reageerivad räniga kergesti, mille juures tekib vastava metalli ränihappe sool ja eraldub gaasiline vesinik. Näiteks:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Ränidioksüüdi ja söe segu tugeval kuumutamisel tekib ränikarbiid (SiC), mida tavaliselt nimetatakse karborundiks. Karborund on kristalliline aine, millesse ei mõju ka kõige kangemad happed. Karborundi kasutatakse tema suure kõvaduse tõttu, mis on lähedane teemandi omale, lihvimismaterjalina ning käiade valmistamiseks.

Liiva kuumutamisel söega raua juuresolekul tekib kristalliline mass, mis kujutab endast räni ja raua sulamit — ferrosiliitsiumi. Ferrosiliitsiumi kasutatakse malmi ja terase tootmisel. Erakordselt happekindla materjalina kasutatakse ferrosiliitsiumi keemiatööstuses tarvitatava aparatuuri valmistamiseks.

Räni ühendid metallidega nimetatakse silitsiididekss, näiteks magneesiumsilitsiid (Mg_2Si), raudsilitsiid ($FeSi$, Fe_2Si) jt. Mõned metallide silitsiidid reageerivad hapetega, mille puhul tekivad räni vesinikuühendid — nn. silaanid. Näiteks:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

Silaan SiH_4 on õhus isesüttiv gaas:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Kordamisküsimusi.

1. Jutustada räni levikust looduses.
2. Kuidas saadakse räni laboratooriumis?
3. Seletada, milles sarnaneb ja milles erineb aatomi ehituselt süsinik ja räni.
4. Nimetada räni omadusi.
5. Nimetada räni hapniku-, metalli- ja vesinikuühendite omadusi.

2. Ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid.

Räni peamiseks hapnikuühendiks on ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid (SiO_2). See on looduses väga levinud nii kristallilisel kui amorfsel kujul.

Kristalliline ränidioksüüd on kvarts ja mäekristall. Viimast esineb mitmes värvuses kristallidena. Mäekristalli värvus on tingitud lisanditest. Pruunika värvusega mäekristalle nimetatakse suitsutopaasiks, roosaka värvusega mäekristalle aga ametüstiks.

Kvartsi esineb ka paljude kivimite, nagu graniidi, gneisi jt. koostises. Tavaline liiv, mis kohati moodustab suuri lademeid, koosneb kvartsist. Puhtana on liiv valge värvusega, harilikult on ta aga rauaühendite sisalduse tõttu värvunud kollaseks või punakaks.

Kristalliline ränidioksüüd on väga kõva ning raskesti sulav aine, ta sulab ainult paukgaasi või elektrikaarleegi temperatuuril. Ränidioksüüd lahustub ainult fluorvesinikhappes.

Elektriahjus sulatatud kvartsi jahtumisel saadakse klaasitaoline läbipaistev või poolläbipaistev mass, mis koosneb amorfsest ränidioksüüdist ning mida tuntakse kvartsklaasi nime all. Täiesti puhtast kvartsist valmistatud kvartsklaas laseb läbi ultravioletseid kiiri (kasutatakse kvartslampide valmistamiseks). Kvartsklaasist valmistatakse ka igasuguseid keemialaboratooriumis kasutatavaid nõusid (tiigleid, keeduklaase, kausse, kolbe jne.). Kvartsklaasi väga väikese termilise paisumise tõttu on võimalik punase hõõgumiseni kuumutatud kvartsklaasist nõu otsekohe asetada külma vette, ilma et ta seejuures puruneks.

Amorfset ränidioksüüdi esineb looduses palju harvemini kui kristallilist. Amorfsest ränidioksüüdist koosnevad näiteks ränivetikate rakukestad, mis kohati moodustavad diatomiidi lademeid. Diatomiiti kasutatakse soojusisolatsiooni materjaliks, puhastuspulbrina jne.

Mineraalid tulekivi ja ahhaat koosnevad amorfse ja kristallilise ränidioksüüdi segust. Ahhaadist valmistatakse uhmreid, täpiskaalude prismasid jm.

Happelise oksüüdina reageerib ränidioksüüd kõrgel temperatuuril aluste, aluseliste oksüüdide ja sooladega, moodustades seejuures ränihappe soolasid. Näiteks:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

3. Ränihapped ja nende soolad.

Kuna ränidioksüüd on vees lahustumatu, siis pole võimalik saada ränihapet ränidioksüüdi otsesel ühinemisel veega. Tavaliselt saadakse ränihapet teiste hapete toimel ränihappe vees lahustuvatesse sooladesse. Näiteks:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^+ + SiO^{3--} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + H_2SiO_3\downarrow$$

Kuna ränihape vesilahuses ei dissotsieeru praktiliselt ioonideks, siis sadestub ta vesilahusest sültja massina.

Ränihape on nõrk, keemiliselt vähe aktiivne hape. Kuigi lakmuslahus värvub ränihappe toimel punaseks, puudub viimasel hapu maitse.

Ränihappe soola vesilahusest hapete toimel eralduv sültjas ränihappe sade sisaldab väga suurel määral vett, mis on kõrvaldatav soojendamisega. Seega pole võimalik saada mingit püsiva koostisega ränihapet, mida saaks väljendada kindla keemilise valemiga. Ränihappe sademe kuumutamisel eraldub vesi täielikult ning ta muutub uuesti ränidioksüüdiks (SiO_2).

Ränihappe valemist H_2SiO_3 nähtub, et ta on tekkinud ühe ränidioksüüdi molekuli ja ühe veemolekuli liitumisel, seega on võimalik teda ka oksüüdide ühendina kujutada:

$$H_2SiO_3 = H_2O \cdot SiO_2$$

Ränihappe soolasid nimetatakse silikaatideks. Silikaadid on raskesti sulavad ja enamikus vees lahustumatud ühendid. Vees lahustuvad nendest ainult naatriumsilikaat (Na_2SiO_3) ja kaaliumsilikaat (K_2SiO_3), mida tuntakse üldiselt vesiklaasi nime all.

Naatriumsilikaat ja kaaliumsilikaat, mida saadakse ränidioksüüdi sulatamisel vastavalt naatriumhüdroksüüdiga või kaaliumhüdroksüüdiga, on poolläbipaistvad klaasitaolised ja vees lahustuvad ained, millest tulenebki nende nimi vesiklaas. Vesiklaasi kasutatakse paberitööstuses, maalritöös, seebitööstuses, paberiliimina ning puidu ja riiete immutamiseks, et teha neid süttimiskindlaks ja vastupidavaks mädanemisele.

Looduses leidub väga suurel hulgal igasuguseid silikaate. Väga laialdaselt esineb looduses silikaate, millede koostises on ka alumiinium ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Alumosilikaadid on näiteks vilgukivi, ortoklass jt. Enamik looduslikest silikaatidest on väga keeruka koostisega. Keemiliste valemite lihtsustamise eesmärgil kujutatakse neid sagedasti tinglikult oksüüdide ühenditena, näiteks:

ortoklass . . . . $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ehk $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
kaoliin . . . . . $H_4Al_2Si_2O_9$ ehk $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
asbest . . . . . $Mg_3CaSi_4O_{12}$ ehk $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$

Silikaadid kuuluvad terve rea kivimite koostisse, mis kohati moodustavad suuri mäeahelaid. Maapinnal ei püsi kivimid muutumatutena. Temperatuuri vahelduse, tuule, vee, süsinikdioksüüdi ja teiste tegurite mõjul lagunevad kivimid peenemateks osadeks või muutuvad keemiliselt. Kivimite füüsikalist murenemist nimetatakse rabenemiseks ja keemilist murenemist — porsumiseks. Nii näiteks rabeneb graniit temperatuuri vahelduste, vee ja õhu toimel liivaks, päevakiviks ja vilgukiviks.

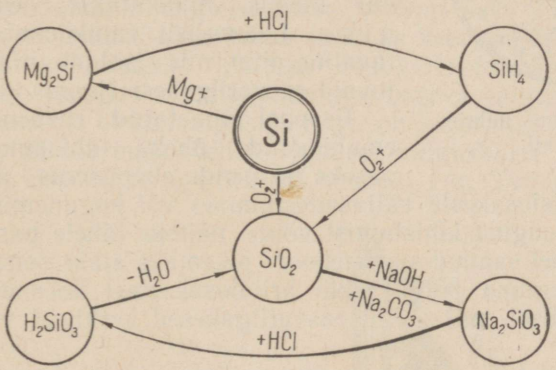
Eriti tähtis on päevakivide ja vilgukivide porsumine, s. t. lagu-

nemine vee ja süsinikdioksüüdi toimel, mille tulemusena tekib kaoliin, liiv ja kaaliumkarbonaat.

Ortoklassi porsumisprotsessi võib kujutada näiteks järgmiselt:

$$\underset{\text{ortoklass}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + H_2O = \underset{\substack{\text{kaalium-}\\\text{karbonaat}}}{K_2CO_3} + \underset{\text{liiv}}{4SiO_2} + \underset{\text{kaoliin}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}$$

Samal viisil lagunevad ka paljud teised keeruka ehitusega silikaadid lihtsama ehitusega silikaatideks. Selle tagajärjel kogunevad maapinnale liiv, savi ja kaaliumisoolad. Kõik need ained koos orgaaniliste ainete jäänustega moodustavad mulla. Porsumisprotsessid on suure tähtsusega taimede elus. Taimed ei saa neile vajalikku kaaliumi omastada otse silikaatidest, sest viimased ei lahustu vees. Porsumisel lagunevad silikaadid, kusjuures tekivad vees lahustuvad kaaliumisoolad, mida taimed on võimelised kergesti omastama.



Joonis 34. Räni ja selle ühendite geneetilise seose skeem.

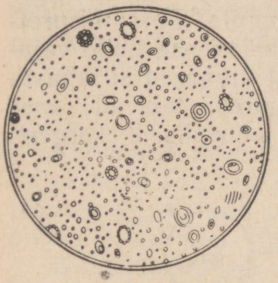
Kordamisküsimusi.

1. Nimetada teile tuntud ränidioksüüdi teisendid.
2. Loetleda kvartsi füüsikalisi omadusi. Milleks kasutatakse kvartsi?
3. Nimetada ränidioksüüdi keemilisi omadusi.
4. Missugused omadused on kvartsklaasil?
5. Kuidas saada ränihapet, lähtudes ränidioksüüdist. Kirjutada reaktsiooni võrrand.
6. Milles seisab süsihappe ja ränihappe sarnasus ja nende erinevus?
7. On antud järgmised lahused: naatriumsulfiid, naatriumkarbonaat ja naatriumsilikaat. Missuguse reaktiivi abil on võimalik kindlaks teha igaüht nendest lahustest? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
8. Mida nimetatakse vesiklaasiks? Milleks kasutatakse vesiklaasi?
9. Kuidas tekib looduses kaoliin?
10. Koostada antud räniühendite geneetilise seose skeemi (joonis 34) põhjal võrrandid vastavate reaktsioonide kohta ning nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ainete omadusi.

§ 5. Kolloidlahused.

Tegelikus elus tuleb sageli mitmesuguseid aineid segada veega. Seejuures paneme tähele, et mõned ained veega segamisel lahustuvad ning annavad läbipaistvaid lahuseid, mõned teised ained aga veega segamisel ei lahustu ning moodustavad sogase, häguse vedeliku.

Hägune vedelik tekib näiteks kriidi, savi ja jahu veega segamisel. Nimetatud vedelikud on hägused seetõttu, et nendes on hõljuvas olekus tahke aine pisiosakesi. Niisuguseid häguseid vedelikke nimetatakse suspensioonideks.



Joonis 35. Piim mikroskoobi all.

Häguseid vedelikke võib saada ka kahe teineteises lahustumatu vedeliku segamisel, näiteks vee ja taimeõli segu tugeval loksutamisel. Saadud vedelik on hägune vees hõljuvate õlitilgakeste tõttu. Hägust vedelikku, mis sisaldab vees lahustumatu teise vedeliku tilgakesi hõljuvas olekus, nimetatakse emulsiooniks. Loomuliku emulsiooni näiteks on tavaline piim, mis sisaldab piimavees hõljuvaid rasvatilgakesi (joonis 35).

Eespool nimetatud suspensioonide ja emulsioonide üheks tähtsamaks iseärasuseks on nende ebapüsivus, mis avaldub hõljuvate pisiosakeste väljasadestumises või kogunemises vedeliku pinnale. Niisugust kihistumist võime näiteks tähele panna kriidi ja vee segamisel saadud suspensiooni pikemaks ajaks seisma jätmisel, mil puhul anuma põhja tekib kriidiosakestest koosnev sade, või piima seismisel, mil puhul rasvatilgakesed kerkivad vedeliku pinnale.

Kihistumist ei täheldata aga selliste ainete, nagu keedusoola või väävelhappe segamisel veega saadavate lahuste puhul. Niisugused lahused võivad püsida muutumata olekus lõpmata kaua. Sel põhjusel nimetatakse ainete veega segamisel saadavaid läbipaistvaid ja püsivaid lahuseid tõelisteks lahusteks.

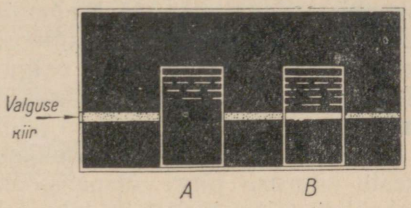
Katsetega on kindlaks tehtud, et vedelike püsivus sõltub segusse viidud aine peenestusastmest. Suspensioone ja emulsioone moodustavate aineosakeste mõõtmisel on selgunud, et nende läbimõõt on suhteliselt suur (10 ja 0,1 mikroni piirides). Tõelistes lahustes seevastu on lahustuv aine peenestatud kuni molekulideni või isegi ioonideni. Seega võib öelda, et lahuse iseloomu määrab selles olevate aineosakeste suurus.

On aga olemas ka selliseid vedelikke, milles olevad aineosakesed on küll suuremad kui tõelistel lahustel, kuid siiski väiksemad kui suspensioonidel või emulsioonidel, mistõttu need on avastatavad ultramikroskoobi abil. Selliseid vedelikke nimetatakse kolloidlahusteks. Aine peenestatud olekut nendes lahustes nime-

tatakse kolloidseks olekuks ja aineosakesi endid — kolloidosakesteks.

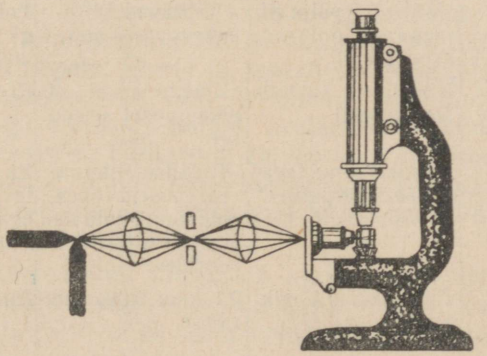
Tuntakse väga palju lahuseid, milledes aine võib esineda kolloidses olekus. Kolloidlahuseid saadakse näiteks liimi, želatiini ja tärklise lahustamisel kuumas vees. Ka munavalge vees lahustumisel tekib kolloidlahus. Nimi kolloid tuleb sõnast *kolla*, mis tähendab kreeka keeles *liim*.

Enamik kolloidlahuseid on välimuselt läbipaistvad ning neid on raske tõelistest lahustest eraldada. See on seletatav asjaoluga, et kolloidosakesed on sedavõrd väikesed, et neid pole võimalik isegi tavalise mikroskoobi abil näha.



Joonis 36. Tyndall'i efekt.

Aine kolloidset olekut lahuses on võimalik kindlaks teha Tyndall'i (loe: tindall) efekti abil. Selleks korraldame järgmise katse. Võtame kaks klaasi, milledest esimeses on mõni tõeline lahus (näiteks keedusoolalahus), teises aga mõni kolloidlahus [näiteks raud(III)hüdroksüüdilahus]. Seejärel juhime pimedas ruumis lahustesse tugeva valguskiirte vihu (päikesevalguse või elektrivalguse), nagu on kujutatud joonisel 36. Eest vaadates ei näe meie tõelises lahuses valguskiirte vihu teed, kolloidlahuses täheldame aga heledat koonust (nn. Tyndall'i efekt).


Joonis 37. Ultramikroskoobi skeem.

Heleda koonuse tekkimine on seletatav sellega, et vedelikus olevad aineosakesed hajutavad valgust, nad muutuvad nagu helendavateks punktideks, mistõttu muutub ka kogu valguskiirte kimbu tee kolloidlahuses nähtavaks.

Kolloidosakesi on võimalik vaadelda ka ultramikroskoobi abil (joonis 37). Ultramikroskoobiga vaadeldavat vedelikku ei valgus-

tata alt, nagu tavalise mikroskoobi puhul, vaid küljelt peene valguskiirte vihuga. Valguse hajumise tõttu näivad hõljuvad aineosakesed palju suurematena ja muutuvad seetõttu nähtavaks.

On teada, et kui vedelikus on tahked aineosakesed läbimõõduga üle 0,1 mikroni, siis ei ole vedelik päris läbipaistev ja hõljuvaid aineosakesi on võimalik tavalise mikroskoobi abil kindlaks teha. Kui aineosakeste läbimõõt on tunduvalt väiksem kui 0,1 mikronit, siis muutuvad üksikud aineosakesed nähtamatuks ka ultramikroskoobis, märgatavaks jääb aga siiski valguskiirte vihu tee vedelikus. Lõpuks, kui peenestatud aineosakeste läbimõõdud on väiksemad kui 1 millimikron, siis on valguse hajumine niivõrd tühine, et ka Tyndall'i efekt kaob. Niisugused ühtlased vedelikud on näiteks mitmesuguste ainete tõelised lahused.

Seega võib öelda, et vedelikud jagunevad peenestatud aine osakeste suuruse järgi suspensioonideks ja emulsioonideks, kolloidlahusteks ning tõelisteks lahusteks (vt. tabel 3). Seejuures ei tohi aga unustada, et kolloidlahuste ja tõeliste lahuste vahel ühelt poolt ja nende ning suspensioonide ja emulsioonide vahel teiselt poolt ei ole teravalt väljendatud piiri.

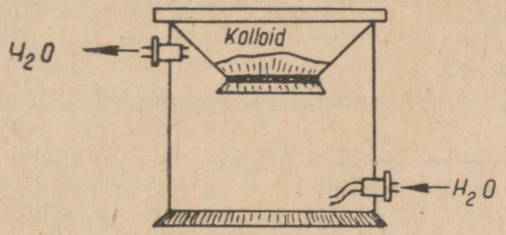
Tabel 3

Iseloomustav tunnus	Vedelik		
	Suspensioon ja emulsioon	Kolloidlahus	Tõeline lahus
1. Välimus	Hägune	Läbipaistev	Läbipaistev
2. Aineosakeste nähtavus	Nähtavad palja silmaga või mikroskoobi abil	Nähtavad ultramikroskoobi abil	Pole nähtavad isegi kõige tugevamal suurendusel
3. Kihistumine	Kihistuvad suhteliselt kiiresti	Kihistuvad ainult pikaajalisel seismisel	Ei kihistu
4. Filtreeritavus	Peetakse kinni tavalise filterpaberi pooride poolt	Tavalise filterpaberi poorid ei pea neid kinni, kuid nad ei pääse ultrafiltri pooridest läbi	Ei peeta kinni ei tavalise filterpaberi ega ultrafiltri pooride poolt
5. Aineosakeste suurus	Enam kui 0,1 mikronit	0,1 kuni 0,001 mikronit	Alla 0,001 mikronit

Kolloidlahuste iseärasuseks on see, et kolloidosakeste suurte mõõtmete tõttu kolloidlahused ei difundeeru läbi poolläbilaskvate vaheseinte, nagu läbi pärgamentpaberi või põie. Sellele omadusele ongi rajatud kolloidlahuste eristamine tõelistest lahustest, mis tekivad keemiliste reaktsioonide puhul.

Niisugust kolloidlahuse eristamist tõelisest lahusest nimetatakse dialüüsiks ja selleks kasutatavat seadet — dialüsaatoriks (joonis 38).

Teiseks kolloidlahuste iseärasuseks on nende omadus sadestuda pikemaaegse seismise järel (mõnikord mitme aasta jooksul). See iseärasus on omane kolloidlahustele, mitte aga tõelistele lahustele. Niisiis on kolloidlahuste oluliseks erinevuseks, võrreldes tõeliste lahustega, nende väike püsivus. Seda saab seletada sellega, et kolloidlahuses olevad aineosakesed, nagu ka tõeliste lahuste osakesed, on alalises kaootilises liikumises, mis ei lase neid oma raskuse mõjul sadestuda. Selliselt liikudes põrkavad kolloidosakesed kokku teiste kolloidosakestega, kleepuvad nende külge ja moodus-



Joonis 38. Dialüsaator.

tavad suuremaid agregaate. Osakeste mõõtmete suurenemisel muutub kolloidlahus häguseks, tekivad silmaga nähtavad helbed, mis aeglaselt sadestuvad põhja. Kolloidosakeste järkjärgulist suurenemist lahuses nimetatakse koaguleerumiseks ehk kalgendumiseks. Koaguleerumist saab esile kutsuda ka soojendamisega (näiteks munavalgelahuse keetmisel). Paljud kolloidlahused koaguleeruvad hapete, aluste ja soolade lahuste toimel. Mõned kolloidlahused moodustavad koaguleerumisel sülditaolise massi, mida nimetatakse geeliks. Sellist protsessi nimetatakse tavaliselt tarretumiseks. Üldtuntud tarretumise näiteks võib olla želatiini kolloidlahuse muutumine tarrendiks. Tarretumisel haaravad kolloidid lahusest enesega palju vett kaasa, nagu see näiteks leiab aset piima hapnemisel.

Kõikides tarrendites toimuvad ajajooksul sügavad muutused; seejuures nad vähenevad ruumalalt ja eraldavad kaasahaaratud vee. Näitena võib tuua tavalise süldi veeldumise, hapupiima muutumise kohupiimaks ja vadakuks.

Paljude kolloidlahustes toimuvate nähtuste iseloom on väga keerukas ja seni lõplikult selgitamata.

Kolloididel on määratu suur praktiline tähtsus mitmesugustes tööstusharudes, nagu nahaparkimisel, värvimisel, seebikeetmisel, fototehnikas jm. Kolloidid etendavad määratut osa bioloogilistes protsessides. Loomade veri, samuti ka taimede mahlad on kolloidlahused.

Kordamisküsimusi.

1. Mida nimetatakse suspensiooniks ja mida emulsiooniks? Tuua näiteid.
2. Mille poolest erineb suspensioon kolloidlahusest ja mille poolest tõelisest lahusest?
3. Mille poolest erinevad kolloidlahused tõelistest lahustest?
4. Kuidas kindlaks teha, kas antud lahus on kolloid- või tõeline lahus?
5. Mis tingib kolloid- ja tõeliste lahuste erinevuse?
6. Mida nimetatakse koaguleerumiseks?
7. Kuidas on võimalik esile kutsuda aineosakeste koaguleerumist kolloidlahuses?
8. Nimetada teile tuntud looduslikke kolloidlahuseid.
9. Nimetada mõningaid teile tuntud protsesse, mis on rajatud kolloidlahuste omadustele.

§ 6. Silikaadid ehitusmaterjalidena.

Räniühenditel on ehitusmaterjalidena suur tähtsus rahvamajanduses. Ränidioksüüd ja silikaadid on klaasi, keraamiliste toodete, portselani, fajansi, sideainete, ehituskivide ja teiste ehitusmaterjalide tooraineks.

1. Klaasitööstus.

Klaasi valmistamist tundsid juba vanad egiptlased. Tavaline klaas on leelis- ja leelismuldmetallide silikaatide ning ränidioksüüdi (liiva) sulam. Tuntakse paljusid klaasiliike. Valmistatava klaasi liik sõltub valitud toorainetest. Nii saadakse tavalist aknaklaasi sooda ja kriidi segu sulatamisel koos valge liivaga (ränidioksüüdiga). Niisuguse klaasi koostis on avaldatav järgmise ligikaudse valemiga: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Aknaklaasi valmistamiseks koostatud sooda (Na_2CO_3), kriidi ($CaCO_3$) ja valge liiva (SiO_2) segu paigutatakse spetsiaalsesse vann-ahju, mida köetakse generaatorigaasiga. Temperatuuril 700° algab naatriumi ja kaltsiumi karbonaatide lagunemine naatriumi ja kaltsiumi oksüüdideks, süsinikdioksüüdi eraldumine ning naatriumi ja kaltsiumi silikaatide tekkimine. Seejuures toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Reaktsioonil tekkinud silikaatidest ja vann-ahjus oleva ränidioksüüdi liiast koosnev segu hakkab sulama ning muutub vedelaks klaasitaoliseks massiks. Ühtlase, läbipaistva ja gaasivaba klaasimassi saamiseks tõstetakse sulami temperatuur 1200—1260 kraadini ning hoitakse sellel, kuni gaasid on klaasimassist eraldunud. Seejärel lastakse klaasimass jahtuda temperatuurini 700—800°, mil ta omandab töötlemiseks vajaliku sitkuse.

Puhta ja läbipaistva klaasi saamiseks tuleb kasutada rauaühen-

ditest vabu tooraineid, sest viimaste esinemisel saadakse mitmesuguse värvusega klaase.

Värvilise klaasi valmistamisel lisandatakse sulanud klaasimassile vastavaid lisandeid. Nii näiteks värvub klaas kahevalentse raua ühendite toimel roheliseks, kolmevalentse raua ühendite toimel kollaseks, kahevalentse koobalti ühendite toimel siniseks, kolmevalentse kroomi ühendite ja kahevalentse vase ühendite toimel roheliseks ning ühevalentse vase ühendite toimel punaseks.

Klaasil ei ole kindlat sulamistemperatuuri. Et sulanud klaasimass muutub jahtumisel järk-järgult sitkemaks, siis on sellest kerge puhuda klaasnõusid, tõmmata torusid ja tahvleid, pressida igasuguseid klaastooteid jne. Tänapäeval valmistatakse paljusid klaastooteid spetsiaalsete masinate abil. Nii näiteks kasutatakse pudelite valmistamiseks pudelipuhumise masinaid, aknaklaasi valmistamiseks klaasitõmbamise masinaid jt.

Raskesti sulava klaasi valmistamisel tarvitatakse sooda (Na_2CO_3) asemel potast (K_2CO_3). Niisugusel klaasil on väiksem termiline paisumine ja kõrgem pehmenemise temperatuur. Seetõttu valmistatakse sellest keemialaboratooriumides kasutatavaid klaasnõusid.

Klaasis oleva kaltsiumoksüüdi (CaO) asendamisel seatina (II)-oksüüdiga (PbO) saadakse täiesti värvuseta, ilusa läike ja kõlaga ning suure valguskiirte murdevõimega klaas, mida kasutatakse kristallklaasi, optilise klaasi ja elektrihõõglampide klaasi valmistamiseks.

Tuleb tähendada, et klaasi tegelik koostis on väga keerukas, sest peale nimetatud põhiliste koostisosade sisaldab klaas veel palju lisandeid.

2. Tsemenditööstus.

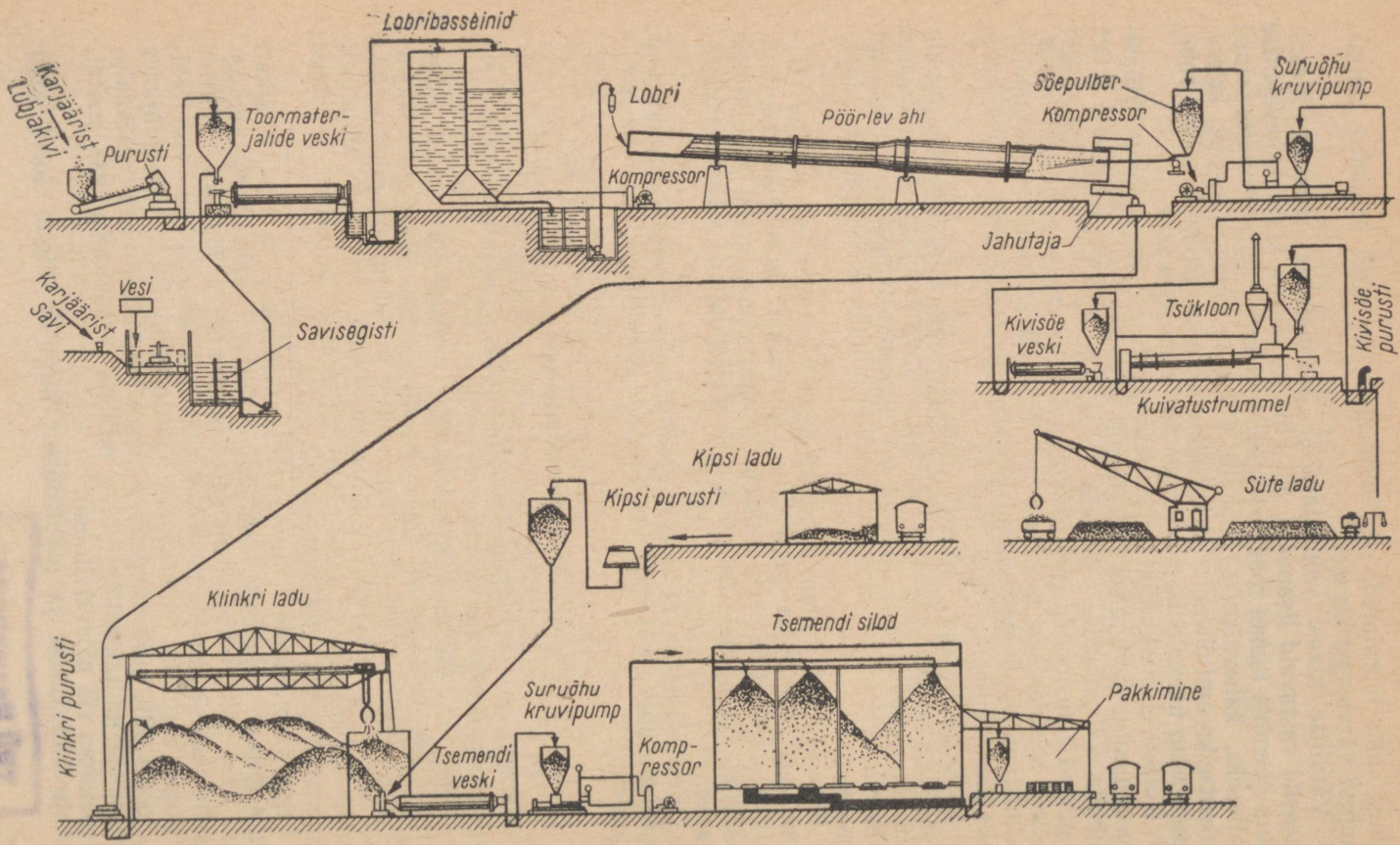
Tsement on tähtsamaid ehitusmaterjale, mida kasutatakse nii mörtide kui betoonide valmistamiseks.

Tsemendi valmistamiseks võetakse kolmest kaaluosast lubjakivist ja ühest kaaluosast savist koosnev segu. Niisuguse koostisega segu esineb vahel ka looduses ning tuntakse l u b j a m e r g l i nime all. Kuna lubjamergli leiukohti esineb looduses suhteliselt harva, siis kasutab enamik tsemenditehaseid lubjakivist ja savist valmistatud kunstlikke segusid.

Segu valmistamises peenestatakse lubjakivi ja savi hoolikalt ning segatakse veega nn. «lobriks». Erifiltrites osaliselt veest vabastatud lobri põletatakse järgnevalt spetsiaalsetes ahjudes. Suurtes tehastes teostub see enamasti kui 150 m pikkades ja kuni 4 m läbimõõduga aeglaselt pöörlevais silindrikujulistes längahjudes (vt. joonis 39), mille kõrgemast otsast lobri sisse viiakse. Madalamast otsast juhitakse ahju kütus, millena kasutatakse kas naftat, kivisöetolmu või põlevkivitolmu.

Ahju kallakusest ja pöörlemisest tingitult liigub lobri ahju

TRÜ Raamatukogu



Joonis 39. Tsemendi tootmise skeem.

seina mööda tuleleegile vastu. Edasiliikumisel kuumeneb lobri pidevalt ning teeb seejuures läbi rea muutusi. Lobris oleva niiskuse aurumine algab kohe pärast tema ahju viimist, s. o. kui lobri on soojenenud temperatuurini, mis veidi ületab 100°. Ahjutsoonis, kus temperatuur on 250—500°, põlevad ära lobri orgaanilised lisandid ning eemaldub keemiliselt seotud vesi. Temperatuuril 900° algab kaltsiumkarbonaadi lagunemine kaltsiumoksüüdiks ja süsinikdioksüüdiks, viimane eraldub ahjust koos põlemisgaasidega. Ahjutsoonis, kus temperatuur on 1200—1300°, algab tekkinud kaltsiumoksüüdi ühinemine segus oleva ränidioksüüdiga (SiO_2),. alumiiniumoksüüdiga (Al_2O_3) ja raud(III)oksüüdiga (Fe_2O_3), kusjuures moodustuvad keeruka koostisega silikaadid, aluminaadid ja teised ühendid. Ahju kõige kuumemas tsoonis, temperatuuril 1400—1500°, algab tekkinud ühenditest koosneva segu paakumine, mille tulemusena saadakse paakunud kõva mass, nn. tsemendiklinker.

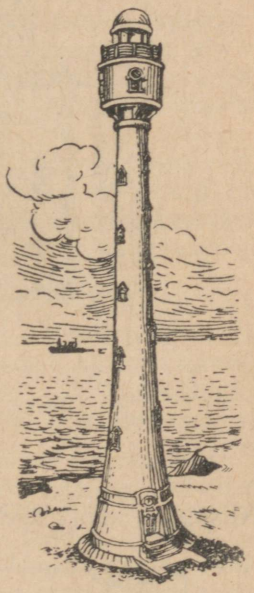
Ahju madalamast otsast väljuv klinker jahutatakse vastavates seadmetes ning hoitakse enne jahvatamist mõned nädalad laos. Seejärel alles jahvatatakse klinker spetsiaalsetes veskites tolmpeeneks tsemendiks. Jahvatamisel lisandatakse klinkrile saadava tsemendi omaduste parandamiseks veel mitmesuguseid lisandeid. Tsemendi tootmise skeem on kujutatud joonisel 39.

Tsement on väga peenike rohekashall pulber. Tsemendi kvaliteet sõltub selle koostisest ning jahvatuspeensusest. Mida peenemaks on tsement jahvatatud, seda parem on tema kvaliteet, s. t. seda suurem on tema sidumisvõime.

Tsemendi ja vee segamisel tekib nn. tsemenditainas, mis on paks ja sitke nagu hapukoor. Mõne aja pärast muutub tsemenditainas tihedamaks, algab tsemendi tardumine. Tardumisele järgneb tsemenditaina kivistumine, mille kestel tahke tsemenditainas muutub tsementkiviks.

Vette asetatud tsementkivi ei pehmene ega purune vee mõjul, vaid muutub vee ja tsemenditerakeste vahelise keemilise reaktsiooni toimel üha tugevamaks.

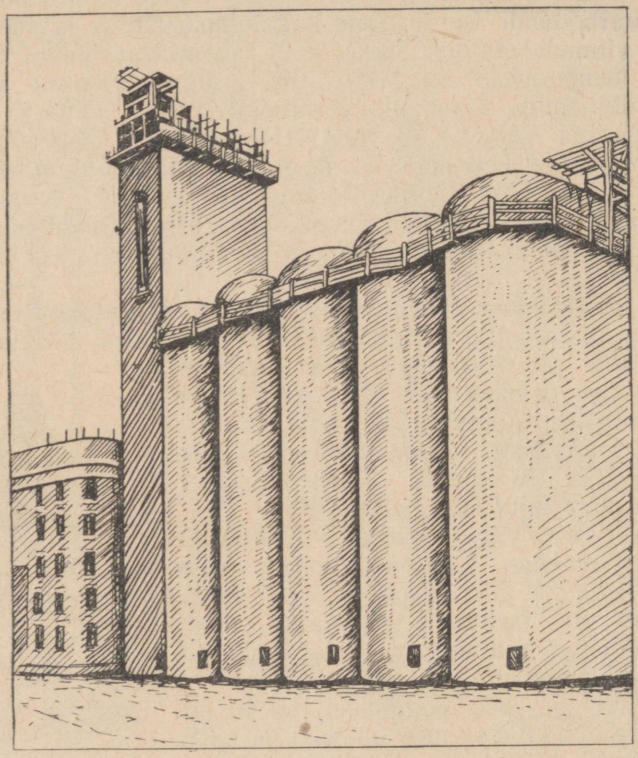
Tuntakse mitmeid tsemendi liike. Nõukogude Eestis valmistab tsementi Kundas asuv tsemenditehas.



Joonis 40. Raudbetoonist tuletorn.

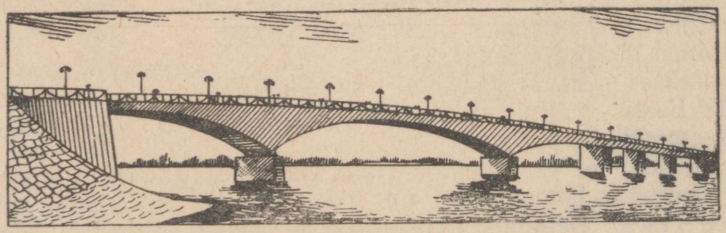
Tsemendi, vee ja täiteaine (liiva, kruusa, killustiku jm.) segamisel saadakse betoonisegu, mis tsemendi kivistumisel muutub betooniks. Betoonist püstitatakse suuri ehitisi — hooneid, sildu, tamme jne. Betoonile suurema tugevuse andmiseks paiguta-

takse sellesse raudarmatuur. Niisugust armeeritud betooni tuntakse r a u d b e t o o n i nime all. Raudbetoonil on suur mehaaniline tugevus ning temal on kaasaegses ehitustehnikas määratu suur tähtsus. Joonistel 40, 41 ja 42 on kujutatud mõned raudbetoonist valmistatud ehitised.



Joonis 41. Raudbetoonist teraviljaelevaator.

Hoonete seinte ladumisel kasutatakse ehituskivide sidumiseks m ö r t i, milleks võib kasutada ka tsemendi, vee ja liiva segu. Niisugune mört kivistub ka vees.



Joonis 42. Raudbetoonist püstitatud sild.

Tänapäeval kasutatakse hoonete püstitamisel ka monteeritavaid betoonsuurplokke, mis valmistatakse vastavates tehastes ning tuuakse ehitusplatsile valmiskujul. Kuna tavalise betooni olulisemaks puuduseks on suur mahukaal ja soojusejuhtivus, siis on viimasel ajal hakatud kasutama kergeid betoone, näiteks vahtbetoone. Viimast valmistatakse tsemendi[1], liiva, vee ja vahu segust. Niisugusest betoonist suurplokid on kerged ja väikese soojusejuhtivusega.

3. Keraamikatööstus.

Keraamikatööstuse tooraineks on savi. Savi põhilisteks omadusteks, millest on tingitud tema tööstuslik kasutamine, on plastilisus ja kõvastumine põletamisel. Savist vormitud tooted muutuvad pärast põletamist mehaaniliselt tugevaks ning atmosfääri mõjudele vastupidavaks.

Sõltuvalt toodete liigist ja kasutatava savisegu koostisest jaguneb keraamika ehituskeraamikaks ja nõudekeraamikaks. Ehituskeraamika-toodete hulka kuuluvad ehitustellised, pottsepatooted, katusekivid, seinte katteplaadid jne. Nõudekeraamika-toodetest tuleks mainida fajansist ja portselanist lauanõusid, majapidamistarbeid, laboratooriuminõusid ja iluasju.

Ehitusmaterjale (telliseid, katusekive jt.) ning tavalisi pottsepatooteid (potte, kausse jt.) valmistatakse harilikult madalama kvaliteediga savidest, kuna portselanesemete jaoks kasutatakse kõrgekvaliteedilist valget savi (kaoliini), millele lisandatakse kvartsi ja päevakivi.

Tavalisi keraamikatooteid põletatakse allpool nende pehmenemistemperatuuri. Seetõttu on niisuguste toodete seinad urbsed ja lasevad vedelikke ning gaase läbi. Selle ärahoidmiseks kaetakse keraamikatoodete pind õhukese, läbipaistva klaasitaolise glasuurikihiga.

Tuntakse väga mitmesuguse koostisega glasuure. Glasuuri valmistamiseks võetava segu koostisse kuuluvad peamiselt päevakivi, kaoliin, kriit, sooda, potas, booraks ja mõned teised ained. Glasuurisegu kantakse tootele enne põletamist. Portselan- ja fajansstoodetele kantakse glasuurisegu pärast põletamist, mis seejärel põletatakse teistkordselt. Sulav glasuurisegu katab tooteid ilusa, läikiva kaitsekihiga.

Odavaid keraamikatooteid (ahjupotte, savikausse jt.) glasuuritakse tavaliselt keedusoola abil, milleks enne toodete põletamise lõppu heidetakse ahju veidi keedusoola. Toote koostises olev ränidioksüüd reageerib seejuures keedusoola auruga ning tekitab toote pinnal klaasitaolise glasuurikihi.

---

[1] Nõukogude Eestis on hakatud tsemendi asemel kasutama jahvatatud põlevkivituhka (kukermiiti). Toimetus.

1. Nimetada klaasi tootmiseks kasutatavaid tooraineid.
2. Missugused keemilised reaktsioonid kulgevad klaasi valmistamisel?
3. Missugusele klaasi omadusele põhineb klaastoodete valmistamine?
4. Nimetada teile tuntud klaastooteid.
5. Millest valmistatakse tsementi?
6. Missugused protsessid on tsemendi tootmise aluseks?
7. Nimetada tsemendi omadusi.
8. Milleks kasutatakse tsementi?
9. Millele põhineb savitoodete valmistamine?
10. Mis on glasuur ning milleks kasutatakse teda keraamikatööstuses?

§ 7. Süsinikurühma keemiliste elementide iseloomustus.

Käesolevas peatükis tutvusime süsiniku ja räni tähtsamate omadustega ning nende lihtsamate ühenditega. Väliselt ja oma ühendite omadustelt on need kaks keemilist elementi teineteisele üsna lähedased. Mõlemad keemilised elemendid esinevad mitmes allotroopses teisendis.

Süsiniku ja räni ühenditest võib kõige iseloomulikumateks lugeda nende hapniku- ja vesinikuühendeid. Vaatleme esimesi.

Süsinik ja räni moodustavad hapnikuga kaht liiki ühendeid. Esimesse liiki kuulub süsinikoksüüd (CO) ja ränioksüüd (SiO), milledes süsinik ja räni on kahevalentsed. Teise liiki kuuluvad süsinikdioksüüd (CO_2) ja ränidioksüüd (SiO_2), mis on hapete anhüdriidid ning milledes süsinik ja räni on neljavalentsed. Mõlemad anhüdriidid annavad analoogilisi happeid, mis oma iseloomult kuuluvad nõrkade hapete hulka.

Süsinikul ja ränil on nõrgalt avalduvad mittemetallilised omadused. Mõlemad keemilised elemendid annavad vesinikuga analoogilisi ühendeid: metaani (CH_4) ja silaani (SiH_4). Ka vesinikuühendites on süsinik ja räni neljavalentsed.

Sarnasuse kõrval võime täheldada ka olulisi erinevusi. Näiteks leidub süsinikku looduses vabas olekus, räni aga mitte. Süsinikdioksüüd on tavalisel temperatuuril gaasiline aine, mis kõrgemal temperatuuril laguneb kergesti. Ränidioksüüd on seevastu tahke aine, mis ei lagune ka kõige kõrgematel temperatuuridel. Süsihapet ei tunta vabas olekus, ränihapet aga küll, kuigi ta kergesti laguneb anhüdriidiks ja veeks. Tuntakse ainult üht süsihapet — H_2CO_3, sest praktiliselt on olemas ainult selle soolad. Ränihappeid, arvestades nende soolade järgi, on suur hulk. Metaan on püsiv gaas, mis süttib alles kõrgel temperatuuril, kuna silaan süttib õhus iseenesest.

Peale selle on veel terve rida teisi erinevusi, kuid need süsiniku ja räni omaduste erinevused on siiski seaduspäraselt seotud nimetatud keemiliste elementide aatomkaaluga. Tabelis 4 on kõrvutatud mõned tähtsamad süsiniku ja räni füüsikalised ja keemilised omadused.

	Süsinik	Räni
Keemiline sümbol	C	Si
Aatomkaal	12,011	28,09
Erikaal	amorfne — 1,86 teemant — 3,5 grafiit — 2,3	kristalliline — 2,35
Sulamistemperatuur (° C)	3500	1415
Keemistemperatuur (° C)	4000	2400
Agregaatolek	tahke	tahke
Valents vesiniku suhtes	4	4
Peaühend vesinikuga	CH_4	SiH_4
RH_4 keemistemperatuur (° C)	—161,4	—112
RH_4 sulamistemperatuur (° C)	—184	—185
Valents hapniku suhtes	2 ja 4	2 ja 4
Hapnikuühendid	CO ja CO_2	SiO ja SiO_2
RO_2 keemistemperatuur (° C)	—78,5	2590
RO_2 sulamistemperatuur (° C)	—57	1470 (kvarts)
Happed	H_2CO_3	H_2SiO_3

Halogeenide, hapniku-, lämmastiku- ja süsinikurühma kuuluvate keemiliste elementide omaduste võrdlemisel võib leida samuti seaduspärast sarnasust ja erinevust nende rühmade vahel. Kõik nimetatud rühmadesse kuuluvad keemilised elemendid on mittemetallid, mis moodustavad happeid. Tuleb aga tähendada, et need ühised omadused seaduspäraselt muutuvad nõrgenemise suunas alates halogeenidest süsiniku ja räni poole. Nii näiteks moodustavad halogeenid keemiliselt kõige aktiivsemaid happeid, süsinik ja räni aga annavad üsna nõrku happeid. Halogeenid ühinevad teiste keemiliste elementidega väga energiliselt, süsinik ja räni seevastu väga raskelt. Hapniku- ja lämmastikurühma kuuluvad keemilised elemendid on nende vahel nagu keskses asendis.

Halogeenid on tüüpilised mittemetallid, mida aga ei saa ütelda süsinikurühma keemiliste elementide kohta. Kuigi viimased on mittemetallid, esineb neil nõrgalt ka metallilisi omadusi. Näiteks süsi ja räni juhivad elektrit, mis on metallide iseloomulikuks omaduseks.

Sellest järeldub, et keemiliste elementide perioodilises süsteemis leidub niisuguseid keemilisi elemente, milledel on nii metallide kui ka mittemetallide omadusi. Nad on nagu ülemineku-elementideks mittemetallidelt metallidele.

II peatükk.

METALLID.

§ 1. Sissejuhatus.

Olles õppinud tundma tähtsamaid mittemetallilisi keemilisi elemente, nagu fluori, kloori, broomi, joodi, hapnikku, väävlit, süsinikku ja räni, alustame nüüd tähtsamate metalliliste keemiliste elementide käsitlusega. Metallide omadusi tuleb õppida tundma juba seepärast, et nad etendavad esmajärgulist ja väga tähtsat osa meie igapäevases elus. Meie teame, et metallidest valmistatakse igasuguseid masinaid, nii lihtsaid kui keerukaid. Masinad omakorda võimaldavad mehhaniseerida igasuguseid töid, mis tunduvalt kergendab inimese tööd ning tõstab tema tööviljakust.

§ 2. Metallide üldomadused.

1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus.

Keemiliste elementide perioodilises süsteemis asetsevad metallid I ja II rühmas (pea- ja kõrval-allrühmades), III rühmas (pea-allrühmas allpool boori ja kogu kõrval-allrühmas), V rühmas (pea-allrühmas allpool telluuri ja kogu kõrval-allrühmas), VII rühmas (ainult kõrval-allrühmas) ja VIII rühmas.

Kui vaadelda metalliliste keemiliste elementide asetust perioodides, siis selgub, et metalle leidub peamiselt perioodide alguses. I perioodis ei ole ühtegi metalli. II perioodi kaks esimest keemilist elementi on metallid (liitium ja berüllium), III perioodis on kolm esimest keemilist elementi metallid (naatrium, magneesium ja alumiinium), IV perioodis on 14 metalli ja ainult kolm mittemetalli (arseen, seleen ja broom), V perioodis on 15 metalli ja kaks mittemetalli (telluur ja jood), VI perioodis on 30 metalli ja üks mittemetall (astatiin), kuna VII, veel lõpetamata periood koosneb ainult metallilistest keemilistest elementidest.

Seega tänapäeval tuntud 101 keemilisest elemendist on 79 metal-

lid, kuna ülejäänud on mittemetallid ja inertsed gaasid. Mittemetallide ja inertsete gaaside asetust keemiliste elementide perioodilises süsteemis kujutab näitlikult tabel 5; tabeli täitmata ruutudes asetsevad metallilised keemilised elemendid.

Tabel 5

Perioodid	Keemiliste elementide rühmad								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	O
I	H	—	—	—	—	—	—	—	He
II			B	C	N	O	F		Ne
III				Si	P	S	Cl		Ar
IV					As	Se	Br		Kr
V						Te	J		Xe
VI		Metallid					At	Metallid	Rn
VII									?

Kui tõmmata keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelis diagonaal vesinikust kuni uraanini, jättes seejuures välja metallidest koosneva VIII rühma, siis jäävad metallid vasakpoolsesse kolmnurka.

Vaadeldes keemiliste elementide asetust perioodilises süsteemis, leiame järgmisi seaduspärasusi metallide omaduste muutumises.

1. Iga perioodi esimesel kohal on teravalt avalduvate metalliliste omadustega leelismetallid. Perioodis leelismetallile järgnevatel keemilistel elementidel nõrgenevad metallilised omadused järk-järgult. See on seletatav sellega, et igas perioodis väheneb keemilise elemendi järjekorranumbri suurenemisega keemilise elemendi aatomi raadius ning suureneb tuuma laeng, mistõttu valentselektronid tugevamini kinni hoitakse.

Metalliliste keemiliste elementide aatomitе suurtest raadiustest on põhjustatud valentselektronide nõrk külgetõmbamine aatomi tuuma poolt, mistõttu niisuguste metallide aatomid on võimelised kergesti kaotama valentselektrone, avaldades seejuures positiivset valentsi ja muutudes positiivselt laetud ioonideks.

2. Pea-allrühmades suurenevad keemiliste elementide metallilised omadused järjekorranumbri suurenemisega. See on seletatav sellega, et pea-allrühmades asetsevate keemiliste elementide järjekorranumbri järkjärgulise kasvamisega suurenevad elementide aatomite raadiused. Järelikult nõrgeneb ka valentselektronide kinnihoidmine ning aatomid võivad kergemini kaotada valentselektrone.

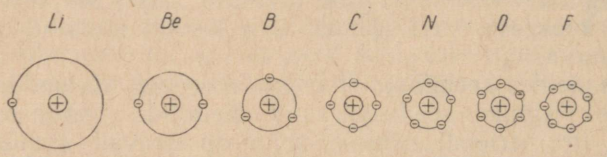
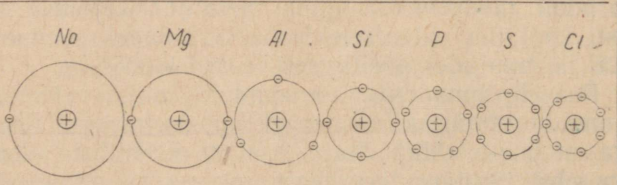
Vaadeldes keemiliste elementide aatomite ehitust perioodide järgi, leiame, et metallide aatomid erinevad oma ehituselt mittemetallide aatomitest. Tüüpiliste metallide aatomitel on väike arv valentselektrone (1, 2, 3). Metallide aatomite raadiused on tavali-

selt suuremad kui keemiliste elementide perioodilises süsteemis nendega samas reas asetsevatel mittemetallide aatomitel.

Näitena käsitleme II ja III perioodi keemiliste elementide aatomite raadiusi (vt. tabel 6).

Toodud tabelist 6 nähtub, et keemiliste elementide aatomite raadiused vähenevad seaduspäraselt ja järk-järgult vasakult paremale, s. t. metallidelt mittemetallide suunas. On kergesti arusaadav, et niisugune keemiliste elementide aatomite raadiuste järkjärguline vähenemine perioodis toimub aatomi tuumalaengu suurenemise mõjul.

Tabel 6

Teine periood	Li	Be	B	C	N	O	F
Aatomituuma laeng	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9
Aatomi raadius ongströmides	1,56	1,11	0,89	0,77	0,74	0,73	0,72
Aatomi skeem (skeemil on kujutatud ainult valentselektronid)							
Kolmas periood	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Aatomituuma laeng	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17
Aatomi raadius ongströmides	1,92	1,60	1,43	1,16	1,11	1,04	0,99
Aatomi skeem (skeemil on kujutatud ainult valentselektronid)							

Aatomi tuumalaengu suurenemine
Aatomi raadiuse suurenemine

Aatomi tuumalaengu suurenemine
Aatomi raadiuse vähenemine

2. Metallide leidumine looduses.

Tuletame meelde, et maakera koor koosneb peamiselt mittemetallilistest keemilistest elementidest. Teatavasti leidub maakera koores 49% hapnikku ja 26% räni.

Maakera koores enamlevinud metalliks on alumiinium. Sellele järgnevad raud, kaltsium, naatrium, magneesium, titaan, mangaan ja teised ülejäänud metallid (vt. diagramm joonisel 43 ja 44). Tööstuses laialdaselt kasutatavaid metalle, nagu vaske, tsinki, tina ja teisi, leidub maakera koores tähtsuseta kogustes.

3. Metallide füüsikalised omadused.

Erinevalt mittemetallidest on metallidel teatud ühised omadused. Selliste ühiste omaduste hulka kuulub näiteks nn. *metalliläige*. Tuleb tähendada, et metalliläiget täheldame ainult siis, kui metall esineb sileda pinnaga kompaktse tükina. Pulbrina on enamik metalle hallid või mustad. Ainult mõned metallid, nagu magneesium ja alumiinium, säilitavad oma läike ka pulbrina.

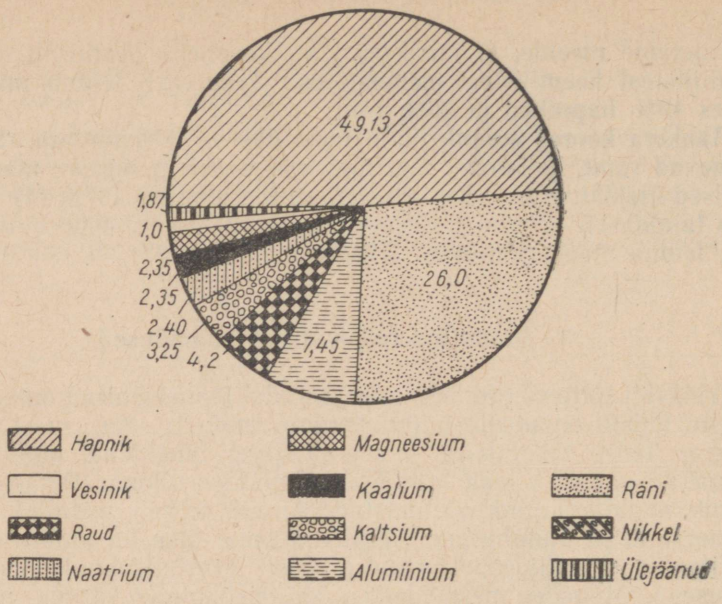
Enamiku metallide poleeritud pind on terashalli kuni hõbevalge värvusega. Mõnedel metallidel on ka teistsugune värvus, näiteks vask on punane, kuld kollane ja vismut punakas.

On tavaks tööstuses kasutatavaid metalle jaotada tinglikult kahte rühma — *mustadeks ja värvilisteks metalliideks*. Mustade metallide rühma kuuluvad raud ja kõik raua sulamid (terased ja malmid). Nimetus mustad metallid on tingitud sellest, et raud ja selle sulamid on töötlemata kujul kaetud musta oksüüdikihiga. Kõik ülejäänud metallid ja nende sulamid kuuluvad värviliste metallide rühma.

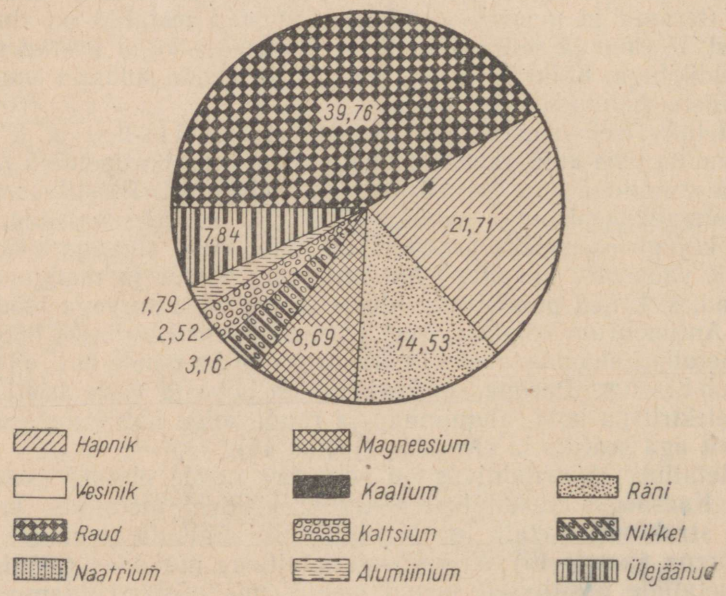
Metalle iseloomustab veel nende *plastilisus*, s. t. omadus muuta oma kuju väliste jõudude mõjul ilma purunemata ja säilitada muutunud kuju pärast jõu mõju lakkamist. Plastilisi metalle on võimalik sepistada, traadiks tõmmata, lattideks valtsida, vastava kujuga esemeteks pressida või muul viisil survega töödelda. Ainult väike arv metalle, nagu antimon, vismut ja mangaan, on haprad, s. t. neil puudub plastilisus ja nad pole survega töödeldavad. Antimoni on võimalik isegi portselanuhmris pulbriks hõõruda.

Metalle iseloomustavaks iseärasuseks on ka nende hea *elektrijuhtivus*. Parimad elektrijuhid on hõbe ja vask, hästi juhivad elektrit ka kuld, alumiinium ja raud; kõige halvemini juhivad elektrit aga seatina ja elavhõbe (joonis 45).

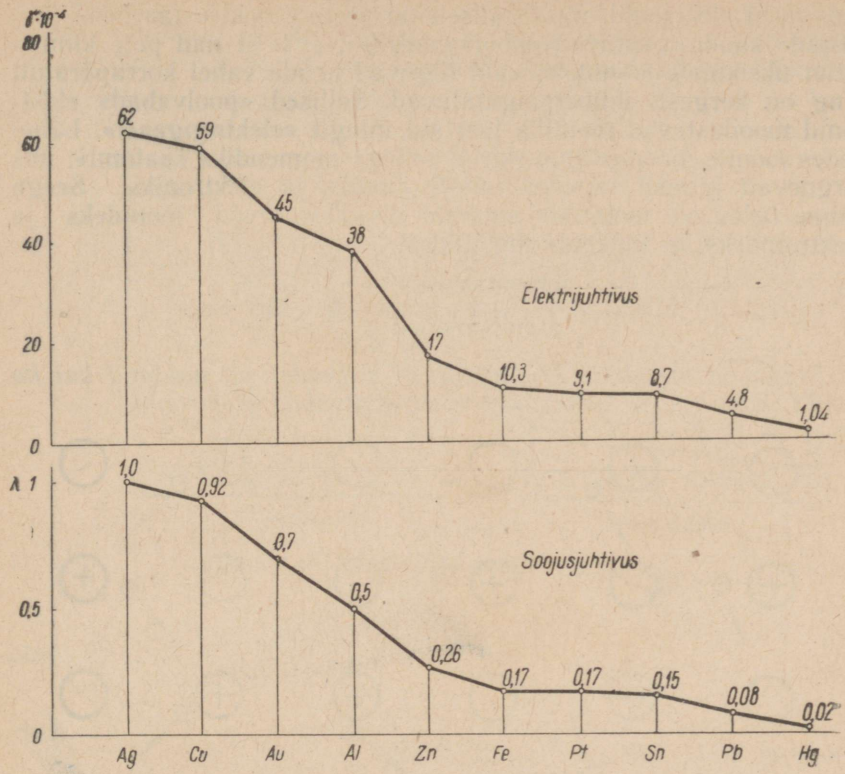
Metallide elektrijuhtivus on seletatav nende ehituse iseärasusega. Kaasaegse ettekujutuse põhjal on kõikidel metallidel kristalliline struktuur. Metalli iga kristalli võib kujutada ruumilise kristallvõrena (joonis 46). Niisuguse kristallvõre nurkades (joonis 47) on metallide positiivselt laetud ioonid, mis püsivad enam-vähem kindlalt oma kohtadel. Metallide ioonid on elektronidest ümbritse-



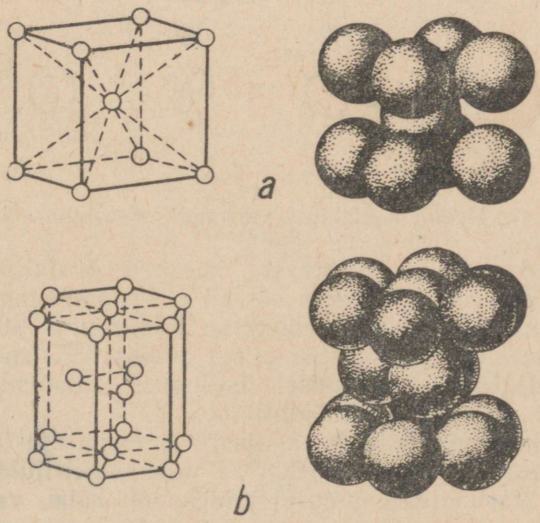
Joonis 43. Keemiliste elementide suhteline sisaldus maakera koores (lito-, hüdro- ja atmosfääris).



Joonis 44. Keemiliste elementide suhteline sisaldus maakeras.



Joonis 45. Tähtsamate metallide elektri- ja soojusjuhtivus.

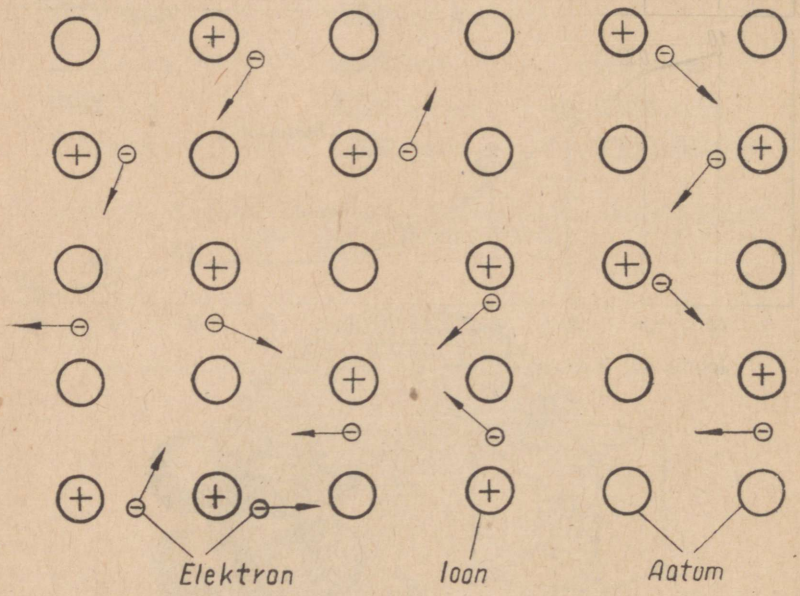


Joonis 46. Metallide kristallvõrede liike.

tud. Need elektronid, mis osaliselt on seotud elektrostaatiliste jõuväljade kaudu, osutuvad «poolvabadeks», s. t. et nad pole kinnistatud üksikutele ioonidele, vaid liiguvad nende vahel korrapäratult ning on kergesti ümberpaigutatavad. Sellised «poolvabad» elektronid moodustavad metallis just kui mingit «elektrongaasi». Lähenedes ioonile moodustab elektron sellega momendiks «aatomi», mis järgnevalt kiiresti laguneb uuesti iooniks ja elektroniks. Seega võime öelda, et metallide aatomid dissotsieeruvad ioonideks ja elektronideks ka tahketes metallides:

$$Me^{\circ} \underset{\text{atomisatsioon}}{\overset{\text{ionisatsioon}}{\rightleftharpoons}} Me^{+} + e^{-}$$

Seega on metallide kristallvõrede nurkades nii aatomid kui ka ioonid, kuna nende vahel asetsevad poolvabad elektronid.

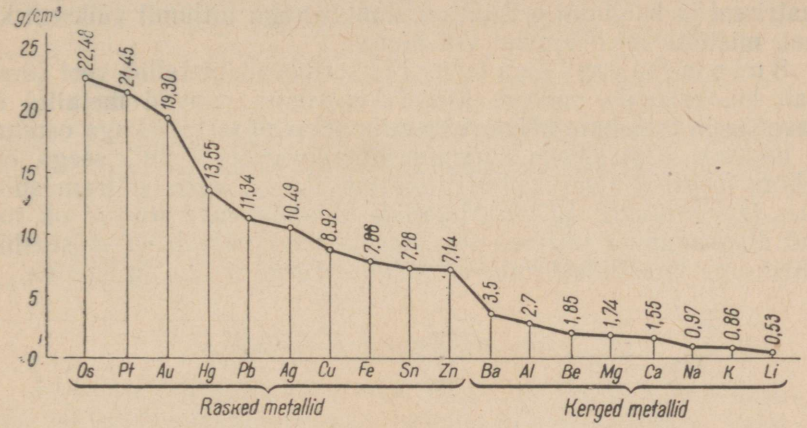


Joonis 47. Metalli kristallilise struktuuri skemaatiline kujutis.

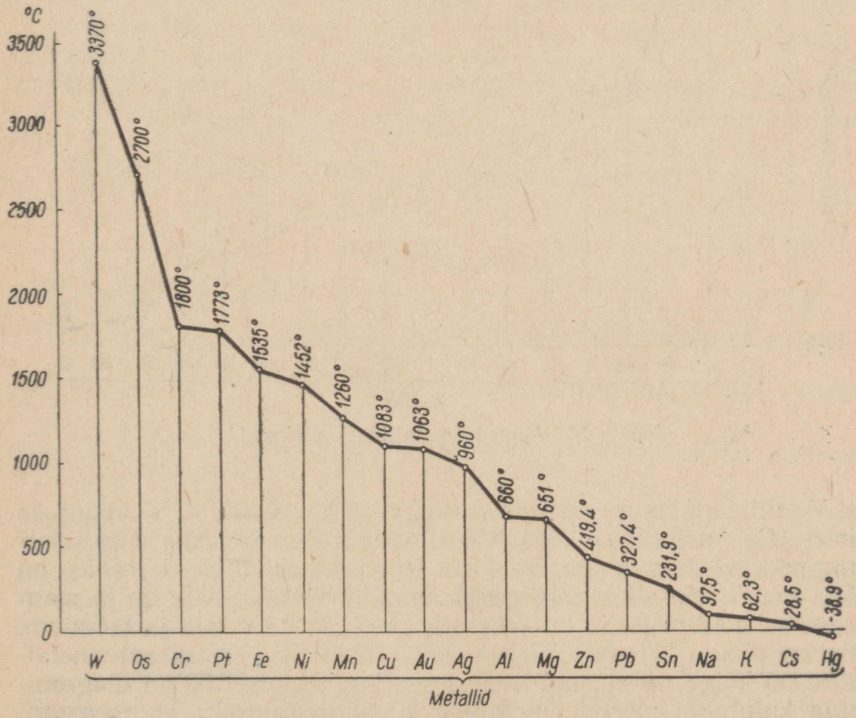
Lülides juhtme (mis teatavasti koosneb metallikristallidest) elektriahelasse, kaotavad temas olevad elektronid oma vaba liikumise ning omavad suunatud liikumise. Elektronide liikumist juhtmes pidurdavad aga ioonid. Seejuures avaldavad erinevate metallide ioonid elektronide liikumisele isesugust takistust. Viimasest ongi tingitud metallide elektrijuhtivus.

Metallid juhivad hästi ka soojust. Soojusjuhtivuselt reastuvad metallid samas järjekorras nagu elektrijuhtivuse järgi (joonis 45). Parimateks soojusejuhtideks on hõbe, vask, kuld ja alumiinium.

Metallide e r i k a a l kõigub suurtes piirides. Metallid jagatakse tinglikult kahte rühma: k e r g e t e k s ja r a s k e t e k s metallideks. Kergete metallide rühma kuuluvad kõik metallid eri-



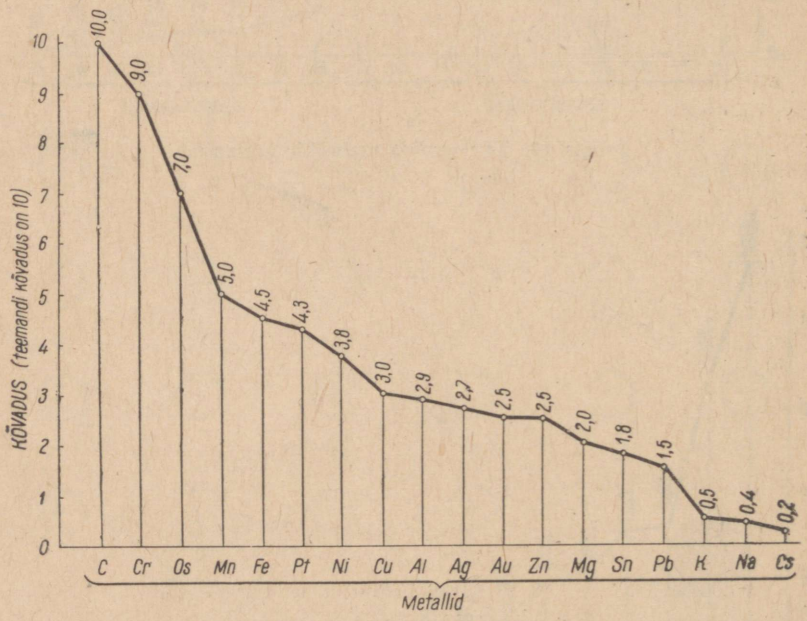
Joonis 48. Tähtsamate metallide erikaalud.



Joonis 49. Tähtsamate metallide sulamistemperatuurid.

kaaluga alla 5 g/cm³, raskete metallide rühma aga erikaaluga üle 5 g/cm³. Joonisel 48 toodud diagrammist nähtub, et kõige kergemaks metalliks on liitium (0,53 g/cm³), kuna kõige raskemaks metalliks on osmium (22,5 g/cm³). Samast diagrammist selgub, et naatriumi ja kaaliumi erikaal on samuti nagu liitiumil väiksem kui veel, mistõttu need ujuvad vee pinnal.

S u l a m i s t e m p e r a t u u r i l t erinevad metallid veel järsemalt kui erikaalu poolest. Kõige kergemini sulavad metallid on elavhõbe ja tseesium, kõige raskemini sulavad metallid aga osmium ja volfram. Elavhõbeda sulamistemperatuur on —39°, seega esineb ta tavalisel temperatuuril vedelas olekus, kuna volfram sulab alles temperatuuril 3370°. Metallide sulamistemperatuurid on toodud diagrammina joonisel 49. Diagrammist nähtub, et tööstusliku tähtsusega metallidest sulavad kõige kergemini tina ja seatina.



Joonis 50. Mõnede metallide kõvadused.

Metallide tähtsaks omaduseks on veel k õ v a d u s. Kõvaduseks nimetatakse metalli omadust vastu panna teise kõvema keha sissetungimisele tema pinnasse. Mitmesuguste metallide kõvadus on väga erinev. Metallidest kõige kõvemad on kroom, volfram ja mangaan, pehmed metallid on seevastu kaalium, naatrium ja tseesium, mis on noaga kergesti lõigatavad. Tööstusliku tähtsusega metallidest on kõige pehmemad tina ja seatina. Joonisel 50 on diagrammina kujutatud mõnede metallide kõvadus (aluseks on teemandi kõvadus).

1. Milles on oluline vahe metallide ja mittemetallide vahel elektronteooria seisukohalt?
2. Kus kohas keemiliste elementide perioodilises süsteemis peaks asetsema keemiliselt kõige aktiivsem metall?
3. Mispärast pole võimalik teha teravat vahet keemiliste elementide jaotamisel metallideks ja mittemetallideks?
4. Missugused füüsikalised omadused on iseloomustavad metallidele?
5. Nimetada kõige kergemaid ja kõige raskemaid metalle.
6. Missugused tööstuses kasutatavatest tavalistest metallidest on kõige kergemad ja missugused kõige raskemad?
7. Missuguseid metalle nimetatakse tööstuses mustadeks metallideks ja missuguseid värvilisteks metallideks?
8. Nimetada kõige kergemini ja kõige raskemini sulavaid metalle.
9. Nimetada kõvemaid ja kõige pehmemaid metalle.
10. Mispärast valmistatakse elektrijuhtmeid mõningatel juhtudel vase asemel alumiiniumist?

4. Metallide keemilised omadused.

Metallide keemiline aktiivsus. Metallide keemiliseks iseärasuseks on nende omadus ühineda paljude mittemetallidega. Seejuures toimuval keemilisel protsessil kaotavad metallide aatomid kergesti valentselektrone ja muutuvad positiivselt laetud ioonideks — k a t i o o n i d e k s. Mittemetallide aatomid seevastu võtavad juurde metallide aatomite poolt kaotatud valentselektrone ning muutuvad negatiivselt laetud ioonideks — a n i o o n i d e k s. Keemilisel reageerimisel tekkinud metallide katioonid ühinevad mittemetallide anioonidega, moodustades seejuures neutraalseid molekule.

Näitena käsitleme raua reageerimist väävliga:

$$Fe + S = FeS \quad (2e)$$

Reaktsiooni olemus:

1) $Fe - 2e = Fe^{++}$ raua-aatom kaotab kaks valentselektroni ja muutub katiooniks

2) $S + 2e = S^{--}$ väävli-aatom liidab kaks valentselektroni ja muutub aniooniks

3) $Fe^{++} + S^{--} = FeS$ katiooni ja aniooni ühinemisel tekib neutraalne molekul

Valentselektronide loovutamine ei avaldu kõigil metallide aatomitel ühesuguselt, ühed metallide aatomid kaotavad neid kergemini, teised aga raskemini. Valentselektronide kaotamise kerguse põhjal võib metallid reastada järgmisse ritta, mida nimetatakse m e t a l l i d e a k t i i v s u s e r e a k s:

Neutraalsete aatomite keemilise aktiivsuse langemissuund

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Ioonide poolt elektronide liitmise võime langemissuund

Metallide aktiivsuse rea avastajaks oli kuulus vene keemik N. N. Beketov.

Rea algul seisavad aktiivsed leelismetallid kaalium ja naatrium, mille aatomid loovutavad valentselektrone väga kergesti. Nendele järgnevad kahevalentsed leelismuldmetallid kaltsium ja magneesium, millede aatomid kaotavad valentselektrone samuti kergesti, kuid raskemini kui kaaliumi- ja naatriumi-aatomid. Piki rida paremale liikudes väheneb metallide aatomite võime kaotada valentselektrone, s. t. suureneb metallide aatomite võime valentselektrone kinni pidada. Valentselektrone hoiavad kõige tugevamini kinni hõbeda-, plaatina- ja kulla-aatomid.

Metallide aatomite võimest valentselektrone kaotada sõltub metallide keemiline aktiivsus. Seega on keemiliselt kõige aktiivsemateks metallideks kaalium ja naatrium; keemiliselt kõige passiivsemateks metallideks on aga hõbe, plaatina ja kuld.

Metallide keemilisest aktiivsusest sõltub aga nende võime reageerida keemiliselt hapnikuga, väävliga, halogeenidega, veega, hapetega ning sooladega.

Keemilisi elemente, millede aatomid loovutavad valentselektrone, nimetatakse redutseerijateks ehk taandajateks. Metalli redutseerimisvõime sõltub tema asetusest metallide aktiivsuse reas. Parimateks redutseerijateks metallidest on kaalium ja naatrium.

Keemilisi elemente, millede aatomid liidavad valentselektrone, nimetatakse oksüdeerijateks ehk hapendajateks. Head oksüdeerijad on hapnik ja halogeenid.

Reaktsioone, millede puhul keemilise elemendi aatomid kaotavad valentselektrone, nimetatakse oksüdeerumisreaktsiooniks. Näiteks raua ühinemisel väävliga kaotab raua-aatom kaks valentselektroni, järelikult oksüdeerub raud.

Reaktsioone, millede puhul keemilise elemendi aatomid liidavad valentselektrone, nimetatakse redutseerumisreaktsioonideks. Näiteks tsingi ühinemisel väävliga liidab väävli-aatom kaks valentselektroni, järelikult redutseerub väävel:

$$\overset{2e}{\overbrace{\quad\downarrow\quad}}$$

$$Zn + S = ZnS$$

$$Zn - 2e = Zn^{++} \quad \text{oksüdeerumine}$$

$$S + 2e = S^{--} \quad \text{redutseerumine}$$

Elektronteooria seisukohalt *on metallideks need keemilised elemendid, millede aatomitel on omadus loovutada valentselektrone. Mittemetallideks aga on keemilised elemendid, millede aatomitel on omadus mitte ainult loovutada valentselektrone, vaid peamiselt liita valentselektrone.*

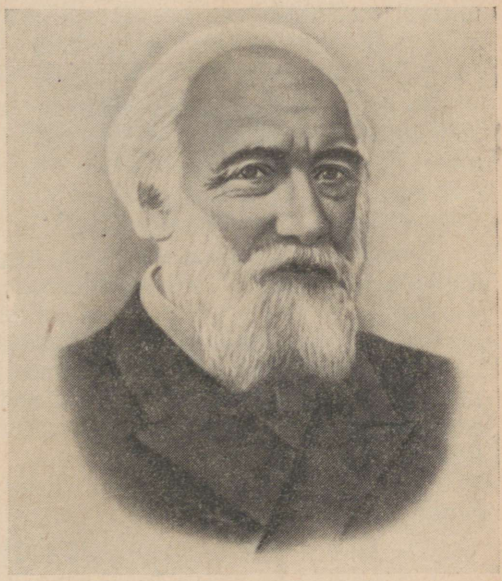
Mida kergemini keemilise elemendi aatomid loovutavad oma valentselektrone, seda enam avalduvad sellel metallilised omadused, seda keemiliselt aktiivsemaks metalliks on mainitud element.

Tuleb aga tähendada, et Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi mistahes perioodis puudub terav piir enam metalliliste omadustega keemiliste elementide ja enam mittemetalliliste omadustega keemiliste elementide vahel, kuna igas perioodis leidub keemilisi elemente, milledel võib täheldada kõiki üleminekuid mittemetallilistelt omadustelt metallilistele. Niisugused üleminekuelemendid asetsevad vastava perioodi keskkohas.

AKADEEMIK BEKETOV.

Nikolai Nikolajevitš Beketov sündis aastal 1826. Pärast Kaasani ülikooli lõpetamist töötas Beketov samas silmapaistva vene keemiku professor N. N. Zinini assistendina. Aastail 1859 kuni 1887 oli Beketov keemiaprofessoriks Harkovi ülikoolis.

Beketovi nimega on seotud rida väljapaistvaid avastusi. Beketov uuris põhjalikult hõbeda ja teiste metallide väljatõrjumist nende soolade vesilahustest. Oma uurimuste põhjal reastas ta kõik tema poolt uuritud metallid ritta, mis ühtib täiesti meile tuntud metallide keemilise aktiivsuse reaga. Edasi uuris Beketov metallilise alumiiniumi redutseerivat toimet teiste keemiliste elementide oksüüdidesse. Seega kuulub aluminotermilise metallide saamise menetluse väljatöötamise au Beketovile. Beketovi avastus leidis edaspidi laialdast tööstuslikku rakendamist.



N. N. Beketov (1826—1911)

Beketovi nimega on seotud ka keemia ühe haru — füüsikalise keemia areng, sest aastal 1864 hakkas Beketov pidama loenguid füüsikalise keemia alal. Seega on Harkovi ülikool esimene maailmas, kus alustati selle, alles XIX sajandi lõpul laialdaselt väljaareneva keemiaharu süstemaatilise õpetamisega.

Oma teaduslike teenete eest valiti Beketov aastal 1886 akadeemikuks. Sellest ajast alates toimus tema teaduslik tegevus Peterburis.

Beketovi silmapaistvad teaduslikud võimed ning originaalsed ja avarad ideed avaldasid suurt mõju keemia üldise taseme tõstmisele Venemaal.

Tuleb aga mainida, et Beketovi teaduslikud ideed said laialdase arengu osaliseks alles nõukogude võimu ajal ning nende arendamist jätkatakse edukalt.

Metallide ühinemine hapnikuga. Enamik metalle ühineb hapnikuga, moodustades seejuures oksüüde. Keemiliselt kõige aktiivsemad metallid — kaalium ja naatrium ühinevad õhuhapnikuga juba tavalistes tingimustes, mistõttu neid hoitakse petrooleumis. Ker-

gesti oksüdeerub ka magneesium, mis õhu käes seistes kattub halli magneesiumoksüüdi korraga:

$$\begin{array}{l} \overset{2\times 2e}{\overbrace{}} \\ 2Mg+O_2=2MgO \\ Mg-2e=Mg^{++} \qquad \text{oksüdeerumine} \\ O\ +2e=O^{--} \qquad \text{redutseerumine} \\ Mg^{++}+O^{--}=MgO \end{array}$$

Alumiinium, tsink ja seatina oksüdeeruvad samuti õhuhapniku toimel, kattudes seejuures õhukese oksüüdikihiga, mis neid edasise oksüdeerumise eest kaitseb.

Vask ja elavhõbe ei oksüdeeru puhta õhu toimel tavalistes tingimustes, nad ühinevad hapnikuga ainult kuumutamisel õhus. Hõbe, kuld ja plaatina ei oksüdeeru õhus isegi kõrgetel temperatuuridel. Sel põhjusel nimetatakse viimaseid ka väärismetallideks.

Leelismetallid (näiteks kaalium ja naatrium) ning samuti ka leelismuldmetallid (näiteks kaltsium ja magneesium) võivad kuumutatult põleda õhu käes; raud, nikkel ja kroom põlevad soojendatult aga hapnikus; ülejäänud metallid, peale väärismetallide, oksüdeeruvad ainult kuumutamisel.

Metallide ühinemine väävliga. Kõik metallid peale kulla võivad ühineda väävliga. Ühinemine teostub erineva kiirusega, näiteks leelismetallid ning magneesium ja kaltsium ühinevad väävliga soojendamisel plahvatusega, moodustades seejuures sulfiide. Pulbriline tsink ja alumiinium ühinevad kuumutamisel väävliga järsu pahvatusega. Ülejäänud metallid reageerivad kuumutamisel väävliga aeglaselt. Isegi plaatina peene pulbrina ühineb kuumutamisel väävliga.

Metalliline kaltsium ühineb väävliga järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$\begin{array}{l} \overset{2e}{\overbrace{}} \\ Ca+S=CaS \\ Ca-2e=Ca^{++} \qquad \text{oksüdeerumine} \\ S\ +2e=S^{--} \qquad \text{redutseerumine} \\ Ca^{++}+S^{--}=CaS \end{array}$$

Metallide ühinemine halogeenidega. Kõik metallid ühinevad vahetult halogeenidega, isegi plaatina ja kuld. Kõige energilisemalt ühinevad metallid fluoriga, seejärel alanevas järjekorras kloori, kroomi ja joodiga. Näiteks:

$$\overset{2e}{\Cu + Cl_2 = CuCl_2}$$

$Cu - 2e = Cu^{++}$ oksüdeerumine

$2Cl + 2e = 2Cl^-$ redutseerumine

$Cu^{++} + 2Cl^- = CuCl_2$

Metallide ühinemisel halogeenidega täheldame sama korda nagu nende ühinemisel hapniku ja väävliga, s. t. nad ühinevad metallide keemilise aktiivsuse rea kohaselt. Kõige aktiivsemalt ühinevad halogeenidega naatrium ja kaalium, vähem aktiivsemalt aga väärismetallid. Metallide reageerimisel halogeenidega tekivad fluoriidid, kloriidid, bromiidid ja jodiidid.

Metallide reageerimine veega ning lahjendatud hapetega. Metallid, mis asetsevad keemilise aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad teda veest ja lahjendatud hapetest välja, paremal asetsevad metallid aga ei tõrju. Kõige aktiivsemad metallid, nagu kaalium ja naatrium, tõrjuvad vesiniku veest välja tavalistes tingimustes. Metalliline kaalium reageerib veega järgmiselt:

$$2K + \underbrace{2H_2O}_{2H^+ + 2OH^-} = 2KOH + H_2\uparrow$$

Keemilise reaktsiooni olemus seisab elektronide üleminekus kaaliumi-aatomitelt vesinik-ioonidele, mis tekivad vee dissotsieerumisel. Seejuures kaaliumi-aatomid muutuvad katioonideks, kuna vesinik-ioonid muutuvad elektriliselt neutraalseteks vesiniku-aatomiteks. Näiteks:

$$\overset{2\times 1e}{2K + 2H^+ + 2OH^- = 2K^+ + 2OH^- + H_2\uparrow}$$

$2K - 2e = 2K^+$ oksüdeerumine

$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine

$2H = H_2\uparrow$

ehk taandatud kujul

$$2K + 2H^+ = 2K^+ + H_2\uparrow$$

Keemiliselt vähem aktiivsed metallid, mis asetsevad aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad veest vesiniku välja ainult kõrgel temperatuuril. Näiteks:

$$Mg + \underbrace{2H_2O}_{2H^+ + 2OH^-} = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Mg + 2H^+ + 2OH^- = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

(Mg → Mg^{++} + 2e, 2e)

$Mg - 2e = Mg^{++}$ oksüdeerumine
$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine
$2H = H_2\uparrow$

ehk taandatud kujul

$$Mg + 2H^+ = Mg^{++} + H_2\uparrow$$

Täpselt samuti tõrjuvad keemiliselt vähem aktiivsed metallid vesiniku välja lahjendatud hapetest. Näitena toome reaktsiooni, mis kulgeb tsingi reageerimisel lahjendatud soolhappega:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

($2H^+ + 2Cl^-$)

Selle reaktsiooni olemus seisab tsingi-aatomite reageerimises vesinik-ioonidega, mis tekivad soolhappe molekuli dissotsieerumisel vesilahuses. Seega võtavad vesinik-ioonid tsingi-aatomitelt valentselektrone ära, kusjuures tsink oksüdeerub, vesinik aga redutseerub:

$$Zn + 2H^+ + 2Cl^- = Zn^{++} + 2Cl^- + H_2\uparrow$$

(Zn → Zn^{++} + 2e, 2e)

$Zn - 2e = Zn^{++}$ oksüdeerumine
$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine
$2H = H_2\uparrow$

ehk taandatud kujul

$$Zn + 2H^+ = Zn^{++} + H_2\uparrow$$

Vastavalt metalli asetusele keemilise aktiivsuse reas reageerivad ka teised aktiivsed metallid lahjendatud hapetega (näiteks väävelhappe, soolhappe, fosforhappe ja teiste hapete vesilahustega), ja nimelt:

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb	H Cu Hg Ag Pt Au
asendavad lahjendatud hapetes (HCl, H_2SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) vesiniku-aatomeid	ei asenda lahjendatud hapetes vesiniku-aatomeid

Keemilise aktiivsuse reas vesinikust paremal asetsevad metallid ei tõrju vesiniku-aatomeid ei veest ega lahjendatud hapetest välja, sest nad hoiavad valentselektrone suurema jõuga kinni kui vesiniku-aatomid.

Metallide reageerimine kontsentreeritud hapetega. Kuna kontsentreeritud happed praktiliselt ei dissotsieeru ioonideks, siis reageerivad nad metallidega teisiti kui lahjendatud happed. Näitena käsitleme metallide reageerimist kontsentreeritud väävelhappega ning kontsentreeritud lämmastikhappega.

Kontsentreeritud väävelhape oksüdeerib soojendamisel peaaegu kõiki metalle. Tema metallidega reageerimisel ei eraldu vesinikku, sest happe osalisel lagunemisel tekkiv hapnik oksüdeerib happe molekulis oleva vesiniku veeks.

Sõltuvalt metallide aktiivsusest võivad väävelhappe molekulid redutseeruda kuni vääveldioksüüdini (SO_2), vaba väävlini (S) ja isegi kuni väävelvesinikuni (H_2S). Kõige sagedamini redutseerub väävelhape kuni vääveldioksüüdini.

Kontsentreeritud väävelhappe toimet metallidesse kujutab järgmine skeem:

K Na Ba Ca	Mg Al Zn Fe Sn Pb Cu Hg Ag	Pt Au
Eraldub H_2S	Eraldub SO_2	Ei lahustu kontsentreeritud H_2SO_4 toimel
soojendatud kontsentreeritud väävelhappe toimel		

Vaatame vase reageerimist kontsentreeritud väävelhappega soojendamisel. Väävelhappe molekul oksüdeerib vaske esmalt vask(II)oksüüdiks, redutseerudes ise vääveldioksüüdiks (SO_2):

$$H_2SO_4 + Cu = CuO + H_2O + SO_2\uparrow$$

Tekkinud vask(II)oksüüd lahustub väävelhappe ülehulgas, seejuures tekivad sool ja vesi:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Reaktsiooni võrrand summaarsel kujul on järgmine:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

Lämmastikhappe metallidega reageerimisel ei eraldu samuti vesinikku, mis on seletatav lämmastikhappe tugevate oksüdeerivate omadustega (vesinik oksüdeerub veeks). Reageerimisel redutseerub lämmastikhappe molekul kuni lämmastikdioksüüdini (NO_2), lämmastikoksüüdini (NO), dilämmastikoksüüdini (N_2O) ja isegi ammoniaagini (NH_3). Lämmastikhappe redutseerumise aste sõltub nii lämmastikhappe kontsentratsioonist kui ka metallide aktiivsusest. Öeldut aitab selgitada järgmine skeem:

K Na Ba Ca Mg Al Zn		Fe Sn Pb Cu Hg Ag		Pt Au
lahustuvad lahjendatud lämmastikhappes, kusjuures eraldub NH_3	lahustuvad soojendamisel kontsentreeritud lämmastikhappes, kusjuures eraldub N_2O	lahustuvad lahjendatud lämmastikhappes, kusjuures eraldub NO;	lahustuvad soojendamisel kontsentreeritud lämmastikhappes, kusjuures eraldub NO_2	ei lahustu lämmastikhappes

Näitena käsitleme kontsentreeritud lämmastikhappe reageerimist vasega. Reageerimisel vase-aatom oksüdeerub esmalt vask(II)oksüüdiks, kuna lämmastikhape ise redutseerub lämmastikdioksüüdiks (NO_2):

$$2HNO_3 + Cu = CuO + H_2O + 2NO_2\uparrow$$

Seejärel reageerib tekkinud vask(II)oksüüd lämmastikhappe ülehulgaga, kusjuures tekivad sool ja vesi:

$$2HNO_3 + CuO = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Reaktsiooni võrrand summaarsel kujul on järgmine:

$$4HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow$$

Nii kontsentreeritud väävelhape kui ka kontsentreeritud lämmastikhape reageerivad kõikide metallidega peale kulla ja plaatina. Tuleb tähendada, et raud ja alumiinium ei reageeri külma kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappega. See on seletatav sellega, et mainitud metallide pinnal tekib väga õhuke oksüüdikiht, mis kaitseb metalle happe edasise toime eest.

Metallide aktiivsuse rida.

Tabel 7

Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Aatomite võime valentselektrone ära anda (metalli oksüdeeritavus, tema aktiivsus redutseerijana)	väheneb →																			
Ioonide võime elektrone juurde võtta (metalli redutseeritavus)	suureneb →																			
Metallide oksüdeeruvus õhuhapniku toimel	Oksüdeeruvad kiiresti			Oksüdeeruvad harilikul temperatuuril											—	Oksüdeeruvad kuumutamisel		Ei oksüdeeru		
Metallide toime veesse	Tõrjuvad veest vesiniku välja harilikul temperatuuril			Tõrjuvad soojendamisel veest vesiniku välja											—	Ei tõrju veest vesinikku välja				
Metallide toime hapetesse	Tõrjuvad hapetest vesiniku välja (tekib sool ja eraldub vesinik)														—	Ei tõrju hapetest vesinikku välja				
															—	Oksüdeeruvad HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 toimel			Ei oksüdeeru HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 toimel	
Leidumine looduses	Ainult ühenditena															Ühenditena ja puhtal kujul			Puhtal kujul	
Tööstuslikud meetodid metallide saamiseks maakidest	Sulatatud ühendite elektrolüüs			Redutseerimine süsinikuga, aluminotermia või vesilahuste elektrolüüs													Lihtsal kuumutamisel		—	
Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

Metallide reageerimine sooladega. Iga metall tõrjub soolade vesilahustest välja mistahes teise metalli, mis asetseb keemilise aktiivsuse reas sellest paremal. Näiteks:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu \downarrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$\overset{2e}{\overbrace{\phantom{Fe + Cu^{++}}\downarrow}}$$

$$Fe + Cu^{++} + SO_4^{--} = Fe^{++} + SO_4^{--} + Cu \downarrow$$

$Fe - 2e = Fe^{++}$ oksüdeerumine

$Cu^{++} + 2e = Cu$ redutseerumine

ehk taandatud kujul:

$$Fe + Cu^{++} = Fe^{++} + Cu \downarrow$$

Metallide omadusi iseloomustavad andmed on koondatud tabelisse 7.

Kordamisküsimusi.

1. Milles on oluline vahe metalliliste ja mittemetalliliste keemiliste elementide aatomite üleminekul ioonideks?
2. Millega on aatomite ehituseõpetuse seisukohalt seletatav ühtede metallide suurem keemiline aktiivsus võrreldes teiste metallide aktiivsusega?
3. Mida näitab metallide keemilise aktiivsuse rida? Tuua näiteid.
4. Mida nimetatakse a) oksüdeerumiseks, b) redutseerumiseks, c) oksüdeerijaks, d) redutseerijaks, e) oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooniks? Tuua näiteid.
5. Missuguseid keemilisi elemente nimetatakse elektronteooria seisukohalt metallilisteks ja missuguseid mittemetallilisteks?
6. Missugused metallid ühinevad vahetult hapnikuga?
7. Missugused metallid ühinevad hapnikuga ainult soojendamisel (kuumutamisel)?
8. Missugused metallid ei ühine hapnikuga?
9. Iseloomustada metallide toimet väävlisse ja halogeenidesse.
10. Missugused metallid reageerivad veega? Nimetada reaktsiooni kulgemise tingimusi ja seejuures tekkinud reaktsioonisaadused.
11. Kuidas reageerivad metallid hapetega?
12. Kas kõikide metallide reageerimisel hapetega eraldub gaasiline vesinik? Põhjendada vastus.
13. Mispärast kulgeb metallide reageerimine hapetega energilisemalt kui reageerimine veega?
14. Kuidas reageerivad metallid soolade vesilahustega? Tuua näiteid.
15. Mispärast ei eraldu kloorvesiniku reageerimisel tsingiga gaasiline vesinik, küll aga soolhappega reageerimisel?
16. On antud üks g-aatom kaltsiumi ja üks g-aatom alumiiniumi. Kumma metalli koguse oksüdeerumiseks vajatakse rohkem hapnikku ja mitu korda?

§ 3. Sulamid.

1. Sulamite liigid.

Tööstuses kasutatakse nii puhtaid metalle kui ka sulameid. Puhtad metallid on niisugused, mis ei sisalda endas lisanditena mingisuguseid teisi metalle või mittemetalle. Sulamid seevastu on

liitained, mis saadakse kahe või mitme sulatatud metalli segamisel. Sulamite koostisse võivad kuuluda ka mittemetallid.

Tuleb tähendada, et tööstuses kasutatakse palju rohkem metallide sulameid kui puhtaid metalle, sest sulamid on enamikul juhtudel puhastest metallidest kõvemad ja tugevamad ning paremate tehniliste omadustega.

Sulami omadused sõltuvad mitte ainult keemilisest koostisest, vaid ka sulami sisemisest ehitusest, nn. struktuurist. Sulameid võib nende struktuuri põhjal jaotada homogeenseteks ja heterogeenseteks. Enamik metallide sulameid on heterogeensed.

Homogeensed sulamid kujutavad endast kas koostismetallide keemilist ühendit või homogeenset segu. Esimesel juhul on sulami koostis avaldatav keemilise valemi abil. Metallide valents niisugustes ühendites ei vasta tavalisele valentsile, mida need metallid avaldavad ühendites mittemetallidega. Näitena olgu toodud mõned niisuguste sulamite keemilised valemid: AuZn, $AuZn_3$, Au_3Zn_5 või NaSn, $NaSn_2$, Na_4Sn jt. Homogeensetel segudel on seevastu muutuv keemiline koostis ning neid nimetatakse tavaliselt tahketeks lahusteks. Tahkete lahuste hulka kuuluvad näiteks kulla ja hõbeda sulamid, raua ja süsiniku sulamid jt.

Heterogeensed sulamid kujutavad endast koostismetallide puhastest või segakristallidest koosnevaid mehaanilisi segusid. Heterogeense sulami koostisse võib seega kuuluda ka tahke lahus. Niisugused sulamid on näiteks tina ja seatina, antimoni ja seatina ning paljud teised sulamid.

2. Sulamite omadused.

Sulami omadused on hoopis teistsugused (tavaliselt palju paremad) kui sulamit moodustavail puhastel koostismetallidel. Ainult sulami erikaalu suurus on enam-vähem lähedane sulami koostismetallide erikaalude keskmisele suurusele.

Sulami sulamistemperatuur on enamikul juhtudel koostismetallide sulamistemperatuuridest madalam. Sulam, mis koosneb 63%-st tinast (sulamistemperatuuriga 327°) ja 37%-st seatinast (sulamistemperatuuriga 232°), sulab juba temperatuuril 182°. Eriti madal sulamistemperatuur on Wood'i (loe: vuud) sulami nimetuse all tuntud sulamil. Niisugune sulam koosneb 4-st kaaluosast seatinast, 2-st kaaluosast tinast, 8-st kaaluosast vismutist ja 2-st kaaluosast kadmiumist. Wood'i sulam sulab juba kuumas vees ja nimelt temperatuuril 61°, seega tunduvalt madalamal temperatuuril kui selle koostisse kuuluv madalama sulamistemperatuuriga koostismetall — tina (sulamistemperatuuriga 232°).

Sulami värvus erineb samuti selle koostismetallide värvusest. Nii näiteks on sulamil, mis on saadud punase värvusega vase ja kollaka värvinguga valge metalli nikli kokkusulatamisel, peaaegu

valge värvus, mitte aga, nagu oleks võinud oodata, kollakas-punane värvus. Nimetatud sulamist valmistatakse näiteks vahetusraha.

Samuti muutuvad sulamites ka koostismetallide teised omadused. Alumiinium näiteks on pehme metall, väikese vasekoguse (4%) lisamine aga suurendab tunduvalt selle kõvadust. Puhas raud on samuti suhteliselt pehme metall, väikese süsinikukoguse (0,2%) lisamisel tõuseb sulami — terase tugevus enam kui kahekordseks. Raud roostetab tavaliselt kergesti, kuid kroomi ja nikli lisamisel saadakse juba roostekindel sulam, nn. roostekindel teras.

3. Tähtsamad sulamid.

Tutvume nüüd mõnede tehniliselt tähtsamate sulamitega.

Malm on raua ja süsiniku (2—5%) sulam, mis sisaldab peale selle veel räni, mangaani, fosforit ja väävlit. Malm on kõva, habras ja hästi valatav.

Teras on raua ja süsiniku (0,1—1,7%) sulam, mis peale selle võib sisaldada veel teisi metalle ja mittemetalle. Teras on taotav, tugev ja sitke.

Duralumiinium on alumiiniumisulam, mis sisaldab vähesel määral vaske, mangaani, räni ja magneesiumi. Seda kerget ja tugevat sulamit kasutatakse näiteks lennukite valmistamiseks.

Pronks on tavaliselt vase ja tina sulam, kuid tina defitsiitsuse tõttu on tööstuses viimasel ajal hakatud kasutama uusi pronksisorte, mis ei sisalda tina. Pronksid on tugevad ja korrosioonikindlad sulamid ning neid kasutatakse seetõttu masinaosade, aparaatide, kujude jne. valmistamiseks.

Messing (ehk valgevask) on vase ja tsingi sulam, mis sisaldab kuni 50% tsinki. Tuntakse messingeid, mis peale selle sisaldavad ka vähesel määral tina, seatina ja teisi metalle. Et messingid on koostismetallidest tunduvalt tugevamad ja suurema kõvadusega, kasutatakse neid laialdaselt masinate osade, aparaatide, majapidamistarvete jne. valmistamiseks.

Joodised on sulamid, mida kasutatakse kahe metalliosa ühendamiseks. Pehmejoodised on peamiselt tina ja seatina sulamid, nende sulamistemperatuur on 182—300° piires. Kõvajoodised on tavaliselt vase ja tsingi sulamid, mis sulavad temperatuuril 800—900°.

Kõvasulamid koosnevad tavaliselt volframkarbiidist ja titaankarbiidist ning koobaltist, mis ühendab volfram- ja titaankarbiidi terakesi. Kõvasulamitel on erakordselt suur kõvadus (mis on lähedane teemandi kõvadusele) ja suur sitkus. Kõvasulamite lõiketeradena kasutamine võimaldab mitmekordselt tõsta metallilõikepinkide tootlikkust. Peale selle kasutatakse neid kõvade kivimite puurimiseks ja kõvade metallide töötlemiseks.

Amalgaam on elavhõbeda ja mõne muu metalli sulam. Amalgaame saadakse tavaliselt metalli lahustamisel elavhõbedas.

Elavhõbeda seda omadust kasutatakse näiteks kulla ja hõbeda kivimitest eraldamiseks; saadud amalgaamist kõrvaldatakse elavhõbe destilleerimise abil.

Käesoleval ajal on välja töötatud tohutu hulk mitmesuguseid sulameid, mis rahuldavad tööstuse kõige mitmekesisemaid nõudeid. Kaasaegse masinaehituse, auto-traktoriehituse ja relvatööstuse edu on tihedas seoses ikka uute ja paremate omadustega sulamite väljatöötamisega.

Kordamisküsimusi.

1. Missugustel tingimustel saadakse sulameid?
2. Missuguseid sulameid nimetatakse tahketeks lahusteks?
3. Loetleda sulamite füüsikalisi omadusi ning nimetada tähtsamaid sulameid ja nende koostis (ilma arvudeta).
4. Nimetada sulamite tähtsus kaasaegses tehnikas.

III peatükk.

KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISE SÜSTEEMI I RÜHMA METALLID.

§ 1. Sissejuhatus.

Perioodilise süsteemi tabelist nähtub, et esimesse rühma kuuluvad keemilised elemendid on omaduste erinevuse (mis on tingitud eelviimase elektronkesta struktuurist) jaotatud kahte allrühma: pea-allrühmaks (nn. leelismetallide rühm) ja kõrval-allrühmaks (nn. vase allrühm).

Leelismetallide rühma kuuluvad keemilised elemendid liitium (Li), naatrium (Na), kaalium (K), rubiidium (Rb), tseesium (Cs) ja frantsium (Fr). Selle rühma keemiliste elementide nimetus «leelismetallid» on tingitud nende hüdroksüüdide tugevatest leelisestest omadustest. Seni oleme tutvunud juba leelismetallide naatriumi ja kaaliumi omadustega ning paljude ühenditega. Käesolevas paragrahvis käsitleme ainult leelismetallide rühma kuuluvaid keemilisi elemente ja nende ühendeid elektronteooria seisukohalt.

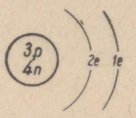
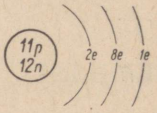
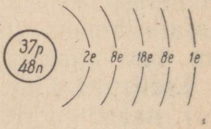
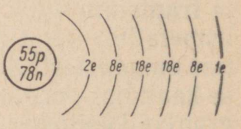
§ 2. Leelismetallid.

1. Leelismetallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus.

Leelismetallid asetsevad keemiliste elementide perioodilise süsteemi esimese rühma pea-allrühmas. Olles iga perioodi esimeseks keemiliseks elemendiks, on leelismetallidel tüüpiliste metallide omadused.

Põhiandmed üksikute leelismetallide aatomite ehituse kohta on toodud tabelis 8.

Tabelist 8 nähtub, et kõikide leelismetallide aatomite välises elektronkihis on ainult üks valentselektron. Leelismetallide aatomite tuumalaengu suurenemisega suureneb ka elektronkestade arv aatomis, seoses sellega suurenevad ka aatomite raadiused. Sellest tingituna nõrgeneb aatomituuma ja valentselektroni seos. Vastavalt

Periood	Keemiline element	Aatomkaal	Tuuma-laeng	Aatomi ehituse skeem
II	Li	6,940	+3	
III	Na	22,991	+11	
IV	K	39,100	+19	
V	Rb	85,48	+37	
VI	Cs	132,91	+55	
VII	Fr	(223)	+87	

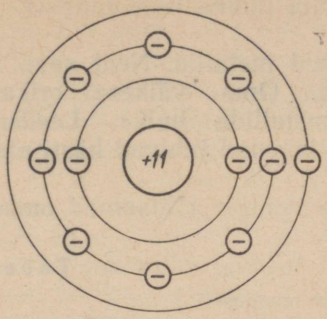
sellele suureneb leelismetallide aatomite võime kaotada valentselektroni, suureneb nende keemiline aktiivsus ja võime oksüdeeruda.

Ainukese valentselektroni kaotamisel keemiliste reaktsioonide puhul muutuvad leelismetallide aatomid positiivselt laetud ioonideks. Näiteks:

$$Na - e = Na^+ \quad \text{ehk} \quad Na = Na^+ + e$$
$$K - e = K^+ \quad \text{ehk} \quad K = K^+ + e$$

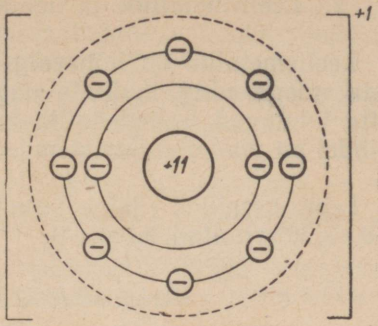
Naatriumi- ja kaaliumi-aatomite muutumist ioonideks on skemaatiliselt kujutatud joonistel 51 ja 52.

Kokku võttes võime öelda, et leelismetallide aatomid on keemilistes ühendites alati positiivselt ühevalentsed ning neil puudub võime elektrone juurde võtta, mistõttu nad ei moodusta negatiivse valentsiga ioone.



Naatriumi aatom

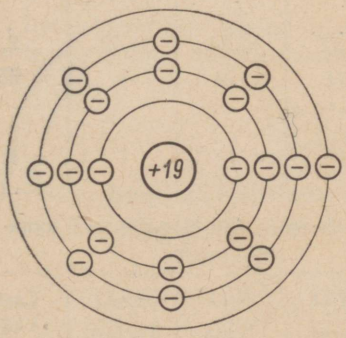
Tuuma laeng	+11
Kõikide elektronide laengute summa	-11
Aatomi laeng	0



Naatrium-ioon

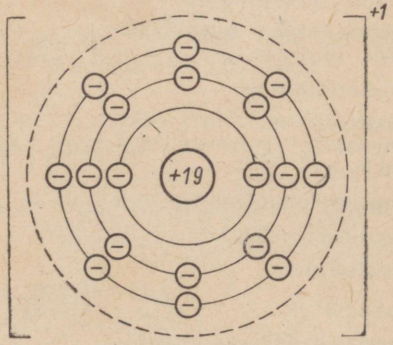
Tuuma laeng	+11
Kõikide elektronide laengute summa	-10
Iooni laeng	+1

Joonis 51. Naatriumi-aatomi ja naatrium-iooni ehituse skeem.



Kaaliumi aatom

Tuuma laeng	+19
Kõikide elektronide laengute summa	-19
Aatomi laeng	0



Kaalium-ioon

Tuuma laeng	+19
Kõikide elektronide laengute summa	-18
Iooni laeng	+1

Joonis 52. Kaaliumi-aatomi ja kaalium-iooni ehituse skeem.

Kordamisküsimusi.

1. Nimetada leelismetallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis. Teha järeldusi.
2. Joonestada naatriumi- ja kaaliumi-aatomite ehituse skeemid.
3. Mis toimub naatriumi- ja kaaliumi-aatomite üleminekul ioonideks?
4. Kuidas seletada aatomite ehituse teooria põhjal leelismetallide suurt reageerimise võimet?
5. Millega seletada, et kaalium on naatriumist keemiliselt aktiivsem element?

2. Leelismetallide ja nende ühendite üldine iseloomustus.

Leelismetallid on hõbevalged pehmed metallid. Neid saab lõigata noaga ning muljuda nagu vaha. Oma väikese erikaalu tõttu kuuluvad leelismetallid kergete metallide hulka. Leelismetallidel on madal sulamistemperatuur ning nad juhivad hästi elektrit.

Leelismetallide rühma keemiliste elementide tähtsamad omadused on kõrvutatud tabelis 9.

Tabel 9

Leelismetallide tähtsamad omadused.

	Liitium (Li)	Naatrium (Na)	Kaalium (K)	Rubiidium (Rb)	Tseesium (Cs)
Aatomkaal	6,940	22,991	39,100	85,48	132,91
Erikaal	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Sulamistemperatuur (° C)	186	97,5	62,3	38,5	28,5
Keemistemperatuur (° C)	1370	880	760	700	670
Aatomi raadius ongströömides (A)	1,57	1,92	2,36	2,53	2,74
Järjekorranumber	3	11	19	37	55
Elektronide arv välises elektronkestas (valentselektronide arv)	1	1	1	1	1
Kõrgeim positiivne valents	+1	+1	+1	+1	+1
Negatiivne valents	Ei moodusta negatiivseid ioone				
Oksüdeeruvus	Suureneb →				
Oksüüdid	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Keemiline aktiivsus (reageerimine veega)	Rahulik	Energiline	Üsna energiline	Tormiline	Väga tormiline
Alused	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Leeliseste omaduste tugevus	Suureneb →				
Annavad põleti leegile järgmise värvuse	Vaarikpunase	Kollase	Lilla	Punakaslilla	Sinise

Leelismetallid asetsevad metallide keemilise aktiivsuse rea alguses, seetõttu on nad keemiliselt väga aktiivsed metallid. Keemiliste reaktsioonide puhul annavad leelismetallide aatomid kergesti ära oma ainukese valentselektroni teiste keemiliste elementide aatomitele. Seetõttu oksüdeeruvad leelismetallid kergesti, olles samal ajal tugevad redutseerijad ehk taandajad. Leelismetallide oksüdeeruvus kasvab vastavalt nende aatomituuma laengu suurenemisele. Näiteks liitium oksüdeerub suhteliselt aeglaselt, kuna rubiidium ja

tseesium süttivad ise õhus. Seetõttu ei tohi leelismetalle hoida lahtiselt õhu käes, vaid neid tuleb hoida hapnikuvabades vedelikes (näiteks veevabas petrooleumis, bensiinis jt.).

Leelismetallid ja nende ühendid värvivad värvusetut piiritus-lambi- või gaasileeki, kui neid sellesse leegisse asetada. Saadav leegi värvus on iseloomustav võetud leelismetallile. Näiteks värvivad liitium ja selle ühendid leegi vaarikpunaseks, naatrium ja selle ühendid kollaseks, kaalium ja selle ühendid — lillaks, jne. (vt. tabel 9).

Leelismetallid põlevad hapniku keskkonnas väga energiliselt, moodustades seejuures vastavaid oksüüde. Näiteks põleb naatrium järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$\overset{4\times 1e}{\overbrace{\quad\downarrow\quad}}$$

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$

$$4Na - 4e = 4Na^+ \quad \text{oksüdeerumine}$$

$$2O + 4e = 2O^{--} \quad \text{redutseerumine}$$

$$4Na^+ + 2O^{--} = 2Na_2O$$

Leelismetallide oksüüdid on aluselised oksüüdid, mis ühinevad vahetult veega, moodustades seejuures aluseid (leelisi):

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Leelismetallide oksüüdid reageerivad energiliselt ka hapetega, moodustades seejuures soolasid; näiteks:

$$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$$

$$K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O$$

Leelismetallid ühinevad vahetult paljude mittemetallidega. Näiteks, kui uhmrisse asetada väävlipulbrit ja lisada sinna väike tükk naatriumi, siis juba nuiaga segamisel ühineb naatrium väävliga, moodustades seejuures naatriumsulfiidi:

$$\overset{2\times 1e}{\overbrace{\quad\downarrow\quad}}$$

$$2Na + S = Na_2S$$

$$2Na - 2e = 2Na^+ \quad \text{oksüdeerumine}$$

$$S + 2e = S^{--} \quad \text{redutseerumine}$$

$$2Na^+ + S^{--} = Na_2S$$

Leelismetallid ühinevad energiliselt ka halogeenidega, moodustades seejuures soolasid (joonis 53). Näiteks reageerib naatrium klooriga järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$\overset{2\times 1e}{\overbrace{}}$$

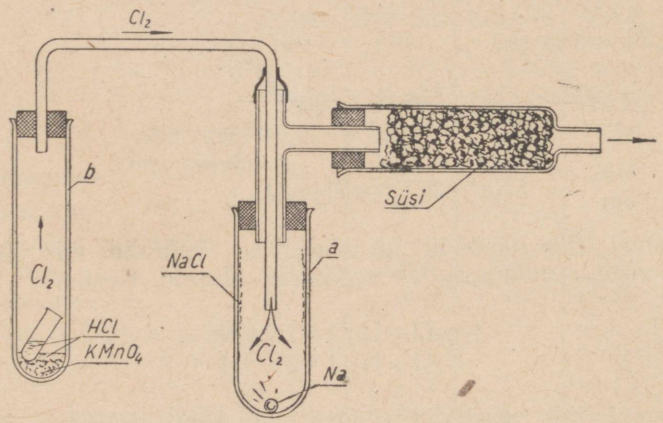
$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

$2Na - 2e = 2Na^+$ oksüdeerumine

$2Cl + 2e = 2Cl^-$ redutseerumine

$$2Na^+ + 2Cl^- = 2NaCl$$

Leelismetallide ühinemisel halogeenidega ning samuti ka mõnede teiste mittemetallidega vabaneb rohkesti soojust; väga kiiresti ja energiliselt kulgev ühinemisreaktsioon võib üksikutel juhtudel esile kutsuda isegi plahvatuse.



Joonis 53. Naatriumi reageerimine klooriga.

Leelismetallid reageerivad energiliselt veega, seejuures eraldub vesinik ja tekib vastava metalli hüdroksüüd, mis lahustub vees (joonis 54). Reaktsiooni võrrand:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

$$\overbrace{2H^+ + 2OH^-}$$

ehk ioonilisel kujul:

$$\overset{2\times 1e}{\overbrace{}}$$

$$2Na + 2H^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2Na^+ + 2OH^- + H_2$$

$2Na - 2e = 2Na^+$ oksüdeerumine

$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine

$2H = H_2\uparrow$

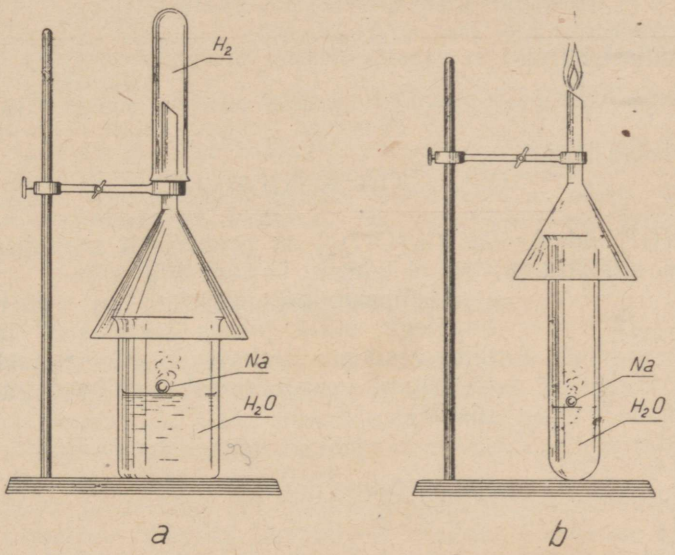
ehk taandatud kujul

$$2Na + 2H^+ = 2Na^+ + H_2\uparrow$$

Leelismetallide hüdroksüüdid lahustuvad väga hästi vees, seejuures nende molekulid dissotsieeruvad kergesti ioonideks:

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$
$$KOH \rightleftarrows K^+ + OH^-$$

Leelismetallide hüdroksüüdide heast dissotsieerumisest vesilahuses ongi tingitud nende vesilahuste tugevad leelisesed omadused.



Joonis 54. Naatriumi reageerimine veega.

Tugevate alustena (leelistena) reageerivad leelismetallide hüdroksüüdid energiliselt paljude ainetega. Nii näiteks:

1) neutraliseerumisreaktsioonide puhul reageerivad leelismetallide hüdroksüüdid vesilahustes silmapilkselt hapetega, andes seejuures soola ja vee:

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2K^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{--} = 2K^+ + SO_4^{--} + 2H_2O$$

ja taandatud kujul:

$$2OH^- + 2H^+ = 2H_2O$$

Neutraliseerumisreaktsiooni momentaansus on tingitud ioonide suurest liikumiskiirusest ja hüdroksüüdi molekuli tugevast dissotsieerumisest;

2) reageerivad leelismetallide hüdroksüüdid kergesti hapete anhüdriididega, moodustades seejuures soola ja vee:

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

3) reageerivad leelismetallide hüdroksüüdid paljude sooladega, tekitades seejuures uue soola ja uue aluse:

$$2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$$

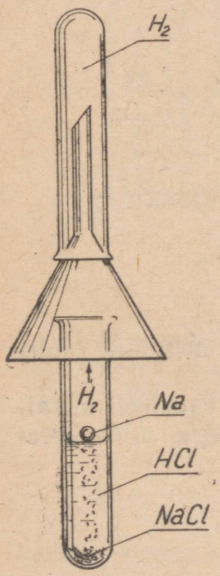
ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^+ + 2OH^- + Cu^{++} + SO_4^{--} = 2Na^+ + SO_4^{--} + Cu(OH)_2\downarrow$$

ja taandatud kujul:

$$Cu^{++} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$$

Vask(II)hüdroksüüd [$Cu(OH)_2$] on praktiliselt mittedissotsieeruv aine, mistõttu ta vees ei lahustu ja sadestub välja.



Joonis 55. Naatriumi reageerimine soolhappega.

Leelismetallid reageerivad energiliselt hapetega, mille juures tekib sool ja eraldub vesinik. Näitena käsitleme metallilise naatriumi reageerimist soolhappega (joonis 55):

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + H_2\uparrow \quad (2\times 1e)$$

$2Na - 2e = 2Na^+$ oksüdeerumine
$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine
$2H = H_2\uparrow$

Oma suure keemilise aktiivsuse tõttu leidub leelismetalle looduses eranditult ainult väga püsivate ühendite koostises, näiteks kloriididena, sulfaatidena ja teiste sooladena.

Kordamisküsimusi.

Korrata keemia VIII ja IX klassi õpikutes toodud vastavaid osasid ning vastata esitatud küsimustele.

1. Nimetada naatriumi ja kaaliumi iseloomulikud füüsikalised omadused ning öelda, mille poolest naatrium ja kaalium erinevad teineteisest.
2. Missugune on naatriumi ja kaaliumi keemiline aktiivsus ning missugusel kohal asuvad need metallid keemilise aktiivsuse reas?
3. Nimetada naatriumi ja kaaliumi iseloomulikke keemilisi omadusi ning öelda, mille poolest erinevad naatrium ja kaalium teineteisest.

4. Mispärast nimetatakse naatriumi ja kaaliumi leelismetallideks? Millistest omadustest on see nimetus tingitud?
5. Mispärast hoitakse naatriumi ja kaaliumi hermeetiliselt suletavates nõudes?
6. Missugused ained tekivad metallilise naatriumi või kaaliumi pinnal, kui neid hoida lahtiselt õhu käes?
7. Kirjutada võrrand reaktsioonile, mille järgi reageerib naatrium fosforhappega. Mis ühist on naatriumi reageerimisel veega ning hapetega?
8. Missuguseid hapnikuühendeid annavad naatrium ja kaalium?
9. Nimetada naatriumhüdroksüüdi ja kaaliumhüdroksüüdi iseloomulikke omadusi.
10. Milleks kasutatakse tööstuses naatriumhüdroksüüdi ja kaaliumhüdroksüüdi?
11. Kirjutada võrrandid reaktsioonidele, millede järgi naatriumhüdroksüüd reageerib a) väävelhappega, b) süsihappegaasiga, c) fosforhappe anhüdriidiga, d) raud(III)kloriidiga.
12. Mis toimub, kui hoida kauemat aega käes katseklaasi, milles petrooleumikihi all on tükike metallilist tseesiumi?
13. Kasutades keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelit, kirjeldada leelismetallide rühma kuuluva keemilise elemendi frantsiumi (Fr) (aatomkaal 223) omadusi. Kas see metall tavalisel temperatuuril on tahkes või vedelas olekus? Kas frantsium ujub vee pinnal? Missugune on selle keemiline aktiivsus?

3. Leelismetallide saamine.

Leelismetalle saadakse sulanud leelismetallide soolade või hüdroksüüdide elektrolüüsil. Nagu teada, esinevad leelismetallid oma ühendites ioonidena. Vaba metalli saamiseks tuleb leelismetallide ioonid alalisvoolu abil redutseerida aatomiteks. Leelismetallide saamiseks tuntakse mitut menetlust.

Järgnevalt vaatleme üht tööstuslikku menetlust metallilise naatriumi saamiseks. Selleks kasutatava seadme skeem on kujutatud joonisel 56. Elektrolüüsivann koosneb teraskerest, mis on seest vooderdatud tulekindla tellisega *1* (šamot-tellisega). Keset vanni on grafiit-anood *2*, mida ümbritseb rõngakujuline raudkatood *3*. Anood ja katood on pealt kaetud kupliga *4*, milles eraldi teineteisest kogunevad elektrolüüsimise saadused. Kupli all on võrgukujuline diafragma *5*, mis ümbritseb katoodi. Elektrolüüdiks on naatriumkloriid, millele on lisandatud kergesti sulav segu, mis koosneb naatriumfluoriidist (NaF) ja kaaliumkloriidist (KCl).

Elektrolüüsitakse alalisvooluga temperatuuril 610—650°. Sulanud segus naatriumkloriid dissotsieerub ioonideks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Katioon naatrium (Na^+) liigub katoodile, kus ta võtab juurde elektroni ja redutseerub vabaks naatriumi-aatomiks:

$$Na^+ + e \rightarrow Na$$

Metalliline naatrium koguneb rõngakujulise katoodi ülemisse ossa, kus ta valgub toru *6* kaudu kogujasse *7*.

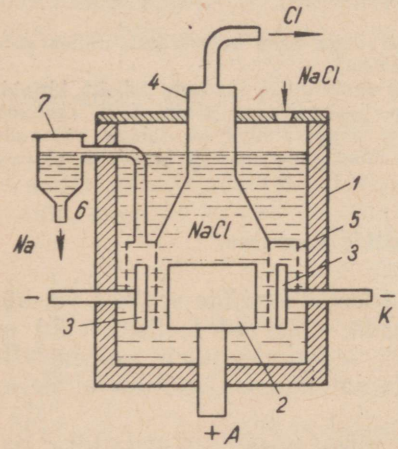
Anioon kloor liigub anoodile, kus annab ära oma elektroni ja oksüdeerub vabaks kloori-aatomiks:

$$Cl^- - e \rightarrow Cl$$

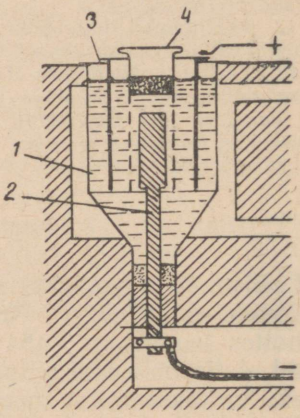
Kloori-aatomid ühinevad paarikaupa ja moodustavad vaba kloori molekuli:

$$2Cl \rightarrow Cl_2\uparrow$$

Eralduv gaasiline kloor koguneb kupli *4* all ja suundub torustiku kaudu kogujasse edasiseks kasutamiseks keemiatööstuses.



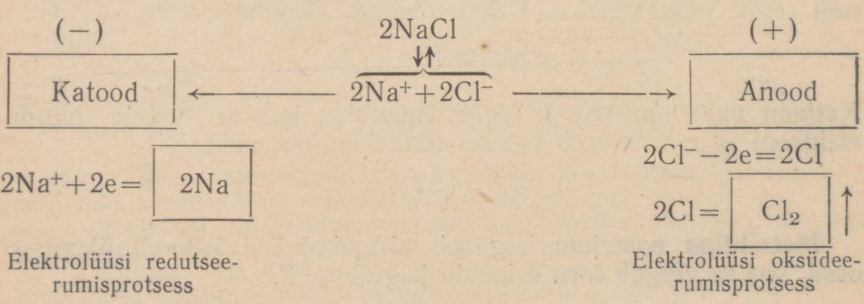
Joonis 56. Sulanud naatriumkloriidist metallilise naatriumi saamiseks kasutatava elektrolüüsiseadme skeem.



Joonis 57. Sulanud naatriumhüdroksüüdist metallilise naatriumi saamiseks kasutatava elektrolüüsiseadme skeem:

1 — raudanum; 2 — katood; 3 — anood; 4 — terasvõrk; (diafragma); 5 — silinder metallilise naatriumi kogumiseks.

Naatriumkloriidi elektrolüüsi on võimalik näitlikult kujutada järgmise skeemi abil:



Elektrolüüsi redutseerumisprotsess

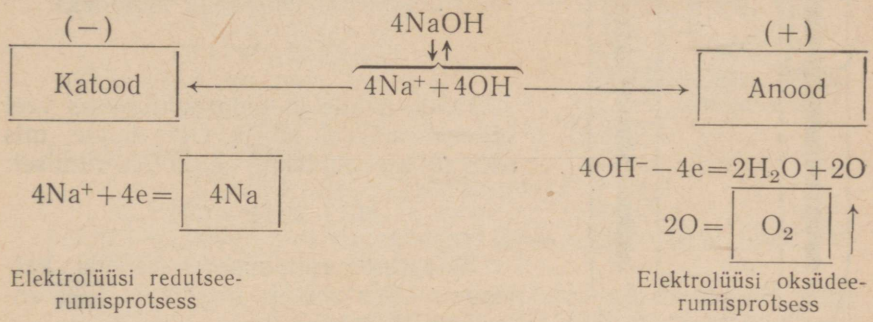
Elektrolüüsi oksüdeerumisprotsess

Summaarne reaktsioonivõrrand:

$$2NaCl = 2Na + Cl_2\uparrow$$

Käesoleval ajal saadakse metallilist naatriumi sulanud naatriumhüdroksüüdist spetsiaalsetes tööstuslikes elektrolüüsivannides (joonis 57). Kuna naatriumhüdroksüüd sulab madalamal temperatuuril kui naatriumkloriid, siis vajatakse esimese soojendamiseks ja sulatamiseks ka vähem elektrienergiat.

Oksüdeerumis-redutseerumisprotsess kulgeb elektrolüüsil järgmise skeemi kohaselt:



Elektrolüüsi redutseerumisprotsess

Elektrolüüsi oksüdeerumisprotsess

Summaarne reaktsioonivõrrand:

$$4NaOH = 4Na + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Arvesse võttes, et naatriumhüdroksüüd on naatriumkloriidist kallim, siis kasutatakse seda menetlust siiski harvem.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse metallilist naatriumi?
2. Missugused paremused ja puudused on sulatatud naatriumhüdroksüüdist metallilise naatriumi saamise menetlusel, võrreldes naatriumkloriidi kasutamisega?
3. Kuidas saada metallilist kaaliumi, lähtudes kaaliumkloriidist? Kirjutada vastava redutseerumis-oksüdeerumisprotsessi reaktsioonivõrrand.

4. Leeliste tootmine elektrolüüsimise abil.

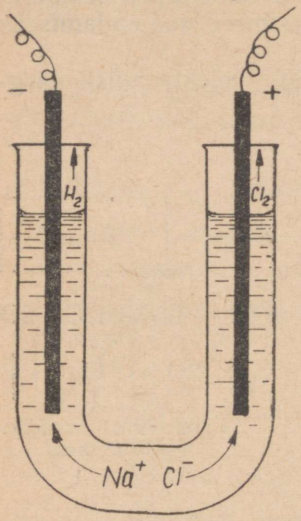
Tänapäeval saadakse leelismetallide hüdroksüüde mainitud metallide kloriidide vesilahuste elektrolüüsimisel. Tuntakse mitut menetlust ja mitmesuguseid seadmeid leeliste saamiseks.

Järgnevas tutvume naatriumhüdroksüüdi tööstusliku saamise viisidega. Eelnevalt käsitleme aga katset, mis on naatriumhüdroksüüdi elektrolüüsi abil saamise aluseks.

Katse teostamiseks võtame U-kujulise toru (joonis 58), valame sellesse naatriumkloriidilahust ning lisandame viimasele mõni tilk

fenoolftaleiinilahust. Seejärel asetame torusse kaks söeelektroodi ning juhime lahusest läbi alalisvoolu.

Mõne aja pärast võime tähele panna, et katoodil värvub lahus roosaks, kuna anoodil jääb see värvusetuks. Sellest järgneb, et katoodil on tekkinud leeline — NaOH, mille olemasolust on tingitud ka fenoolftaleiini värvus. Anoodil eraldub kloor, mida on võimalik kindlaks teha lõhna järgi. Katoodil eralduvad aga gaasilise vesiniku mullikesed.



Joonis 58. Naatriumhüdroksüüdi saamine laboratooriumis.

Elektrolüüsi protsessi olemus seisab järgmises. Vesilahuses dissotsieeruvad naatriumkloriidi molekulid ioonideks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Peale nende ioonide on lahuses veel vähesel määral H^+ ja OH^- ioone, mis tekivad vee molekuli dissotsieerumisel:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Seega on vesilahuses kaht liiki katioone — Na^+ ja H^+ ning kaht liiki anioone — Cl^- ja OH^-.

Vesilahuses olevad katioonid ja anioonid on alalises kaootilises liikumises.

Kui alalisvool läbib naatriumkloriidi vesilahust, suunduvad katoodile ioonid Na^+ ja H^+, kuna anoodile suunduvad ioonid Cl^- ja OH^-.

Katsel selgub, et elektrolüüsi antud tingimustel siirduvad katoodilt elektronid vesinik-ioonidele, sest need tõmbavad elektrone külge tugevamini kui naatrium-ioonid. Selle tagajärjel redutseeruvad vesinik-ioonid kergesti ning eralduvad katoodil gaasilise vesinikuna:

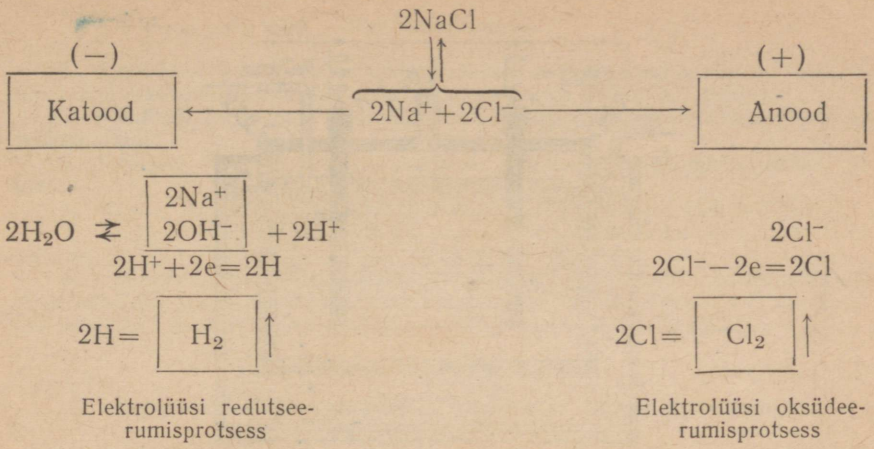
$$2H^+ + 2e = 2H$$
$$2H = H_2 \uparrow$$

Anoodile siirdunud kloor-ioonid annavad sellele ära oma elektroni, sest nad hoiavad elektrone nõrgemini kinni kui hüdroksüülioonid. Seetõttu oksüdeeruvad kloor-ioonid kergesti ning eralduvad gaasilise kloorina:

$$2Cl^- - 2e = 2Cl$$
$$2Cl = Cl_2 \uparrow$$

Lahuses olevad naatrium-ioonid kogunevad katoodil, kus nad hüdroksüül-ioone ligi tõmmates moodustavad leelise NaOH.

Naatriumkloriidi elektrolüüsimise protsessi on võimalik kujutada järgmise skeemi abil:



Elektrolüüsi redutseerumisprotsess

Elektrolüüsi oksüdeerumisprotsess

Summaarne võrrand:

$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

Niiviisi saadakse naatriumkloriidilahuse elektrolüüsil naatriumhüdroksüüdi, vesinikku ja kloori.

Käesoleval ajal saadakse tööstuses naatriumhüdroksüüdi, nagu eespool öeldud, peamiselt naatriumkloriidi vesilahuse elektrolüüsimisel. Tööstuses kasutatakse elektrolüüsimiseks spetsiaalseid aparaate, nn. elektrolüüsivanne. Üks niisuguseid elektrolüüsivanne on kujutatud joonisel 59.

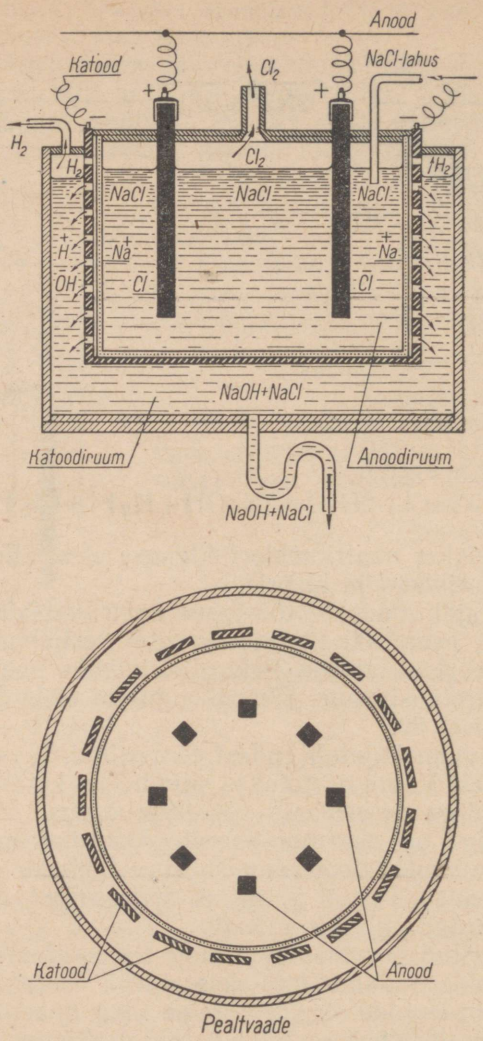
Elektrolüüsivann kujutab endast terassilindrit, millel on betoonist põhi ja kaas. Vanni asetatakse silindriline katood, mis on valmistatud aukudega teraslehest või terasvõrgust. Tihedalt vastu katoodi sisekülge on asetatud asbestriidest diafragma. Viimane eraldab anoodiruumi katoodiruumist ning takistab reaktsiooniproduktide segunemist. Teatud kaugusel diafragmast asetsevad ringjoonel grafiitvardad, mis on anoodiks.

Kontsentreeritud ja puhastatud ning temperatuurini 70° soojendatud naatriumkloriidilahus juhitakse pideva vooluna anoodiruumi, kus kulgeb kloor-ioonide oksüdeerumine ning gaasilise kloori eraldumine. Järgnevalt imbub soolalahus läbi diafragma pooride katoodiruumi, kus kulgeb vesinik-ioonide redutseerumine ja gaasilise vesiniku eraldumine.

Katoodiruumis jäävad soolalahusesse Na^+ ja OH^- ioonid ning osa NaCl. Naatrium-ioonid reageerivad hüdroksüül-ioonidega ning moodustavad leelise — NaOH.

Katoodiruumist valgub naatriumhüdroksüüdilahus ühes lagundamata naatriumkloriidiga pideva joana sifooni kaudu välja.

Naatriumhüdroksüüdi eraldamiseks aurustatakse naatriumhüdroksüüdi ja naatriumkloriidi sisaldav lahus. Seejuures sadestub esimesena raskemini lahustuv naatriumkloriid. See eraldatakse lahusest ning kasutatakse uuesti elektrolüüsil. Saadud naatriumhüdr-



Joonis 59. Naatriumhüdroksüüdi saamiseks kasutatava elektrolüüsivanni skeem.

oksüüdi vesilahust kasutatakse kas valmis tootena või aurutatakse kuivaks. Viimasel juhul saadakse tahke kristalliline naatriumhüdroksüüd.

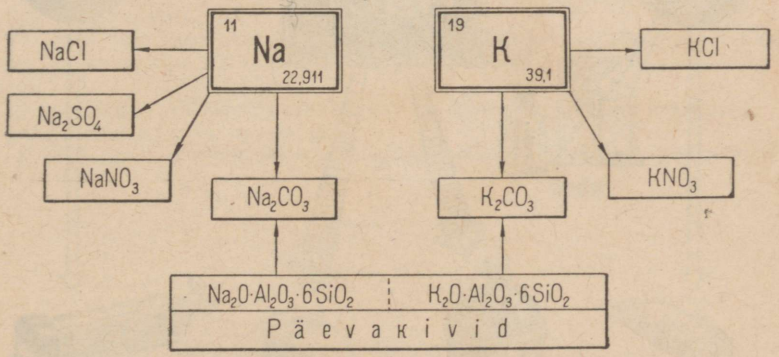
Kordamisküsimusi.

1. Kirjeldada katset, mille abil saadakse naatriumkloriidilahusest elektrolüüsi abil naatriumhüdroksüüd. Nimetada seejuures saadavaid tooteid.
2. Käsitleda keedusoola vesilahuse elektrolüüsi oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonina.
3. Seletada lühidalt, kuidas saadakse tööstuses naatriumhüdroksüüdi ja kloori.
4. Milleks vajatakse diafragmat keedusoola vesilahuste elektrolüüsil?
5. Mispärast juhitakse keedusoolalahus elektrolüüsivanni soojana? Anda seletus.
6. On antud keedusoola vesilahus, mis sisaldab 1 tonn naatriumkloriidi. Arvutada, kui palju aineid saadakse selle lahuse elektrolüüsil juhul, kui lahuses olev sool kasutatakse täielikult ning kui soolas pole lisandeid.

5. Leelismetallide tähtsamad soolad ja nende kasutamine.

Nagu teada, koosneb maakoor ehk litosfäär peamiselt silikaatidest, millede koostisse kuuluvad ka leelismetallid. Näitena nimetame meile tuntud päevakivisid, millede valemiteks on $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (kaalipäevakivi ehk ortoklass) või $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (naatriumpäevakivi).

Keeruka ehitusega silikaatide rabenemise ja porsumise tagajärjel tekivad, nagu teada, liiv, savi ja leelismetallide soolad. Viimased, olles hästi lahustuvad, kogunevad suurtes kogustes looduslikes vetes, peamiselt merevees.



Joonis 60. Leelismetallide tähtsamad ühendid.

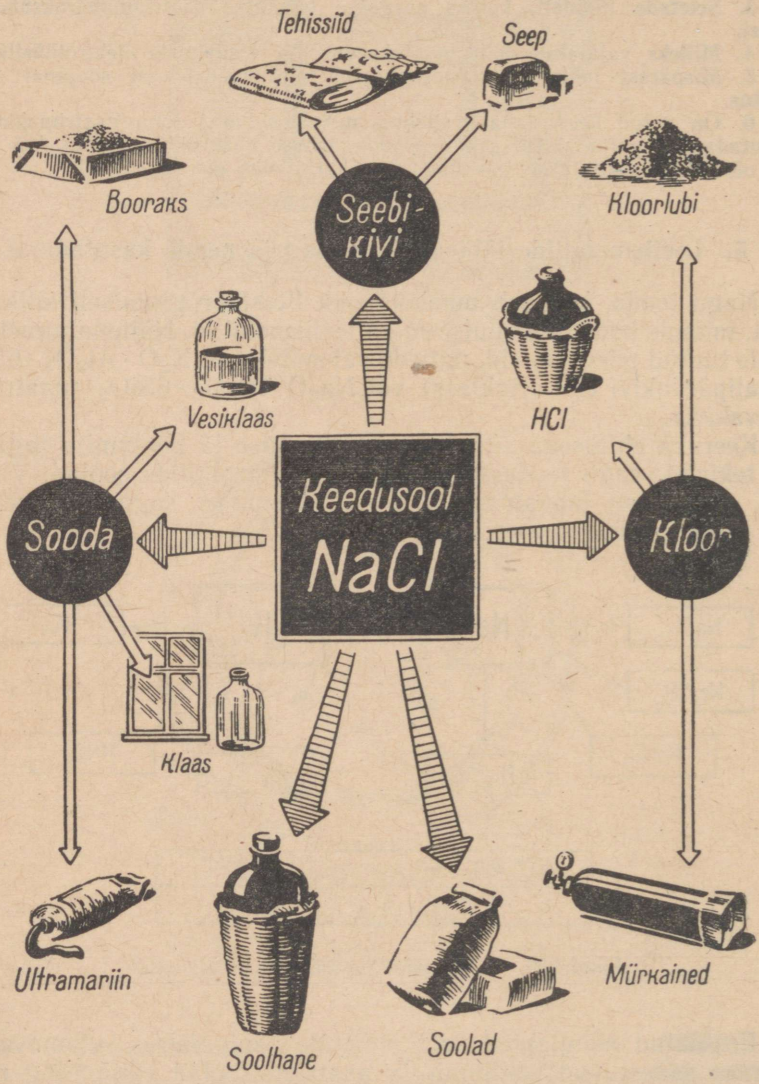
Eraldatud merelahtede või järvede kuivamisel vihmavaeses kliimas sadestuvad kaaliumi- ja naatriumisoolad välja ning moodustavad suuri lademeid.

Leelismetallide tähtsamad ühendid on toodud joonisel 60.

Naatriumkloriidi ehk keedusoola (NaCl) leidub looduses kivisoolalademetena ning mere- ja soolajärvede vees. Keedusoola kasutatakse laialdaselt keemiatööstuses kloori, soolhappe,

naatriumhüdroksüüdi sooda ja teiste naatriumisoolade saamise odava toorainena (joonis 61).

Naatriumkloriidi toodetakse 1,5 miljonit tonni aastas, mis rahuldab täiel määral toiduainete- ja keemiatööstuse vajadusi.



Joonis 61. Keedusool keemiatööstuse toorainena.

Kaaliumkloriidi (KCl) leidub looduses tunduvalt harvem kui naatriumkloriidi. Ta kuulub karnalliidi, sülviniidi ja teiste

mineraalide koostisse. Suuri kaaliumisoolade lademeid leidub meil Uraalis, Kesk-Aasias ja Ukrainas.

Kaalium on tähtsaks taimede toiteelemendiks. Seepärast toodetakse kaaliumisoolasid suurtes kogustes mineraalväetiste valmistamiseks.

Naatriumsulfaati (Na_2SO_4) leidub suurtes kogustes merevees, eriti Kaspia mere (Kara-Bogazi lahe) vees. Kasutatakse peamiselt keemiatööstuses.

Naatriumnitraati ehk naatriumsalpeetrit ($NaNO_3$) leidub looduses väga harva (ainult Tšiilis). Kasutatakse mineraalväetisena.

Kaaliumnitraati ehk kaaliumsalpeetrit (KNO_3) leidub looduses väga harva (Kesk-Aasias). Valmistatakse kunstlikult. Kasutatakse mõnede kombineeritud mineraalväetiste koostisosana.

Naatriumkarbonaati ehk soodat (Na_2CO_3) leidub looduses samuti harva (mõnede Siberi järvede vees). Toodetakse suurtes kogustes tehastes. Kasutatakse klaasi-, seebi- ja teistes tööstustes.

Kaaliumkarbonaati ehk potast (K_2CO_3) leidub taimede tuhas. Toodetakse kunstlikult. Kasutatakse raskesti sulava klaasi, rohelise seebi ja teiste ainete valmistamisel.

Kordamisküsimusi.

Korrata keemia VIII ja IX klassi õpikutes toodud vastavaid osasid ning vastata järgmistele esitatud küsimustele.

1. Nimetada naatriumi ja kaaliumi tähtsamaid looduslikke ühendeid (nende nimed ja valemid). Näidata maakaardil naatriumi- ja kaaliumisoolade leiukohad.
2. Loetleda tähtsamate naatriumi- ja kaaliumisoolade omadused ning nimetada, milleks neid kasutatakse.
3. Missuguseid naatriumi- ja kaaliumisoolasid toodetakse kunstlikult?

IV peatükk.

KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISE SÜSTEEMI II RÜHMA METALLID.

§ 1. Sissejuhatus.

Keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelist nähtub, et teise rühma keemilised elemendid jagunevad oma keemiliste omaduste poolest kahte allrühma: pea-allrühmaks (nn. berülliumi allrühm) ja kõrval-allrühmaks (nn. tsingi allrühm). Pea-allrühma, mida tavaliselt nimetatakse *berülliumi allrühmaks*, kuuluvad keemilised elemendid berüllium (Be), magneesium (Mg), kaltsium (Ca), strontsium (Sr), baarium (Ba) ja raadium (Ra). Selle allrühma keemilistest elementidest tuntakse kaltsiumi, strontsiumi ja baariumi juba möödunud sajandi algusest *leelismuldmetallide* üldnimetuse all. Nimetus «leelismuldmetallid» on tingitud asjaolust, et mainitud kolme keemilise elemendi vees vähelahustuvad oksüüdid (tolleaegse nimetuse järgi «mullad») andsid veele leelisese reaktsiooni.

Käesolevas peatükis tutvume berülliumi allrühma kuuluvate keemiliste elementide asetusega perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitusega ning üldise iseloomustusega. Põhjalikult käsitleme selle allrühma keemilistest elementidest ainult leelismuldmetalli kaltsiumi.

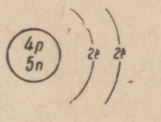
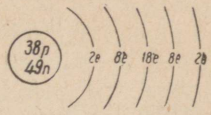
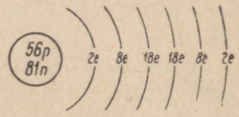
§ 2. Berülliumi allrühm.

1. Berülliumi allrühma keemiliste elementide asetus perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus.

Nagu öeldud, asetsevad berülliumi allrühma kuuluvad keemilised elemendid perioodilise süsteemi teise rühma pea-allrühmas ning on iga perioodi teiseks keemiliseks elemendiks. Järgnedes seega perioodis leelismetallidele, avaldavad berülliumi allrühma kuuluvad keemilised elemendid metallilisi omadusi, kuigi nõrgemal määral kui leelismetallid.

Tabelis 10 on toodud põhiandmed berülliumi allrühma keemiliste elementide aatomite ehituse kohta.

Tabel 10

Periood	Keemiline element	Aatomkaal	Tuuma-laeng	Aatomi ehituse skeem
II	Be	9,013	+4	
III	Mg	24,32	+12	
IV	Ca	40,08	+20	
V	Sr	87,63	+38	
VI	Ba	137,36	+56	
VII	Ra	226,05	+88	

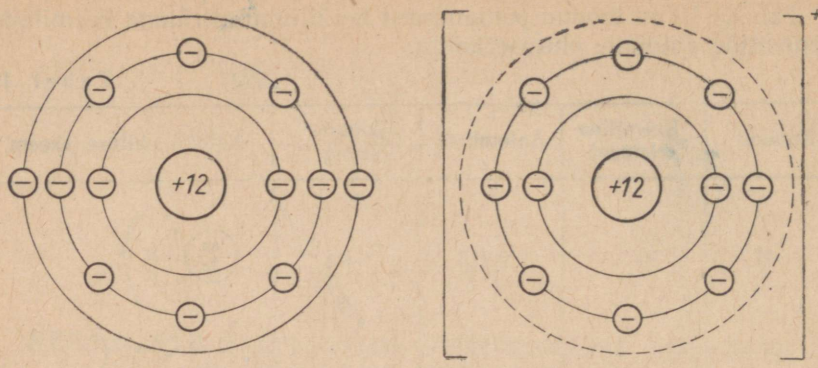
Berülliumi allrühma elementide aatomite välises elektronkestas on kaks valentselektroni, mistõttu need keemiliste reaktsioonide puhul moodustavad positiivselt kahevalentseid ioone (joonis 62). Näiteks:

$$Mg - 2e = Mg^{++} \quad \text{ehk} \quad Mg = Mg^{++} + 2e$$

2. Berülliumi allrühma keemiliste elementide ja nende ühendite üldine iseloomustus.

Berülliumi allrühma kuuluvad keemilised elemendid on kõik kerged ja hõbevalge läikega m e t a l l i d, mis sulavad ja keevad kõrgematel temperatuuridel kui leelismetallid. Puhtal kujul on need metallid leelismetallidest kõvemad.

Metallide aktiivsuse reas asetsevad berülliumi allrühma keemi-



Magneesiumi aatom	
Tuuma laeng	+12
Kõikide elektronide laengute summa	-12
Aatomi laeng	0

Magneesium-ioon	
Tuuma laeng	+12
Kõikide elektronide laengute summa	-10
Iooni laeng	+2

Joonis 62. Magneesiumi-aatomi ja magneesium-iooni skeem.

lised elemendid selle rea vasakul poolel leelismetallide järel. Seega on need keemiliselt küllalt aktiivsed, kuid leelismetallidest vähem aktiivsed. See on tingitud berülliumi allrühma elementide suuremast tuumalaengust, mistõttu nende valentselektronid on tuumaga tugevamini seotud, kui leelismetallide aatomite valentselektronid.

Kuid berülliumi-allrühma elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega berülliumilt raadiumini, suureneb ka elektronkestade arv aatomis, ning seoses sellega ka aatomite raadius. Järelikult suureneb ka berülliumi allrühma elementide aatomite võime loovutada valentselektrone ning seega ka nende keemiline aktiivsus ja võime oksüdeeruda samas järjestuses. Seetõttu oksüdeeruvad berülliumi allrühma elemendid suhteliselt kergesti, olles samal ajal tugevad redutseerijad.

Berülliumi allrühma kuuluvate keemiliste elementide tähtsamad omadused on kõrvutatud tabelis 11.

Berülliumi allrühma elemendid (metallid) ühinevad vahetult hapnikuga, seejuures ilmneb nende erinev oksüdeerumisvõime. Nii näiteks oksüdeeruvad berüllium ja magneesium õhu käes seistes aeglaselt juba tavalistes tingimustes, kattudes sel puhul tiheda oksüüdikihiga, mis kaitseb neid edasise oksüdeerumise eest. Mis puutub aga kaltsiumisse, strontsiumisse ja baariumisse, siis oksüdeeruvad need palju kiiremini, mistõttu neid tuleb hoida kas hermeetiliselt suletud nõus või veevabas petrooleumis.

Berülliumi allrühma kuuluvad metallid süttivad õhu käes pärast

Tabel 11

	Berüllium (Be)	Magneesium (Mg)	Kaltsium (Ca)	Strontsium (Sr)	Baarium (Ba)
Aatomkaal	9,013	24,32	40,08	87,63	137,36
Erikaal	1,9	1,74	1,54	2,6	3,5
Sulamistemperatuur (° C)	1285	651	850	770	704
Keemistemperatuur (° C)	2970	1107	1440	1370	1540
Tuumalaeng	+4	+12	+20	+38	+56
Aatomi raadius ongströömides (Å)	1,13	1,60	1,97	2,16	2,25
Elektronide arv välises elektronkestas (valentselektronide arv)	2	2	2	2	2
Kõrgeim positiivne valents	+2	+2	+2	+2	+2
Negatiivne valents	Ei moodusta negatiivseid ioone				
Oksüdeerumisvõime ja keemiline aktiivsus	Suureneb →				
Oksüüdid	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Hüdroksüüdid	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
Aluseliste omaduste tugevus	Suureneb →				

eelnevat soojendamist ning põlevad pimestavalt valge leegiga. Seejuures tekivad vastavate metallide oksüüdid. Näiteks:

$$2Mg + O_2 = 2MgO \quad (2\times 2e)$$

Samuti ühinevad need metallid vahetult ka halogeenidega ning väävliga, moodustades seejuures püsivaid keemilisi ühendeid. Näiteks:

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2 \quad (2e)$$

$$Ba + S = BaS \quad (2e)$$

Berülliumi allrühma elemendid reageerivad hästi lahjendatud hapetega, mille puhul tekib happele vastav sool ja eraldub gaasiline vesinik. Näiteks:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow \quad (2e)$$

Mainitud metallid reageerivad ka veega, tõrjudes sel puhul veest vesiniku välja. Seejuures selgub, et berüllium ja magneesium reageerivad veega väga aeglaselt, kuna mainitud metallide pinnale tekib tihe hüdroksüüdist kiht, mis lahustub vees väga raskesti. Tuleb aga tähendada, et reageerimine veega kulgeb soojendamisel palju energilisemalt, kuna berüllium- ja magneesiumhüdroksüüdi lahustuvus suureneb sel puhul märgatavalt.

$$\overset{2e}{\overbrace{}}$$
$$Mg+2H_2O=Mg(OH)_2+H_2\uparrow$$

Berülliumi allrühma metallide reageerimine veega suureneb tunduvalt berülliumilt baariumile, sest samas järjestuses suureneb mainitud keemiliste elementide hüdroksüüdide lahustuvus vees.

Berülliumi allrühma kuuluvate keemiliste elementide põlemisel saadakse alati RO tüüpi oksüüde, mis ühinevad vahetult veega, moodustades seejuures $R(OH)_2$ tüüpi aluseid. Näiteks:

$$BaO+H_2O=Ba(OH)_2$$

Nagu öeldud, suureneb berülliumi allrühma kuuluvate metallide hüdroksüüdide lahustuvus berülliumilt baariumile. Samas järjestuses muutub ka mainitud metallide hüdroksüüdide aluseline iseloom. $Be(OH)_2$ ja $Mg(OH)_2$ on nõrgad alused, $Ca(OH)_2$ on keskmise tugevusega alus, kuna $Ba(OH)_2$ on väga tugev alus, sest ta dissotsieerub hästi vees ioonideks:

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{++}+2OH^-$$

Enamik berülliumi allrühma metallide soolasid lahustub raskesti vees. Hästi lahustuvad ainult kloriidid ja nitraadid. Sulfaadid, karbonaadid ja fosfaadid on vees enamasti lahustumatud.

Berülliumi allrühma metalle saadakse nende sulanud soolade elektrolüüsimisel. Mainitud allrühma metalle leidub looduses ainult ühenditena, puhtal kujul neid ei esine.

Berülliumi allrühma kuuluvatest keemilistest elementidest on kõige levinumateks metallideks magneesium ja kaltsium. Mainitud metallidest on kõige suurema tähtsusega magneesium. Viimast kasutatakse suurtes kogustes kergete sulamite saamiseks. Eriti väärtuslikuks sulamiks on elektron (sisaldab ligi 90% Mg, jääk on alumiinium, tsink, mangaan ja mõned teised metallid). Elektroni kasutatakse selle väikese erikaalu (1,8 g/cm³) ja suure tugevuse tõttu laialdaselt lennuki- ja autotööstuses.

Kordamisküsimusi.

1. Mida võib öelda leelismuldmetallide asetuse kohta keemiliste elementide perioodilises süsteemis?
2. Mis on ühist leelismuldmetallide aatomite ehituses?

3. Millega määratakse elektronteooria seisukohalt berülliumi allrühma elementide keemilised omadused?
4. Nimetada berülliumi allrühma elementide iseloomulikke keemilisi omadusi.
5. Kas berülliumi allrühma kuuluvate elementide keemilised omadused avalduvad ühesugusel määral?
6. Milles seisab mainitud keemiliste elementide aatomite ehituse põhiline erinevus?
7. Kõrvutada a) naatriumi ja magneesiumi ning b) kaaliumi ja kaltsiumi füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
8. Tuginedes keemiliste elementide asetusele perioodilises süsteemis nimetada, missugused teise rühma pea-allrühma metallide hüdroksüüdid on kõige tugevamad ja missugused kõige nõrgemad alused.
9. Kasutades soolade ja aluste lahustuvuse tabelit, võrrelda esimese ja teise rühma pea-allrühmadesse kuuluvate metallide tekitatud soolade ja aluste lahustuvust vees. Missuguseid järeldusi võib teha võrdluse põhjal?

§ 3. Kaltsium — *Calcium.*

Keemiline sümbol Ca (loe: kaltsium); aatomkaal 40,08; järjekorranumber 20.

1. Kaltsiumi asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja kaltsiumi-aatomi ehitus.

Kaltsium asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi teise rühma pea-allrühmas ja neljandas perioodis. Et kaltsiumi järjekorranumber on 20 ja täisarvuni ümardatud aatomkaal 40 h.-ü., siis järgneb sellest, et selle aatomi tuum koosneb 20-st prootonist ja 20-st neutronist ning et tuuma ümber ringleb 20 elektroni. Kaltsiumi-aatomi elektronkate koosneb neljast elektronkestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, teisel elektronkestal kaheksa elektroni, kolmandal samuti kaheksa elektroni ja neljandal elektronkestal jälle kaks elektroni (joonis 63).

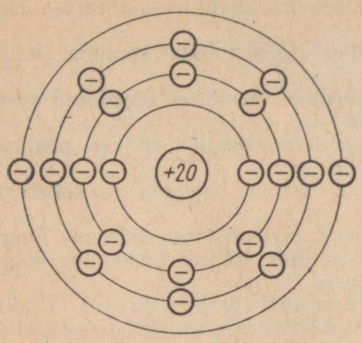
Kaltsium-aatomi välise elektronkesta kaks valentselektroni asetsevad suhteliselt kaugel tuumast, mistõttu need on aatomi tuumaga nõrgalt seotud. Keemilisel reageerimisel kaotab kaltsiumi-aatom kergesti oma valentselektronid ja muutub kaltsium-iooniks (joonis 63):

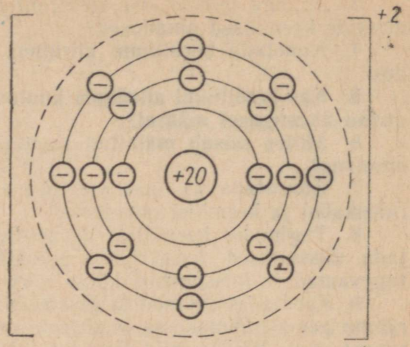
$$Ca - 2e = Ca^{++} \quad \text{ehk} \quad Ca = Ca^{++} + 2e$$

Kõikides oma ühendites on kaltsium alati positiivselt kahevalentne. Negatiivse valentsiga kaltsium-ioone ei tunta.

Kordamisküsimusi.

1. Iseloomustada kaltsiumi asetust keemiliste elementide peioodilises süsteemis ning joonestada kaltsiumi-aatomi ja kaltsium-iooni ehituse skeem.
2. Mitmevalentne on kaltsium ja mis toimub kaltsiumi-aatomi üleminekul iooniks?





Kaltsiumi aatom	
Tuuma laeng	+20
Kõikide elektronide laengute summa	-20
Aatomi laeng	0

Kaltsium-ioon	
Tuuma laeng	+20
Kõikide elektronide laengute summa	-18
Iooni laeng	+2

Joonis 63. Kaltsiumi-aatomi ja kaltsium-iooni ehituse skeem.

2. Kaltsiumi omadused.

Kaltsiumi füüsikalised ja keemilised omadused. Kaltsium on hõbevalge ja võrdlemisi kõva metall (ligikaudu vase kõvadusega). Kaltsiumi erikaal on 1,54 (ta kuulub kergete metallide hulka). Kaltsium on keemiliselt aktiivne metall. Metallide aktiivsuse reas asetseb kaltsium selle rea vasakul poolel metallide naatriumi ja magneesiumi vahel. Kaltsium reageerib paljude mittemetallidega ning liitainetega.

K a l t s i u m i r e a g e e r i m i n e h a p n i k u g a n i n g t e i s t e m i t t e m e t a l l i d e g a. Kaltsium reageerib energiliselt hapnikuga, mistõttu kattub ta õhu käes seistes kiiresti koheda valge kaltsiumoksüüdikihiga. Seepärast tuleb metallilist kaltsiumi hoida kas hästi suletud nõus või veevabas petrooleumis. Kuumutamisel süttib kaltsium ja põleb nii õhus kui ka hapnikus ereda oranžpunase leegiga, muutudes seejuures valgeks kaltsiumoksüüdi pulbriks:

$$\overset{2\times 2e}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

$$2Ca - 4e = 2Ca^{++} \quad \text{oksüdeerumine}$$

$$O_2 + 4e = 2O^{--} \quad \text{redutseerumine}$$

$$2Ca^{++} + 2O^{--} = 2CaO$$

Peale selle ühineb kaltsium vahetult halogeenidega ning kuumutamisel väävliga, lämmastikuga, vesinikuga ning süsinikuga.

K a l t s i u m i r e a g e e r i m i n e l i i t a i n e t e g a. Kaltsium

reageerib veega juba tavalisel temperatuuril, tõrjudes seejuures veest vesiniku välja ning moodustades kaltsiumhüdroksüüdi:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

ehk iooniilisel kujul:

$$Ca + 2H^+ + 2OH^- = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

$Ca - 2e = Ca^{++}$ oksüdeerumine

$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine

$2H = H_2\uparrow$

Kaltsium reageerib energiliselt hapetega, ka sel puhul eraldub vesinik ning tekib vastava happe sool. Näiteks:

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow$$

ehk iooniilisel kujul:

$$Ca + 2H^+ + 2Cl^- = Ca^{++} + 2Cl^- + H_2\uparrow$$

$Ca - 2e = Ca^{++}$ oksüdeerumine

$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine

$2H = H_2\uparrow$

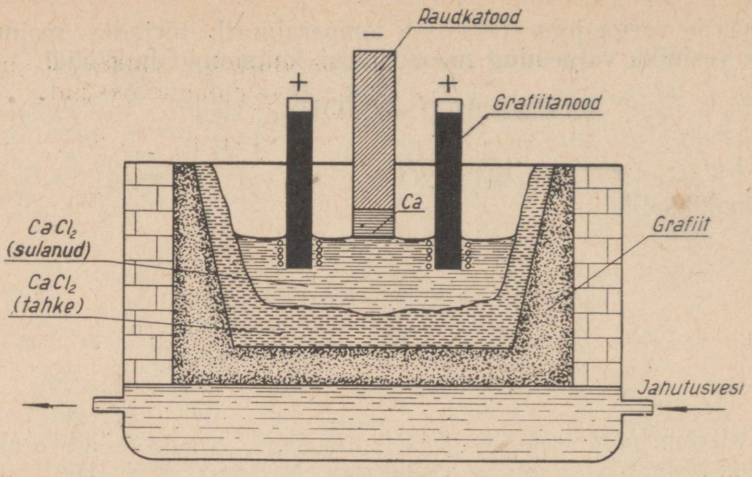
Öeldust nähtub, et metalliline kaltsium on tugev redutseerija. Nii näiteks redutseerib kaltsium kõrgel temperatuuril peaaegu kõiki metalle nende oksüüdidest, kusjuures ta ise oksüdeerub ning muutub kaltsiumoksüüdiks.

Kordamisküsimusi.

1. Nimetada kaltsiumi iseloomulikke füüsikalisi omadusi.
2. Nimetada kaltsiumi keemilisi omadusi.
3. Kuidas reageerib kaltsium veega? Kirjutada reaktsiooni võrrand.
4. Kuidas reageerib kaltsium lahjendatud hapetega? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
5. Seletada, mispärast metalliline kaltsium on redutseerijaks.

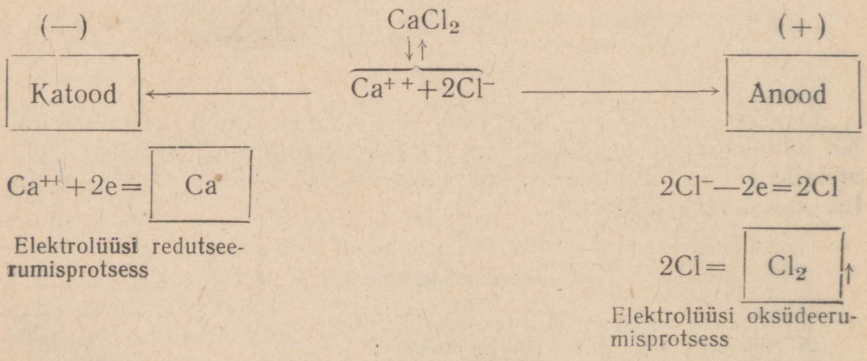
3. Metallilise kaltsiumi saamine ja kasutamine.

Metallilist kaltsiumi saadakse tööstuses veevaba sulanud kaltsiumkloriidi ($CaCl_2$) elektrolüüsimisel. Elektrolüüsivanni, mida on kujutatud joonisel 64, lisatakse kaltsiumkloriidi sulamistemperatuuri madaldamiseks sulapagu (CaF_2). Metalliline kaltsium eraldub raudkatoodil, kuna anoodil eraldub gaasiline kloor.



Joonis 64. Elektrolüüsivann metallilise kaltsiumi saamiseks.

Kaltsiumkloriidi elektrolüüsimise protsessi võib näitlikult kujutada järgmise skeemi abil:



Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse metallilist kaltsiumi? Anda elektrolüüsi skeem.
2. Missugusel elektroodil eraldub metalliline kaltsium kaltsiumkloriidi elektrolüüsil? Määrata, kus leiab aset ioonide oksüdeerumine ja kus nende redutseerumine.

4. Kaltsiumoksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd.

Kaltsiumoksüüd (CaO) on valge tahke aine, mis sulab väga kõrgel temperatuuril. Ühineb energiliselt veega, muutudes seejuures kaltsiumhüdroksüüdiks:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Aluselise oksüüdina ühineb kaltsiumoksüüd hästi hapetega ning hapete anhüdriididega, moodustades vastavaid soolasid. Näiteks:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$
$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

Tööstuses nimetatakse kaltsiumoksüüdi kustutamata lubjaks. Tööstuslikult saadakse seda lubjakivi põletamisel (õigemini küll kuumutamisel) vastavates ahjudes. Kõrgel temperatuuril laguneb lubjakivi (s. t. kaltsiumkarbonaat) kaltsiumoksüüdiks (kustutamata lubi) ja süsinikdioksüüdiks:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

Valades kustutamata lubjale vett, imbub see esmalt lubjatükkidesse ning reageerib alles seejärel viimasega. Seda toimingut nimetatakse lubja kustutamiseks ja saadud ainet kaltsiumhüdroksüüdiks ehk tavaliselt kustutatud lubjaks. Lubja kustutamisel eraldub rohkesti soojust, mistõttu osa veest aurustub, saadud kaltsiumhüdroksüüdi massi kobedaks pulbriks muutes.

Kaltsiumhüdroksüüd [$Ca(OH)_2$] on tahke valge aine, mis lahustub vees vähesel määral. Kaltsiumhüdroksüüdi vesilahust nimetatakse lubjaveeks, viimasel on leelisene reaktsioon. Tugeva alusena dissotsieerub kaltsiumhüdroksüüd vesilahuses ioonideks:

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2OH^-$$

Alusena reageerib kaltsiumhüdroksüüd kergesti hapetega, andes seejuures soola ja vee. Näiteks:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ca^{++} + 2OH^- + 2H^+ + 2Cl^- = Ca^{++} + 2Cl^- + 2H_2O$$

Kaltsiumhüdroksüüd reageerib kergesti ka süsinikdioksüüdiga, moodustades vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi ($CaCO_3$):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Seda reaktsiooni kasutatakse keemias uuritavas gaasis, näiteks kopsudest väljahingatud õhus süsinikdioksüüdi olemasolu avastamiseks. Nagu teada, muutub lubjavesi süsinikdioksüüdi läbijuhtimisel vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi tekkimise tõttu sogaseks.

Ehituse alal kasutatakse kustutatud lupja juba vanast ajast sideainena kiviehitiste püstitamisel. Kustutatud lubja, liiva ja vee segu nimetatakse mördiks ning tarvitatakse sideainena müüride ladumisel (lubjamört) ja seinte krohvimisel (lubjakrohv). Kustutatud lubja sideainena kasutamine põhineb kaltsiumhüdroksüüdi omadusel aegamööda õhus oleva süsinikdioksüüdiga ühineda, kusjuures tekkiv kaltsiumkarbonaat kivistab kogu mördi- või krohvimassi. Lubjamördi või -krohvi kivistumisel eraldub vesi; viimase aurustu-

mise tõttu on värskelt krohvitud ruumid alati niisked. Niisuguste ruumide kuivamise kiirendamiseks soovitatakse nendesse paigutada lahtisi koksiga köetavaid ahje.

Peale selle kasutatakse lupja laialdaselt keemiatööstuses, näiteks sooda, kaltsiumkarbiidi, kaltsiumsalpeetri, kloorlubja ja paljude teiste ainete tootmisel.

Põllumajanduses kasutatakse kustutatud lupja mulla «lupjamiseks» ning taimehaiguste ja kahjurite tõrje vahendina.

Kordamisküsimusi.

1. Nimetada kaltsiumoksüüdi omadusi.
2. Kuidas saadakse tööstuses kaltsiumoksüüdi ja milleks seda kasutatakse?
3. Missugune on kaltsiumoksüüdi tööstuslik nimetus?
4. Nimetada kaltsiumhüdroksüüdi omadusi. Kirjutada selle tekkimise reaktsiooni võrrand.
5. Mida nimetatakse kustutatud lubjaks ja kuidas seda saadakse?
6. Milleks kasutatakse kustutatud lupja?
7. Missugune keemiline protsess kulgeb lubjakrohvi kivistumisel?
8. Kustutamata lubi sisaldab sageli kaltsiiti. Kuidas on võimalik avastada kaltsiidi olemasolu?
9. Seletada, mispärast märguvad seinad värskelt krohvitud majas esialgu, pärast sinna elama asumist.
10. Ülehulgas võetud soolhappe toimel 10 g lubjakivisse eraldus kaks liitrit süsinikdioksüüdi. Kuipalju kustutatud ja kuipalju kustutamata lupja võib ühest tonnist niisugusest lubjakivist saada?

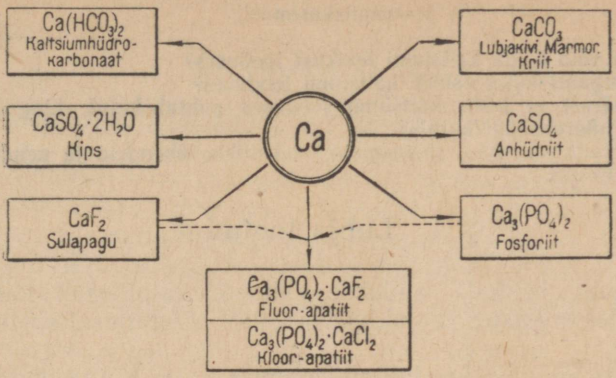
5. Kaltsium looduses.

Nagu eespool öeldud, oksüdeerub kaltsium kergesti teiste keemiliste elementidega (mittemetallidega) ning liitainetega reageerimisel, mistõttu seda looduses vabal kujul ei leidu. Kaltsiumi esineb looduses peamiselt süsihappe, väävelhappe ja fosforhappe soladena, mis on mineraalide ja kivimite kujul looduses laialt levinud.

Looduses leiduvatest kaltsiumisooladest on kõige tähtsamad kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$), kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), apatiit ja fosforiit [$Ca_3(PO_4)_2$], sulapagu (CaF_2) jt. (vt. skeem joonisel 65).

Peale selle sisaldub kaltsiumiühendeid looduslikes vetes kaltsiumkloriidi ($CaCl_2$) ja kaltsiumhüdrokarbonaadi [$Ca(HCO_3)_2$] kujul. Mitmesuguseid kaltsiumiühendeid esineb ka taimsetes ja loomsetes organismides, näiteks sisaldub kontides rohkesti kaltsiumfosfaati.

K a l t s i u m k a r b o n a a t ($CaCO_3$) moodustab looduses lubjakivina (kaltsiidina, paekivina), marmorina ja kriidina suuri lademeid. Lubjakivi kasutatakse ehituskividena ning tähtsate sideainete — lubja ja tsemendi — toorainetena. Marmorit kasutatakse skluptuurtöödeks, elektrijaotustahvlite valmistamiseks ja hoonete välisvooderdisena. Kriiti kasutatakse maalrivärvina ning hambapulbri ja lihvimisainete valmistamisel.



Joonis 65. Tähtsamad looduslikud kaltsiumiühendid.

Kaltsiumkarbonaat on vees praktiliselt lahustumatu aine, kuid süsinikdioksüüdi toimel muutub ta vees kergemini lahustuvaks aineks — kaltsiumhüdrokarbonaadiks [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Looduses kulgeb mainitud reaktsioon jõevete ja maa-aluste vete osavõtul. Maa sügavustes voolavad süsinikdioksüüdiga küllastatud veed muudavad kaltsiumkarbonaadi vees osaliselt lahustuvaks kaltsiumhüdrokarbonaadiks ja kannavad selle lahustunud olekus edasi. Sajandite jooksul võivad sel viisil lubjakiviladememetesse tekkida hiiglasuured maa-alused koopad ja ka maa-alused jõed ning järved.

K a l t s i u m s u l f a a t ($CaSO_4$) on vees raskesti lahustuv valge, kristalliline aine. Seda leidub looduses mineraali kipsi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ja anhüdriidi ($CaSO_4$) kujul.

Soojendamisel temperatuurini 150—170° kaotab kips kolmveerand keemiliselt seotud veest ja muutub nn. e h i t u s k i p s i k s:

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Niisuguse «poolpõlétatud» kipsi segamisel veega saadud püdel tainas muutub lühikese aja pärast jälle kaht vee molekuli sisaldavaks kipsiks, seejuures kõvastub mass vastupidise reaktsiooni tõttu:

$$(CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O = 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$$

Ehituskipsi selle omaduse tõttu kasutatakse seda krohvitöödel ja mitmesuguste kipsvalandite valmistamisel. Kipskrohvi ja kipsist tooteid saab kasutada ainult kuivades kohtades.

K a l t s i u m f l u o r i i d (CaF_2) on vees raskesti lahustuv aine. Seda esineb looduses sulapaona. Sulapagu kasutatakse metallurgias peamiselt aherainete sulamistemperatuuri madaldamiseks ning fluorvesinikhappe tootmiseks.

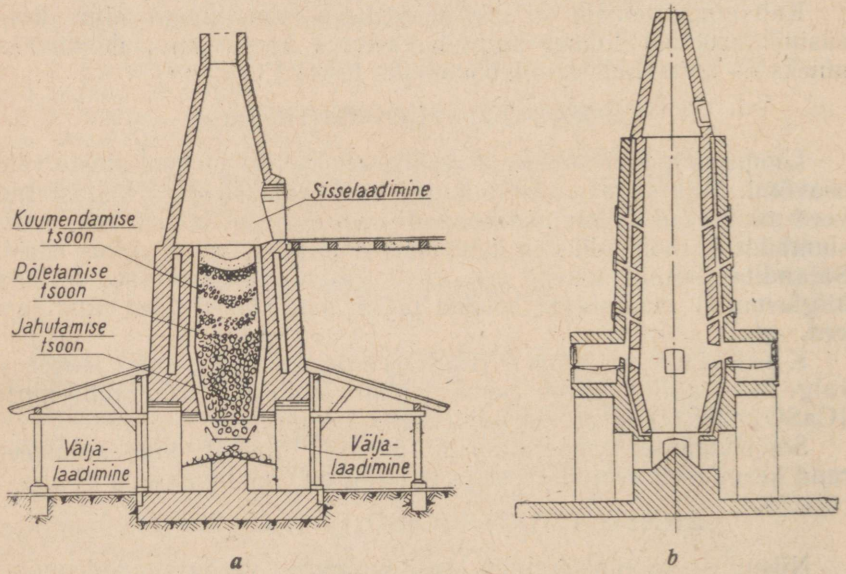
Kordamisküsimusi.

1. Mida võib öelda kaltsiumi levikust looduses?
2. Missugusel kujul esineb kaltsiumi looduses?
3. Mispärast ei leidu kaltsiumi looduses puhtal kujul, ning samuti ka oksüüdi või hüdroksüüdi kujul?
4. Nimetada kaltsiumi tähtsamaid looduslikke ühendeid ja nende leiukohti Nõukogude Eestis.

§ 4. Lubja tootmine.

Nagu juba öeldud, saadakse ehitustel laialdaselt kasutatavat lupja suurtes kogustes lubjakivi või kriidi põletamisel spetsiaalsetes ahjudes.

Tuntakse mitut tüüpi lubjapõletamise ahje. Kõige otstarbekohasemad on sisepõlemisega šahtahjud (joonis 66, a), kuhu lubjakivi laotakse kütusega (koks või antratsiit) vahelduvate kihtidena



Joonis 66. Lubjapõletamise ahjud: *a* — sisepõlemisega šahtahi; *b* — väljaulatuvate kolletega šahtahi.

nõnda, et pealt on võimalik lisandada lubjakivi ja kütust, alt aga pidevalt kõrvaldada valminud toodet. Joonisel 66,b on kujutatud väljaulatuvate kolletega šahtahi, mida kasutatakse pikaleegilise kütuse (põlevkivi) puhul.

Ahju ülemises osas kuivatatakse ja soojendatakse lubjakivi ja kütus tõusvate kuumade gaaside poolt. Ahju keskmises osas leiab aset kütuse põlemine ning tekitatakse lubjakivi lagundamiseks vajalik optimaalne temperatuur (1100—1200°). Niisugustes tingi-

mustes laguneb lubjakivi kustutamata lubjaks (CaO) ja süsinikdioksüüdiks (CO_2):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Eralduvat süsinikdioksüüdi kui kõrvalainet kasutatakse sageli sooda, kuiva jää ja teiste ainete saamiseks.

Ahju alumises osas soojeneb kütuse põletamiseks vajalik õhk kuuma kustutamata lubja arvel. Seejuures jahtub lubi temperatuurini, mis on lähedane välisõhu temperatuurile.

Sel viisil liiguvad tahked ained ja gaasid ahjus vastuvoolu põhimõttel. Selle tagajärjel leiab ahjus aset soojusevahetus reaktsiooni saaduste ja lähteainete vahel. Niisuguse soojusvahetuse kasutamine lubjapõletamise ahjus vähendab tunduvalt kütuse kulutust lubja tootmisel.

Kordamisküsimusi.

1. Kirjeldada lubjapõletamise ahjude ehitust. Seletada, kuidas teostub lubja põletamine nendes.
2. Missuguseid keemiatööstuse üldisi põhimõtteid rakendatakse lubja põletamisel?
3. Kui palju kustutamata lupja saadakse ühest tonnist lubjakivist, mis sisaldab 10% lisandeid?
4. Kui palju kustutatud lupja saadakse ühest tonnist kustutamata lubjast, mis sisaldab 88% CaO?

§ 5. Vee karedus ja selle kõrvaldamine.

Vett kasutatakse väga laialdaselt igapäevases elus, tööstuses ja põllumajanduses.

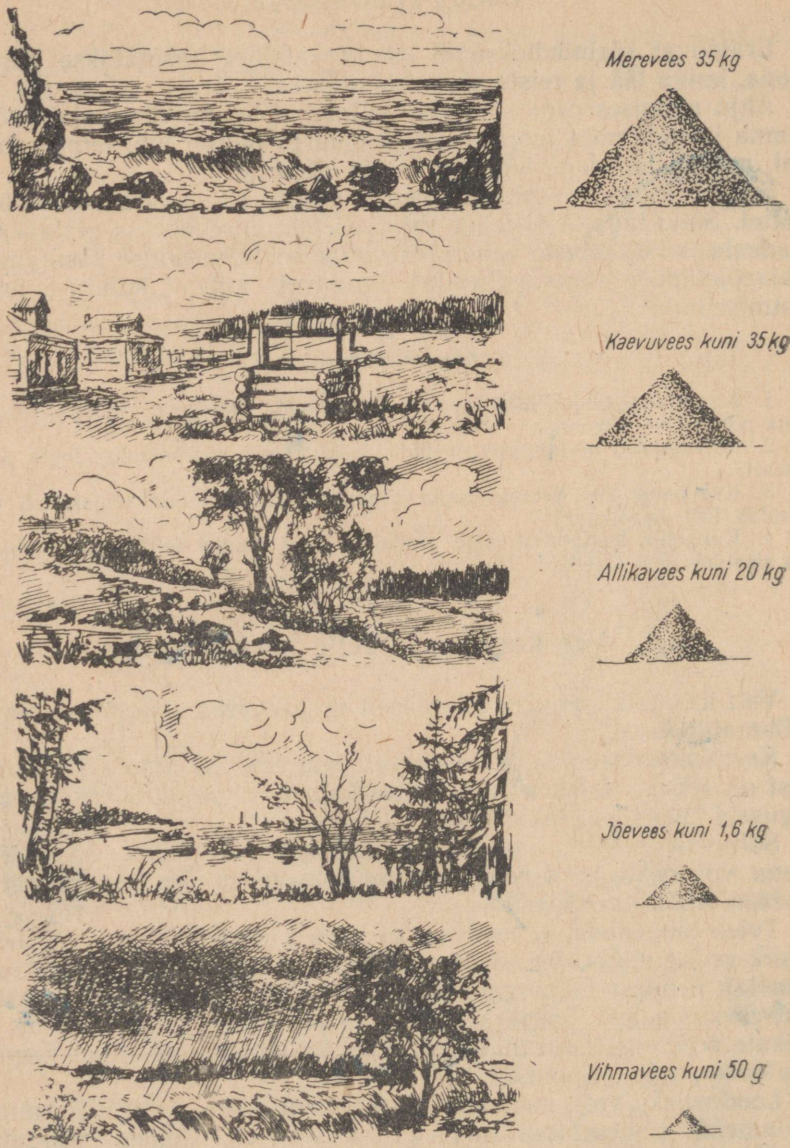
Keemiatööstuses kasutatakse vett suurepärase ainete lahustina. Vesi on selleks keskkonnaks, milles kulgeb väga suur arv mitmesuguseid keemilisi reaktsioone.

Sõltuvalt sellest, kas vett kasutatakse jahutusvahendina, katlatoiteveena või tööstuses ainete lahustamiseks, peab see olema teatud määrani vaba lisanditest.

Tuleb tähendada, et looduses ei leidu täiesti puhast vett. Looduslik vesi puutub oma teekonnal kokku mitmesuguste kivimitega, lahustab nendest mõningaid koostisosi ning kannab neid lahustunud olekus edasi. Seepärast erinevad järvede, jõgede, merede ja allikate veed üksteisest nii koostise kui ka lahustunud ainete koguse sisalduse poolest (joonis 67).

Looduslikku vett, mis sisaldab 0,1 kuni 5% lahustunud mineraalaineid, nimetatakse *mineraalveeks*, sellest väiksema sisaldusega aga *mageveeks*.

Magevesi sisaldab eneses alati dissotsieerunud olekus kaltsiumi ja magneesiumi kloriide, sulfaate ja hüdrokarbonaate. Järelikult esinevad selles Ca^{++} ja Mg^{++} katioonid ning Cl^-, SO_4^{--} ja HCO_3^- anioonid. Vett, mis sisaldab palju kaltsium- ja magneesium-ioone, nime-



Joonis 67. Soolade sisaldus ühes tonnis looduslikus vees.

tatakse karedaks veeks, vähe või üldse mitte kaltsium- ja magneesium-ioone sisaldavat vett aga pehmeks veeks. Loodusliku vee karedus on väga suurtes piirides kõikuv. Eristatakse mööduvat, jäävat ja üldist karedust.

Mööduvaks kareduseks nimetatakse niisugust, mis on tingitud vees lahustunud kaltsiumhüdrokarbonaadist ja magneesiumhüdrokarbonaadist. Mööduv karedus on kõrvaldatav vee keetmisega, sest hüdrokarbonaadid on ebapüsivad ühendid, mis lagunevad keetmisel:

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Tekkinud kaltsiumkarbonaat (või magneesiumkarbonaat) on vees lahustumatu ning sadestub keedunõu põhja ning seintele, tekitades seal nn. «katlakivi» kihi.

Jäävaks kareduseks nimetatakse niisugust, mis on tingitud vees lahustunud kaltsiumi või magneesiumi sulfaatidest või kloriididest, sest see pole vee keetmisega kõrvaldatav. Vee jääv karedus on kõrvaldatav ainult spetsiaalsete veepehmendamise menetluste abil või vee destilleerimise teel.

Mööduv ja jääv karedus kokku moodustavad vee üldise kareduse.

Vee karedus on ebasoovitav nähtus. Nii koduses majapidamises kui ka tööstuslikeks otstarveteks on kare vesi vähe kõlblik. Karedas vees vahutab seep halvasti, sest kaltsium- ja magneesium-ioonid moodustavad seebi koostisse kuuluvate rasvhapetega vees lahustumatuid ühendeid, mis helvestena tõusevad veepinnale või sadestuvad pestavatele esemetele. Väga karedas vees ei kee pehmeks liha ega aedvili. Kare vesi ei kõlba ka tee ja kohvi keetmiseks. Väga kare vesi on ka joomiseks kahjulik. Kestval kareda vee kasutamisel kattuvad aurukatla seinad ja torud katlakivikihiga. Et katlakivi on halb soojusejuht, siis suureneb seetõttu esmajoones kütusekulu. Peale selle soodustab katlakivi aurukatelde seinte ja torude sööbimist ning katlapleki tugevat ülekuumenemist, mis omakorda võib põhjustada kardetavaid katlalõhkemisi.

Selleks, et vältida karedast veest tingitud pahesid, tuleb tööstuses kasutatav vesi vabastada karedust põhjustavatest ainetest ehk, nagu öeldakse, vesi tuleb pehmendada. Vee pehmendamiseks kasutatakse mitmesuguseid menetlusi. Väga lihtsaks ja odavaks menetluseks on kareda vee pehmendamine lubja ning soodaga.

Karedale veele kustutatud lubja lisamisel muutub selles olev kaltsiumhüdrokarbonaat vees lahustumatuks kaltsiumkarbonaadiks, näiteks:

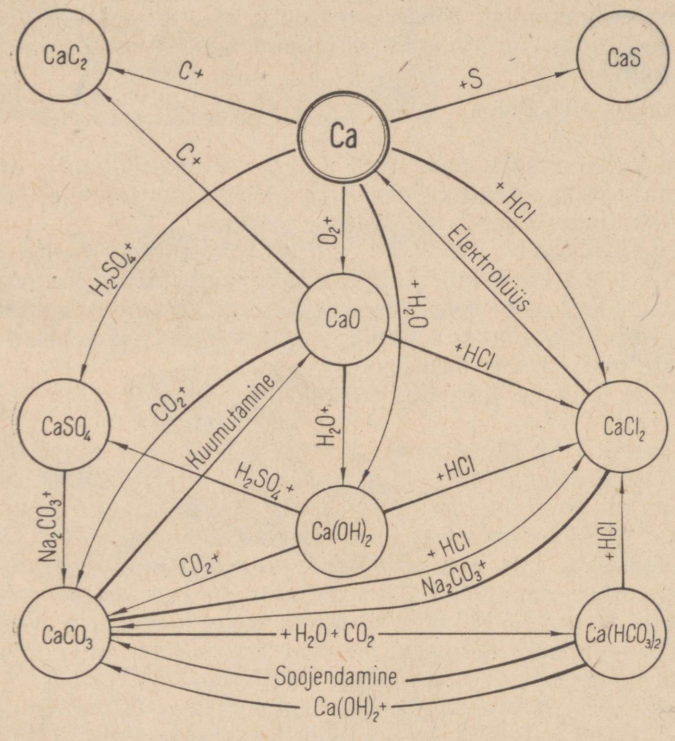
$$Ca^{++} + 2HCO_3^- + Ca^{++} + 2OH^- = 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

Karedale veele lisatava sooda toimel muutub vees lahustunud kaltsiumsulfaat vees lahustumatuks kaltsiumkarbonaadiks, näiteks:

$$Ca^{++} + SO_4^{--} + 2Na^+ + CO_3^{--} = CaCO_3 \downarrow + 2Na^+ + SO_4^{--}$$

Tekkinud kaltsiumkarbonaat sadestub ja vesi pehmeneb.

Käesoleval ajal kasutatakse vee pehmendamiseks täiuslikumaid menetlusi, näiteks vee pehmendamist naatriumpermutiidiga, mis on saadud kunstlikult kaoliini, kvartsi ja sooda kokkusulatamisel ning mis on regenereeritav.



Joonis 68. Kaltsiumi ja selle ühendite geneetilise seose skeem.

Kordamisküsimusi.

1. Missugust vett nimetatakse karedaks veeks? Missugune karedus on mööduv ja missugune ajutine?
2. Missugune looduslik vesi on kõige pehmem ja missugune kõige karedam?
3. Kuidas saab kõrvaldada vee mööduvat karedust?
4. Kuidas saab kõrvaldada korraga vee mööduvat ja jäävat karedust?
5. Nimetada vee karedusest tingitud halbusi.
6. Juhindudes joonisel 68 toodud skeemist, koostada vastavate reaktsioonide võrrandid.

V peatükk.

KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISE SÜSTEEMI III RÜHMA METALLID.

§ 1. Sissejuhatus.

Keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelist nähtub, et ka kolmandasse rühma kuuluvad keemilised elemendid jaotatakse omaduste põhjal kahte allrühma. Käesolevas peatükis tutvume ainult pea-allrühma kuuluva keemilise elemendi alumiiniumiga, sest alumiinium kuulub looduses kõige levinumate keemiliste elementide hulka ning on tööstuses laialdaselt kasutatavaks metalliks.

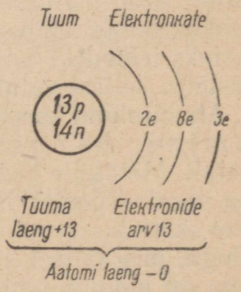
§ 2. Alumiinium — *Aluminium.*

Keemiline sümbol Al (loe: alumiinium); aatomkaal 26,98; järjekorranumber 13.

1. Alumiiniumi asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja alumiiniumi-aatomi ehitus.

Alumiinium asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi kolmanda rühma pea-allrühmas ja kolmandas perioodis. Et alumiinium asetseb metalli magneesiumi ja mittemetalli räni vahel, siis on alumiiniumil mitte ainult metallilised, vaid ka mittemetallilised omadused. Seega on alumiiniumil kahesugused omadused ehk, teisiti öeldult, tal on amfoteersed omadused.

Et alumiiniumi järjekorranumber on 13 ja täisarvuni ümardatud aatomkaal 27 h.-ü., siis järgneb sellest, et alumiiniumi-aatomi tuum koosneb 13-st prootonist ja 14-st neutronist ning et tuuma ümber ringleb 13 elektroni. Alumiiniumi-aatomi elektronkate koosneb kolmest elektronkestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, teisel elektron-

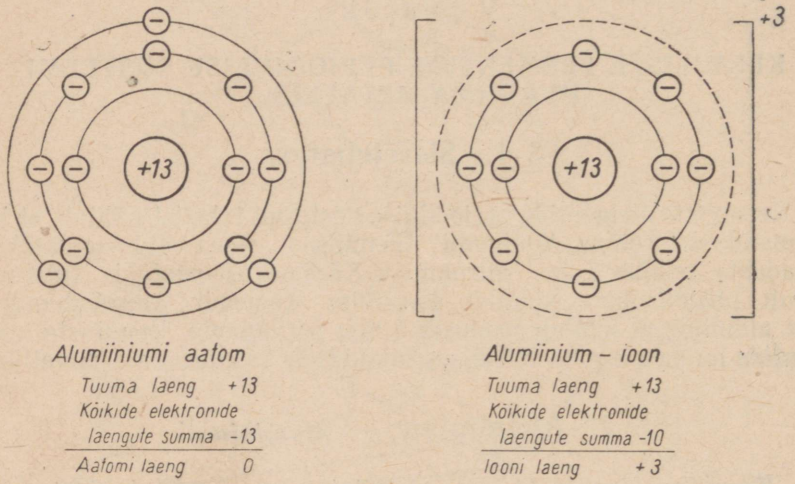


Joonis 69. Alumiiniumi-aatomi ehituse skeem.

kestal kaheksa elektroni ning välisel elektronkestal kolm valentselektroni (joonis 69).

Alumiiniumi-aatomi välise elektronkesta kolm valentselektroni asetsevad suhteliselt kaugel tuumast, mistõttu need on aatomi tuumaga nõrgalt seostatud. Keemiliste reaktsioonide puhul kaotab alumiiniumi-aatom kergesti oma valentselektronid ja muutub positiivselt kolmevalentseks iooniks (joonis 70):

$$Al - 3e = Al^{+++} \text{ ehk } Al = Al^{+++} + 3e$$



Alumiiniumi aatom	
Tuuma laeng	+13
Kõikide elektronide laengute summa	-13
Aatomi laeng	0

Alumiinium – ioon	
Tuuma laeng	+13
Kõikide elektronide laengute summa	-10
Iooni laeng	+3

Joonis 70. Alumiiniumi-aatomi ja alumiinium-iooni skeem.

2. Alumiiniumi omadused.

Alumiiniumi füüsikalised omadused. Alumiinium on hõbevalge kerge metall. Erikaal 2,7, sulamistemperatuur 659° ja keemistemperatuur 2100°. Alumiinium on väga plastiline ja hästi survega töödeldav, seega saab alumiiniumi kergesti traadiks tõmmata ja õhukesteks lehtedeks valtsida. Puhas alumiinium juhib hästi elektrit, mistõttu sellest valmistatakse elektrijuhtmeid.

Alumiiniumi keemilised omadused. Alumiiniumi reageerimine hapnikuga. Alumiinium on keemiliselt aktiivne metall. Metallide keemilise aktiivsuse reas asetseb alumiinium selle rea vasakul poolel, metallide magneesiumi ja mangaani vahel. Õhu käes kattub alumiinium kiiresti väga õhukese ja tiheda oksüüdikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Sellest tingituna on alumiiniumtoodete pind alati kergelt tuhm.

Kui vigastada alumiiniumitüki alumiiniumoksüüdist kaitsekihti, siis võib alumiiniumitükk õhu käes täielikult oksüdeeruda. Selles

on kerge veenduda järgmise katse abil. Alumiiniumtraat või -leheriba asetatakse väheks ajaks kuuma naatriumhüdroksüüdi vesilahusesse. Alumiiniumoksüüdist kaitsekiht lahustub leelises. Seejärel tuleb alumiiniumtraat (või -leheriba) loputada vees ja kasta mõneks minutiks elavhõbenitraadi [$Hg(NO_3)_2$] või elavhõbe(II)-kloriidi ($HgCl_2$) vesilahusesse, uuesti loputada ja hästi kuivaks hõõruda. Alumiinium moodustab elavhõbedaga sulami — alumiiniumamalgaami, mis katab alumiiniumi pinna ning takistab tiheda ja tervikliku kaitsekihi tekkimist. Niiviisi töödeldud alumiiniumitüki pind kattub kiiresti koheda halli alumiiniumoksüüdi kihiga, mis tekib silmaga nähtavalt, suureneb mahus ja pudeneb maha, mille järel tekib see uuesti jne., kuni alumiiniumitüki täieliku hävimiseni.

Alumiiniumipulber põleb energiliselt õhu käes, kusjuures tekib alumiiniumoksüüd ja vabaneb palju soojust:

$$\overset{4\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

$Al - 3e = Al^{+++}$	2	$2Al - 6e = 2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$O + 2e = O^{--}$	3	$3O + 6e = 3O^{--}$	redutseerumine

$$2Al^{+++} + 3O^{--} = Al_2O_3$$

Alumiiniumi reageerimine väävliga ning halogeenidega. Alumiiniumipulber ühineb energiliselt väävliga. Alumiiniumi- ja väävlipulbrite segu (27 g alumiiniumi ja 48 g väävlit) süüdatakse tavaliselt pika põleva peeru abil. Toimub järsk pahvatus, mille tagajärjel tekib valkjas-hele alumiiniumsulfiidi (Al_2S_3) mass:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

$Al - 3e = Al^{+++}$	2	$2Al - 6e = 2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$S + 2e = S^{--}$	3	$3S + 6e = 3S^{--}$	redutseerumine

$$2Al^{+++} + 3S^{--} = Al_2S_3$$

Alumiinium reageerib kloori ja broomiga tavalisel temperatuuril, joodiga aga soojendamisel:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

$Al - 3e = Al^{+++}$	2	$2Al - 6e = 2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$2Cl + 2e = 2Cl^{-}$	3	$6Cl + 6e = 6Cl^{-}$	redutseerumine

$$2Al^{+++} + 6Cl^{-} = 2AlCl_3$$

Alumiiniumi reageerimine veega. Alumiinium säilib teda katva alumiiniumoksüüdist kaitsekihi tõttu vees muutu-

matuna. Sel põhjusel on võimalik alumiiniumnõudes keeta vett, ilma et alumiiniumi ja vee vahel toimuks mingi reaktsioon. Kui aga asetada vette alumiinium-ese, millelt see kaitsekiht on kas kõrvaldatud või osaliselt vigastatud, hakkab alumiinium reageerima veega, tõrjudes vee molekulidest vesiniku-aatomeid välja ning muutudes alumiiniumhüdroksüüdiks:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$2Al+6H_2O=2Al(OH)_3\downarrow+3H_2\uparrow$$

$$\underbrace{}_{6H^+ + 6OH^-}$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Al+6H^+ + 6OH^- = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

$Al-3e=Al^{+++}$	2	$2Al-6e=2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$H^+ + e=H$	6	$6H^+ + 6e=6H$	redutseerumine

$$6H=3H_2\uparrow$$

A l u m i i n i u m i r e a g e e r i m i n e h a p e t e g a n i n g l e e l i s t e g a. Alumiinium reageerib energiliselt soolhappega ning lahjendatud väävelhappega, tõrjudes happe molekulist välja vesiniku-aatomeid:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$2Al+6HCl=2AlCl_3+3H_2\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Al+6H^+ + 6Cl^- = 2Al^{+++} + 6Cl^- + 3H_2\uparrow$$

$Al-3e=Al^{+++}$	2	$2Al-6e=2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$H^+ + e=H$	6	$6H^+ + 6e=6H$	redutseerumine

$$6H=3H_2\uparrow$$

Alumiinium ei lahustu külmas kontsentreeritud lämmastikhappes, vaid vastupidi — muutub lämmastikhappe toimel passiivseks. Alumiiniumi passiivsus on tingitud sellest, et alumiiniumi pinda kattev kaitsekiht ei lagune lämmastikhappe kui energilise oksüdeerija mõjul.

Alumiiniumi reageerimist tugevate leeliste — naatriumhüdroksüüdi ja kaaliumhüdroksüüdi — vesilahustega käsitleme edasises.

A l u m i i n i u m i r e a g e e r i m i n e m e t a l l i d e o k s ü ü d i d e g a. A l u m i n o t e r m i a. Alumiiniumi hapnikuga ühinemisel eraldub suur hulk soojust, mis on märksa suurem kui teiste metallide hapnikuga ühinemisel. Tuletame meelde, et alumiiniumil on omadus ühineda kõrgel temperatuuril metallide oksüüdide koos-

tisse kuuluvate hapniku-aatomitega, tõrjudes seejuures vähem aktiivsed metallid oksüüdide molekulidest välja (vt. metallide aktiivsuse rida). Ka nendel reaktsioonidel vabaneb nii suur hulk soojust, et väljatõrjutud metall sulab. Sellele alumiiniumi omadusele põhineb Beketovi poolt avastatud (1859) ja hiljem aluminotermiaks nimetatud menetluse kasutamine raskesti sulavate metallide (kroomi, volframi jt.) saamiseks nende oksüüdidest ning väga kõrgete temperatuuride tekitamiseks. Kui näiteks süüdata alumiiniumi- ja raud(III)oksüüdipulbrite segu magneesiumilindi abil, siis kulgeb järgmine energiline reaktsioon:

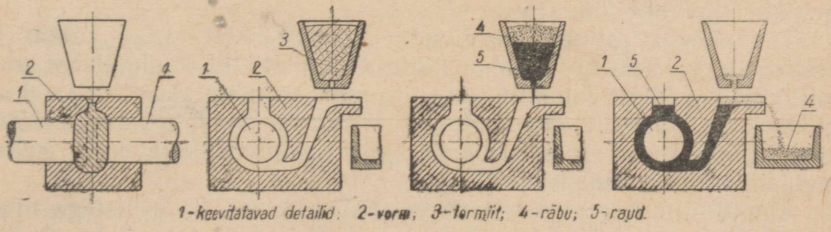
$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{}}$$

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$$

$Al - 3e = Al^{+++}$	2	$2Al - 6e = 2Al^{+++}$	oksüdeerumine
$Fe^{+++} + 3e = Fe$	2	$2Fe^{+++} + 6e = 2Fe$	redutseerumine

Mainitud reaktsioon kulgeb väga kiiresti ja selle puhul vabaneb nii suur hulk soojust, et oksüüdist redutseeritud raud sulab, kuna tekkinud alumiiniumoksüüd tõuseb räbuna raua pinnale ja kaitseb seda oksüdeerumise eest.

Keevitamiseks kasutatakse alumiiniumi- ja raud(II)raud(III)-oksüüdi ($FeO \cdot Fe_2O_3$) pulbrite segu, mida nimetatakse *termiidiks*. Termiidi abil teostatavat keevitamist nimetatakse termiitkeevituseks.



Joonis 71. Termiitkeevitamise skeem.

Termiitkeevitamine toimub tavaliselt järgmiselt: masinat lahti monteerimata ümbritsetakse murdunud koht tulekindlast savist vormiga. Seejärel valatakse vormi spetsiaalses tiiglis termiidist saadud sulanud raud. Sulanud raua kõrge temperatuuri (2000°) mõjul keevitub ta parandatavate osadega, liites need üheks tervikuks (joonis 71). Pärast jahtumist kõrvaldatakse liigne raud.

Termiiti kasutatakse ka sõjanduses süütepommide valmistamiseks.

1. Nimetada alumiiniumi asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis.
2. Joonestada alumiiniumi-aatomi ehituse skeem.
3. Nimetada alumiiniumi iseloomulikke füüsikalisi omadusi.
4. Iseloomustada alumiiniumi keemilisi omadusi.
5. Seletada alumiiniumi katva oksüüdist kaitsekihi mõju alumiiniumi keemilisele aktiivsusele.
6. Kirjutada reaktsiooni võrrand alumiiniumi reageerimise kohta veega molekulaarsel ja iooniliselkujul.
7. Kirjutada reaktsiooni võrrand alumiiniumi reageerimise kohta sool- ja väävelhappega molekulaarsel ja iooniliselkujul.
8. Vasksulfaadi ($CuSO_4$) lahusesse asetati alumiiniumlehe riba. Kirjutada sel puhul kulgeva reaktsiooni võrrand ning nimetada, missugune metall oksüdeerub ja missugune redutseerub selle reaktsiooni puhul.

3. Alumiiniumiühendid.

Alumiiniumoksüüd (Al_2O_3). Alumiinium moodustab hapnikuga ainult ühe oksüüdi Al_2O_3. Looduslik kristalliline alumiiniumoksüüd on korund. Kõvaduselt on korundil teine koht teemandi järel. Selle omaduse tõttu kasutatakse korundi lihvimiskäiade ja mitmesuguste teiste lihvimisvahendite valmistamiseks.

Korund esineb looduses ka läbipaistvate värviliste kristallidena; punase värvusega korundi nimetatakse rubiiniks, sinise värvusega korundi safiiriks. Safiir ja rubiin on vääriskivid.

Läbipaistmatuid korundi kristalle, mis sisaldavad rohkesti lisandeid, nimetatakse smirgliks ja kasutatakse smirgelriide (smirgelpaberi) valmistamiseks.

Tänapäeval valmistatakse selliseid vääriskive nagu rubiin ja safiir ning samuti ka tavalist korundi kunstlikult looduslikust alumiiniumoksüüdist. Kunstlik korund, mida nimetatakse alundumiks, on looduslikust omadustelt parem ja odavam ning seetõttu kasutatakse suure tulekindlusega tiiglite, lihvimiskäiade ja kellamehhanismide valmistamisel.

Alumiiniumoksüüd reageerib nii hapetega kui ka leelistega ning kuulub seega amfoteersete oksüüdide hulka. Amfoteerseteks oksüüdideks nimetatakse teatavasti niisuguseid soola tekitavaid oksüüde, mis reageerivad nii hapetega kui ka leelistega.

Alumiiniumoksüüd ei ühine tavalistes tingimustes veega ega muutu alumiiniumhüdroksüüdiks.

Alumiiniumhüdroksüüd [$Al(OH)_3$]. Alumiiniumhüdroksüüd on valge tahke pulbritaoline aine, mis lahustub vees väga vähesel määral. Alumiiniumhüdroksüüdi saadakse leeliste reageerimisel alumiiniumisoolade lahustega:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$$

ehk iooniliselkujul:

$$2Al^{+++} + 3SO_4^{--} + 6Na^+ + 6OH^- = 2Al(OH)_3 \downarrow + 6Na^+ + 3SO_4^{--}$$

ehk taandatud kujul:

$$Al^{+++} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$$

Vees praktiliselt lahustumatu ühendina sadestub alumiiniumhüdroksüüd valge mahuka sülditaolise sademena. Kuumutamisel laguneb alumiiniumhüdroksüüd, kusjuures eraldub vesi ja tekib alumiiniumoksüüd:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Alumiiniumhüdroksüüd on amfoteersete omadustega, sest ta reageerib nii hapetega kui ka leelistega. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteerset iseloomu on võimalik seletada elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria abil.

Hapetega reageerib alumiiniumhüdroksüüd kui alus. Sellest järgneb, et alumiiniumhüdroksüüdi dissotsieerumisel happelises keskkonnas tekivad alumiinium-ioonid ja hüdroksüül-ioonid:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{+++} + 3OH^-$$

Alumiiniumhüdroksüüdi kui aluse reageerimist hapetega aitab selgitada järgmine reaktsioon:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

ehk ioonilisel kujul:

$$\underbrace{Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-}_{\downarrow\uparrow\ Al^{+++} + 3OH^-} = Al^{+++} + 3Cl^- + 3H_2O$$

Leelistega reageerib alumiiniumhüdroksüüd aga kui hape. Et alumiiniumhüdroksüüdi dissotsieerumisel leelises keskkonnas tekivad vesinik-ioonid, siis on otstarbekohasem alumiiniumhüdroksüüdi molekuli valem $Al(OH)_3$ kirjutada vastavalt hapete valemitele — H_3AlO_3.

Alumiiniumhüdroksüüdi kui happe reageerimist leeliste vesilahustega aitab selgitada järgnevalt toodud reaktsioon (seejuures tuleb aga silmas pidada, et alumiiniumhüdroksüüdi leelistega reageerimisel eraldub esmalt tema molekulist vee molekul: $H_3AlO_3 = HAlO_2 + H_2O$):

$$\underbrace{H_3AlO_3 + NaOH}_{\downarrow\uparrow\ HAlO_2 + H_2O} = NaAlO_2 + 2H_2O$$

ehk ioonilisel kujul:

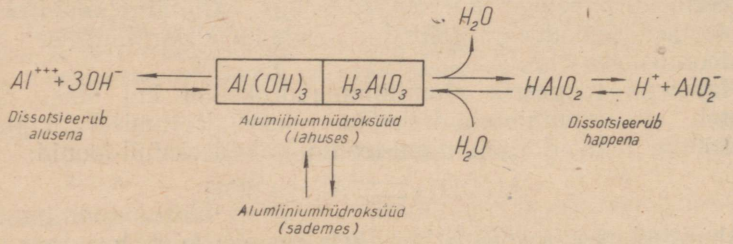
$$H^+ + AlO_2^- + H_2O + Na^+ + OH^- = Na^+ + AlO_2^- + 2H_2O$$

Ühendit $NaAlO_2$ nimetatakse naatriummeta-aluminaadiks. Viimast on võimalik saada ka kuival teel veevaba alumiiniumoksüüdi tahke leelisega sulatamisel:

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

Alumiiniumhüdroksüüdi molekulide dissotsieerumise kahesugust iseloomu on võimalik avaldada järgmisel joonisel 72 toodud skeemi abil, mis graafiliselt kujutab alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersust (joonis 72).

Alumiiniumiühend H_3AlO_3 on alumiiniumhape, mille soolasid nimetatakse ortoaluminaatideks, näiteks naatriumortoaluminaat (Na_3AlO_3). Ühend $HAlO_2$ on meta-alumiiniumhape, selle happe soolasid nimetatakse, nagu eespool öeldud, meta-aluminaatideks.



Joonis 72. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersuse graafiline kujutamine.

Nüüd on kohane käsitleda alumiiniumi reageerimist leeliste lahustega. Alumiinium tõrjub leeliste lahustega reageerimisel viimaste molekulidest välja vesiniku-aatomid. Reaktsioon kulgeb kahes järgus. Esmalt lahustub leeliselahuses alumiiniumi kattev alumiiniumoksüüdist kaitsekiht:

$$Al_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

Seejärel reageerib kaitsekihist vabastatud alumiinium veega, moodustades alumiiniumhüdroksüüdi ja eraldades vesiniku:

$$2Al + \underbrace{6H_2O}_{6H^+ + 6OH^-} = 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$$

ehk iooniliselt kujul:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{2Al}} + 6H^+ + 6OH^- = 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$$

Tekkinud alumiiniumhüdroksüüd reageerib omakorda leelisega:

$$2Al(OH)_3 + \underbrace{2NaOH}_{2HAlO_2 + 2H_2O} = 2NaAlO_2 + 4H_2O$$

Kahe viimase reaktsioonivõrrandi liitmisel saame reaktsiooni summaarse võrrandi:

$$2Al+2NaOH+2H_2O=2NaAlO_2+3H_2\uparrow$$

Nimetatud reaktsiooni kasutatakse mõnikord vesiniku saamiseks.

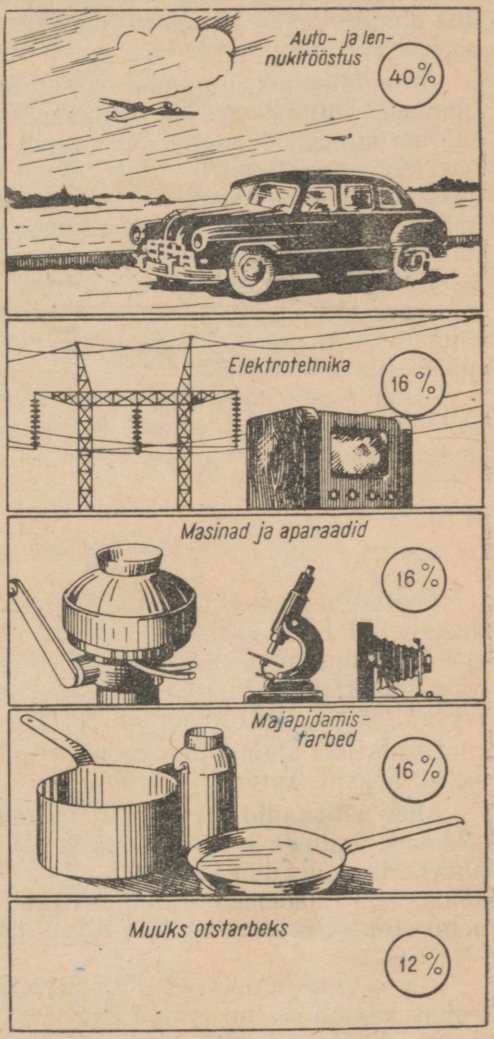
Kordamisküsimusi.

1. Kirjutada reaktsioonivõrrand alumiiniumoksüüdi saamise kohta kahe isesuguse menetluse abil.
2. Kirjutada üles ioonid, mis tekivad alumiiniumhüdroksüüdi lahustumisel vees.
3. Kirjutada kaaliummetaaluminaadi ja kaaliumortoaluminaadi valemid.
4. Kirjutada reaktsioonivõrrand alumiiniumhüdroksüüdi reageerimise kohta väävelhappega ja kaaliumhüdroksüüdiga.
5. Missuguseid hüdroksüüde nimetatakse amfoteerseteks? Tuua näiteid.
6. Kas saab alumiiniumkastrulis valmistada tuhaleotist? Mispärast?
7. Kirjutada võrrand alumiiniumi reageerimise kohta veega molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

4. Alumiiniumi kasutamine.

Alumiiniumi ja selle sulameid kasutatakse tööstuses laialdaselt nende kerguse, mehaanilise tugevuse ning suure vastupidavuse tõttu atmosfääri, mageda vee ja mõnede teiste ainete sööbivale toimele (joonis 73).

Tähtsamad alumiiniumisulamid on duralumiinium, silumiin ja magnaalium. Eriti väärtuslike tehniliste omadustega on duralumiinium. See sulam sisaldab peale alumiiniumi (94%) vähesel määral vaske, mangaani ja teisi metalle. Duralumiinium, alumiiniumi kergust pea-



Joonis 73. Metallilise alumiiniumi ja selle sulamite kasutamine.

aegu säilitades, omab pehmete terasesortide tugevust. See asjaolu võimaldab seda edukalt kasutada lennukiehituses, mootoriehituses ja masinaehituses.

Alumiiniumi ja räni sulamit silumiini kasutatakse mitmesuguste masinaosade valmistamiseks.

Alumiiniumi ja magneesiumi sulam magnaalium on puhtast alumiiniumist kõvem ja tugevam, kergesti töödeldav ning hästi poleeritav. Kasutatakse aparaatide ehitamisel.

Alumiiniumi kasutatakse laialdaselt elektrotehnikas kaablite ja juhtmete valmistamiseks, kuna selle elektrijuhtivus on tunduvalt suurem kui teistel metallidel (ainult hõbedal ja vasel on see suurem kui alumiiniumil). Alumiiniumi kasutatakse selle suure sööbimiskindluse tõttu keemiatööstuse masinate ja aparaatide ehitamiseks, näiteks valmistatakse sellest lämmastikhappe valmistamiseks tarvitatav aparatuur ja selle happe transportimiseks vajalik taara. Laialdaselt kasutatakse alumiiniumi toiduainetetööstuses ja igapäevases elus, näiteks toiduainete pakkimiseks (purgid ja foolio) ning lusikate, kastrulite ja teiste majapidamistarvete ning isegi mööbli valmistamiseks.

Alumiiniumi kasutatakse veel termiidi valmistamiseks, raskesti sulavate metallide tootmisel, lõhkeainete (amonaali) valmistamisel ja paljudeks teisteks otstarveteks.

5. Alumiinium looduses.

Alumiinium on maakoores kõige enam levinud metall. Ta moodustab ligi 7,5% maakoore kaalust. Keemiliselt aktiivse metallina ei leidu alumiiniumi looduses vabas olekus. See-eest kuulub ta paljude mineraalide koostisse. Akadeemik Fersmani andmeil tuntakse ligikaudu 250 mineraali, millede koostises esineb alumiinium.

Looduslike alumiiniumiühendite hulka kuuluvad alumosilikaadid, savid, boksiit, korund ja krüoliit.

Alumosilikaadid. Teatavasti esineb looduses väga laialdaselt silikaate, millede koostises on ka alumiinium ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Viimased moodustavad kohati suuri lademeid. Alumosilikaatide porsumise saadusteks on, nagu eespool öeldud, kaoliin, liiv ja leelismetallide soolad ($K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$).

Kaoliin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) on savide peakoostisosaks. Puhas kaoliin on nn. valge savi ehk portselansavi. Raua ja mangaani oksüüde sisaldavat kaoliini nimetatakse tavaliseks saviks.

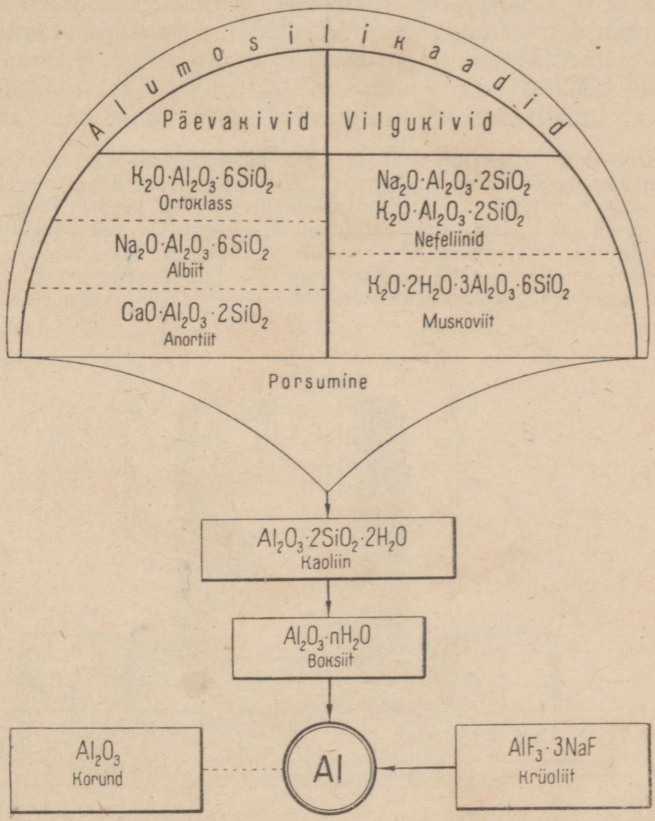
Boksiit ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) on vett sisaldav alumiiniumoksüüd. Tekib alumosilikaatidest. Sisaldab 40—60% alumiiniumoksüüdi. Boksiit on alumiiniumi tootmise tooraineks. Suuri boksiidi lademeid leidub Uraalis, Siberis ja Leningradi oblastis.

Nefeliin [$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$] on suure tehnilise täht-

susega alumiiniumimetallurgias. Akadeemik Fersman avastas nefeliini rikkalikumad leiukohad Koola poolsaarel (Hibiinides).

K r ü o l i i t ($AlF_3 \cdot 3NaF$) on harva esinev mineraal. Seda kasutatakse elektrolüüdina alumiiniumoksüüdist alumiiniumi tootmisel.

K o r u n d (Al_2O_3) on kristalliline alumiiniumoksüüd (vt. alumiiniumoksüüd).



Joonis 74. Alumiiniumi looduslikud ühendid ja nende muundumine.

Kordamisküsimusi.

1. Loetleda alumiiniumi omadusi, millede tõttu seda kasutatakse tööstuses.
2. Nimetada tähtsamaid alumiiniumi sulameid.
3. Nimetada, missugustele omadustele põhineb alumiiniumi kasutamine:
   1) lennuki- ja autotööstuses;
   2) teiste metallide metallurgias;
   3) elektrotehnikas;

4) aparaadiehituses;
5) keemilise aparatuuri valmistamisel.

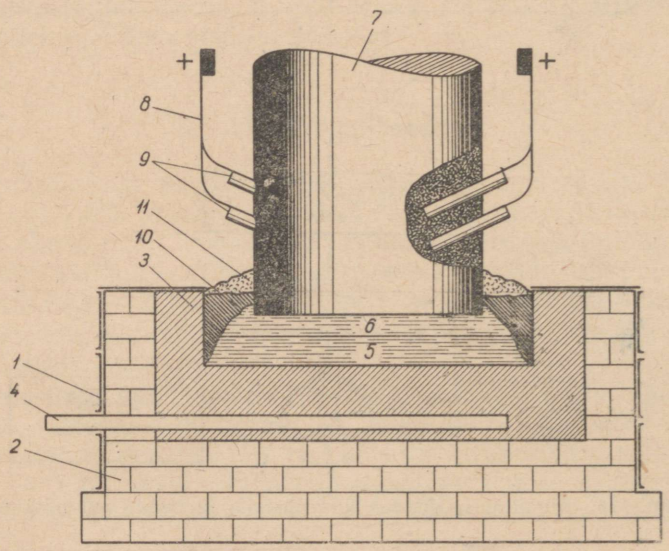
4. Nimetada teile tuntud looduslikke alumiiniumiühendeid.

5. Juhindudes joonisel 74 toodud skeemist seletada üldjoontes looduslike alumiiniumiühendite muundumist.

6. Alumiiniumi saamine.

Metallilist alumiiniumi saadakse tavaliselt boksiidist valmistatud alumiiniumoksüüdi elektrolüüsimisel. Boksiidist alumiiniumoksüüdi valmistamiseks tuntakse mitu menetlust. Et alumiiniumoksüüd on raskesti sulav aine, siis elektrolüüsitakse seda koos krüoliidiga, mis madaldab alumiiniumoksüüdi sulamistemperatuuri.

Elektrolüüsivann (joonis 75) koosneb kastikujulisest teraskerest *1*, mille pikkus on 7 m, laius 2,5 m ja sügavus 0,5 m. Vann asetseb isoleeritud alusel ning on seest vooderdatud tulekindlate kividega *2* ja söeplaatidega *3*. Katoodiks on vanni põhi, mille söeplaatidesse on paigutatud paks metallist latt *4*, mis ühendatakse alalisvoolu allika miinuspoolusega. Anoodiks on massiivne süsielektrood *7*, mis asetatakse ülalt vanni ja mis anoodi pressitud terasvarraste *9* ja painduvate juhtmete *8* kaudu on ühendatud vooluallika plusspoolusega.



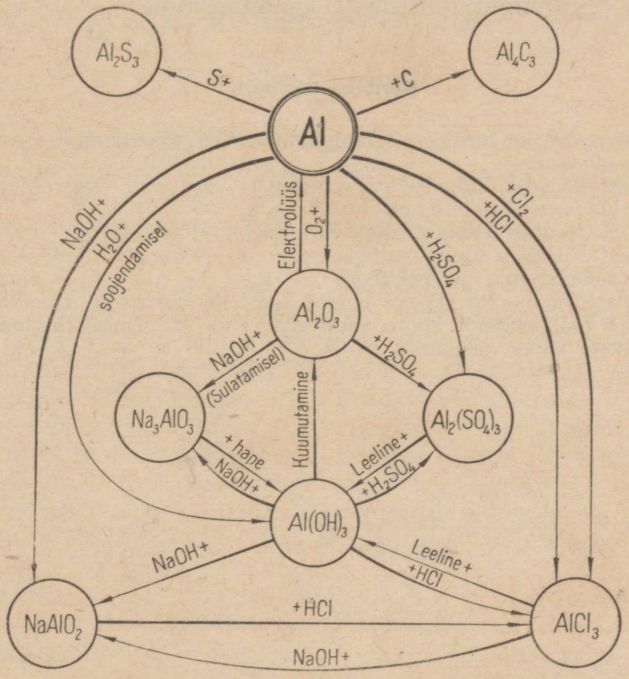
Joonis 75. Alumiiniumi elektolüüsivann.

Alumiiniumi saamise protsess on järgmine: Vanni tegevusserakendamiseks puistatakse sellesse esmalt koksi, lastakse süsianood alla ja lülitatakse elektrivool sisse. On vann kuumenenud, paigutatakse sinna krüoliiti, mis elektrikaarleegis sulab. Seejärel tõstetakse anood järk-järgult üles. Nüüd puistatakse vanni alumiinium-

oksüüdi, mis lahustub sulanud krüoliidis. Saadud alumiiniumoksüüdi lahus krüoliidis ongi elektrolüüdiks.

Alumiiniumoksüüdi elektrolüüsimisel tekkinud sula alumiinium 5 koguneb vanni põhja, kust see perioodiliselt (kord 2—4 päeva järel) spetsiaalse ava kaudu välja lastakse. Anoodil eralduva hapniku toimel põleb süsi, kusjuures tekib esmalt süsinikoksüüd, mis järgnevalt põleb süsinikdioksüüdiks.

Vanni iseärasuseks on pideva toimega süsianood, mis, rippudes tugevatel terastrossidel, alumise osa ära põlemise määral laskub automaatselt allapoole elektrolüüti. Sel viisil ei suurene katoodi ja anoodi vahekaugus ega suurene vanni pinge.



Joonis 76. Alumiiniumi ja selle ühendite geneetilise seose skeem.

Nüüdisaegsed alumiiniumi elektrolüüsivannid töötavad voolutugevusega 50 000—60 000 ja enam amprit. Elektrolüüsivann (50 000 A) annab ligikaudu 15 kg alumiiniumi tunnis. Elektrienergia kulu ühele tonnile alumiiniumile on 17 000 kuni 19 000 kWh ja alumiiniumoksüüdi kulu 1,9—1,95 tonni.

Seega näeme, et alumiiniumi tootmine on seotud suure elektrienergia kulutusega ning seda on võimalik edukalt arendada ainult odava elektrienergia allika olemasolu puhul. Selliseks allikaks on

esimeses järjekorras voolava vee energia, mis käitab hüdroelektrijaamade turbiine.

Tutvume nüüd alumiiniumitööstuse arenguga Nõukogude Liidus. Enne Suurt Oktoobrirevolutsiooni meil alumiiniumitööstust ei olnud. Alles aastal 1932 lasti meil käiku esimene alumiiniumitehas Leningradi lähedal, mis töötab Volhovi hüdroelektrijaama baasil. Kaks aastat hiljem lasti käiku Dnepropetrovski alumiiniumitehas. Aastal 1935 oli Nõukogude Liit alumiiniumi tootmise alal kolmandal kohal maailmas.

Kuuendal viisaastakul on ette nähtud suurendada alumiiniumi tootmist ligi 2,7 kordseks. Seda võimaldab Volgal, Dnepril, Angaraal ja mujal ehitatavate uute võimsate hüdroelektrijaamade baasil rajatavate alumiiniumitehaste käikulaskmine.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid looduslikke alumiiniumiühendeid kasutatakse metallilise alumiiniumi saamiseks?
2. Millest koosneb alumiiniumi tootmiseks kasutatav elektrolüüt?
3. Kirjeldada alumiiniumi elektrolüüsivanni.
4. Kuidas teostub alumiiniumoksüüdi elektrolüüsimine?
5. Millest sõltub alumiiniumitööstuse areng Nõukogude Liidus ning missugused on selle arengu perspektiivid?
6. Joonisel 76 toodud skeemi põhjal koostada võrrandid alumiiniumiühendite tekkimise reaktsioonide kohta, nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ainete omadusi.

VI peatükk.

KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISE SÜSTEEMI VIII RÜHMA METALLID.

§ 1. Sissejuhatus.

Eriline asend perioodilises süsteemis on kaheksanda rühma keemilistel elementidel. Perioodilise süsteemi tabelist nähtub, et sellesse rühma kuulub suurte perioodide üheksa keemilist elementi, mis asetsedes kolme kaupa vastavas horisontaalreas, moodustavad kolm triaadi (kolmikut).

Esimesse triaadi kuuluvad IV perioodi keemilised elemendid raud (Fe), koobalt (Co) ja nikkel (Ni), mis moodustavad nn. rauaallrühma. Teise triaadi moodustavad V perioodi keemilised elemendid ruteenium (Ru), roodium (Rh) ja pallaadium (Pd), mis kuuluvad nn. kergete plaatinametallide allrühma. Kolmandas triaadis on keemilised elemendid osmium (Os), iridiium (Ir) ja plaatina (Pt), mida tuntakse raskete plaatinametallide allrühma nime all.

Kaheksanda rühma keemilised elemendid moodustavad üleminеku suurte perioodide paarisarvuliste ridade keemilistelt elementidelt paaritute ridade keemilistele elementidele (vt. tabel 12).

Tabel 12

Periood	Paarisarvulise rea lõpp		VIII rühm	Paarituarvulise rea algus	
	VI rühm	VII rühm		I rühm	II rühm
IV	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn
V	Mo	Tc	Ru Rh Pd	Ag	Cd
VI	W	Re	Os Ir Pt	Au	Hg

Kaheksanda rühma keemilised elemendid sarnanevad omadustelt enam oma vahetus naabruses olevate keemiliste elementidega, kui triaadides nendest ülalpool või allpool asetsevate keemiliste elementidega. Nii sarnaneb näiteks koobalt enam raua ja nikliga,

kui allpool asetseva roodiumiga. Samuti avaldab triaadi viimane keemiline element lähedast sarnasust temale järgneva paaritu rea esimese keemilise elemendiga, näiteks sarnaneb nikkel vasega, pallaadium hõbedaga ning plaatina kullaga.

Plaatina-allrühma metalle esineb looduses suhteliselt harva. Neid leidub peaaegu eranditult ehedal kujul, kuid harva puhastena, sest oma keemiliselt lähedaste omaduste tõttu esinevad plaatina-metallid tavaliselt koos. Keemiliselt on need väheaktiivsed ning väga vastupidavad.

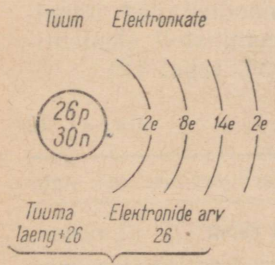
Raua-allrühma keemilised elemendid on samuti omavahel väga sarnased, kuid erinevad tugevasti plaatinametallidest. Raua-allrühma kuuluvad metallid on suure praktilise tähtsusega, eriti looduses väga levinud keemiline element raud. Viimane on kõikide mustade metallide põhikoostisosaks.

§ 2. Raud — *Ferrum.*

Keemiline sümbol Fe (loe: ferrum); aatomkaal 55,85; järjekorranumber 26.

1. Raua asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja raua-aatomi ehitus.

Raud asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi kaheksandas rühmas ja neljandas perioodis. Kuna raua järjekorranumber on 26 ja täisarvuni ümardatud aatomkaal 56 h.-ü., siis järgneb sellest, et raua-aatomi tuum koosneb 26-st prootonist ja 30-st neutronist ning et tuuma ümber ringleb 56 elektroni. Raua-aatomi elektronkate koosneb neljast elektronkestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, teisel elektronkestal kaheksa elektroni, kolmandal (lõpetamata) elektronkestal neliteistkümmend elektroni ja välisel elektronkestal kaks elektroni (joonis 77).



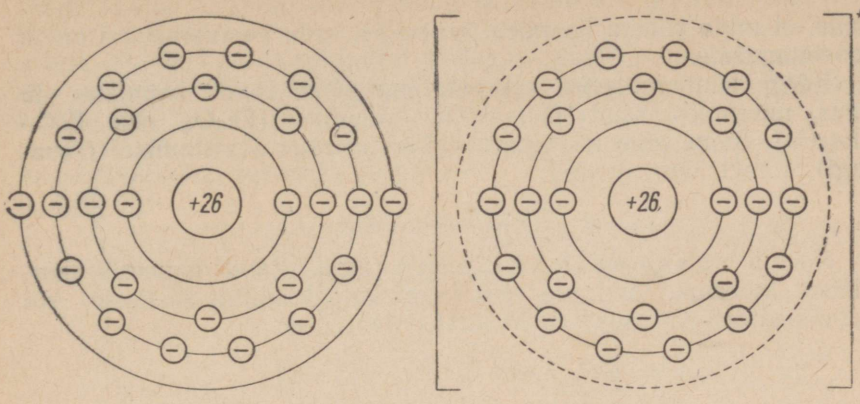
Joonis 77. Raua-aatomi ehituse skeem.

Raua-aatomi välises elektronkestas on kaks valentselektroni, mis ta keemilisel reageerimisel teiste elementide aatomitega kergesti kaotab, muutudes seejuures positiivselt kahevalentseks raud-iooniks (joonis 78):

$$Fe - 2e \longrightarrow Fe^{++}$$

Tugevate oksüdeerijate toimel kaotab raua-aatom suhteliselt kergesti ka kolmanda elektroni eelviimasest elektronkestast, muutudes sel juhul positiivselt kolmevalentseks raud-iooniks:

$$Fe - 3e \longrightarrow Fe^{+++}$$



Raua aatom		Raud-ioon	
Tuuma laeng	+26	Tuuma laeng	+26
Kõikide elektronide laengute summa	-26	Kõikide elektronide laengute summa	-24
Aatomi laeng	0	Iooni laeng	+2

Joonis 78. Raua-aatomi ja raud-iooni ehituse skeem.

Raua-aatom võib eelviimasest elektronkestast loovutada ka enam kui ühe elektroni. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide eri tingimustel võib raua-aatom oksüdeeruda kuni positiivselt kuuevalentse ioonini. Tuleb täheldada, et kuuevalentse raua ühendid on ebapüsivad ning muutuvad kolmevalentseteks. Kuigi raud asetseb perioodilise süsteemi VIII rühmas, ei tunta kaheksavalentseid rauaühendeid. Tavalistes tingimustes tuleb tegemist teha ainult positiivselt kahe- ja kolmevalentsete rauaühenditega.

2. Raua omadused.

Raua füüsikalised omadused. Puhas raud on hallikas-valge kõva ja raske metall. Erikaal on 7,86, sulamistemperatuur 1535° ja keemistemperatuur 3000°. Puhtal raual on hea plastilisus (sepistatavus ja valtsitavus) ning väga head magnetilised omadused.

Raua keemilised omadused. Raua reageerimine hapnikuga. Tavalistes tingimustes ei oksüdeeru (roosteta) puhas raud kuivas õhus. Niiskes õhus kattub raud roostekihiga, mille ligikaudset koostist on võimalik avaldada valemiga $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Et rooste on koheda ja poorse ehitusega, siis ei kaitse metalli pinnal tekkinud roostekiht rauda edasise oksüdeerumise eest. Roostetamine on raua suurimaks hävitajaks. On arvutatud, et iga aasta hävib roostetamise läbi ligikaudu veerand kogu rauatoodangust.

Puhas raud on roostetamisele väga vastupidav. Tuleb tähendada, et mida vähem lisandeid on rauas, seda vastupidavam on ta roostetamisele.

Kõrge temperatuurini kuumutatuna põleb raud hapnikus ja õhus, muutudes raud(II)raud(III)oksüüdiks (Fe_3O_4 ehk $FeO \cdot Fe_2O_3$). Sama aine tekib ka hõõgkuuma raua sepistamisel (rauatagi). Reaktsioonivõrrand:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Raua reageerimine klooriga. Raud reageerib energiliselt klooriga, kuid see reaktsioon kulgeb ainult niiskuse kui katalüsaatori juuresolekul. Reaktsioonivõrrand:

$$\overset{2\times 3e}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

$Fe - 3e = Fe^{+++}$	2	$2Fe - 6e = 2Fe^{+++}$	oksüdeerumine
$2Cl + 2e = 2Cl^-$	3	$6Cl + 6e = 6Cl^-$	redutseerumine

$$2Fe^{+++} + 6Cl^- = 2FeCl_3$$

Raua reageerimine väävliga. Raud reageerib väävliga ainult soojendamisel. Soojendada tuleb ainult kuni reaktsiooni alguseni; edasi kulgeb see juba reaktsioonil eralduva soojuse toimel. Reaktsiooni võrrand:

$$\overset{2e}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$Fe + S = FeS$$

$Fe - 2e = Fe^{++}$	oksüdeerumine
$S + 2e = S^{--}$	redutseerumine

$$Fe^{++} + S^{--} = FeS$$

Peale selle võib raud kõrgel temperatuuril ühineda ka teiste mittemetallidega, näiteks süsinikuga, räniga, fosforiga ning paljude teistega.

Raua reageerimine veega. Tavalisel temperatuuril raud ei tõrju vesinikku veest välja. Kõrgetel temperatuuridel seevastu toimib raud lagundavalt vee molekulidesse, mille tagajärjel vesinik redutseerub, raud aga oksüdeerub:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Seda reaktsiooni kasutatakse tööstuses mõnikord vesiniku saamiseks.

Raua reageerimine hapetega. Raud asetseb metallide keemilise aktiivsuse reas enne vesinikku, metallide tsingi ja koobalti vahel. Seetõttu kuulub raud keskmise akiivsusega metallide hulka ja reageerib lahjendatud hapetega, tõrjudes neist välja

vesinikku ning moodustades kahevalentse raua soolasid. Nimetatud reaktsioonide olemus seisab elektronide üleminekus raua-aatomitelt hapete dissotsieerumisel tekkivate vesinik-ioonidele, kusjuures vesinik-ioonid etendavad oksüdeerija, raua-aatomid aga redutseerija osa.

Vaatleme raua reageerimist soolhappega; reaktsiooni võrrand molekulaarsel kujul oleks järgmine:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

ioonilisel kujul aga seevastu järgmine:

$$\overset{\overset{2e}{\frown}}{Fe} + 2H^+ + 2Cl^- = Fe^{++} + 2Cl^- + H_2 \uparrow$$

$Fe - 2e = Fe^{++}$ oksüdeerumine
$2H^+ + 2e = 2H$ redutseerumine

$$2H = H_2 \uparrow$$

Samuti kulgeb ka raua reageerimine lahjendatud väävelhappega, mille tagajärjel tekib raud(II)sulfaat ($FeSO_4$).

Kontsentreeritud väävelhape (üle 93% H_2SO_4) ei reageeri tavalistes tingimustes rauaga, kuna oksüdeerumise tagajärjel tekib raua pinnal õhuke oksüüdikiht, mis kaitseb rauda edasise oksüdeerumise eest. Seetõttu on võimalik kontsentreeritud väävelhapet raudtsisternides transportida ja raudvaatides hoida.

Soojendamisel reageerib aga kontsentreeritud väävelhape rauaga, avaldades seejuures oksüdeerivaid omadusi ja redutseerudes raua toimel kuni vääveldioksüüdini (SO_2). Sel puhul oksüdeerub raud ja annab kolmevalentse raua soolasid. Reaktsioonivõrrand:

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2 \uparrow$$

Raud reageerib energiliselt lahjendatud lämmastikhappega. Tugeva oksüdeerijana oksüdeerib lämmastikhape raua kolmevalentse raua soolani, redutseerudes ise seejuures raua toimel kuni lämmastikoksüüdini (NO). Reaktsioonivõrrand:

$$4HNO_3 + Fe = Fe(NO_3)_3 + 2H_2O + NO \uparrow$$

Raud ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega (eriti suitseva lämmastikhappega). See on tingitud sellest, et raua pind kattub tiheda õhukese oksüüdikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest. Selline raua passiivsus on suure tehnilise tähtsusega, sest see võimaldab kontsentreeritud lämmastikhapet transportida raudtsisternides.

Raua reageerimine sooladega. Raua reageerimisel temast vähem aktiivsete metallide sooladega tõrjub raud niisugustest soolalahustest metalli-aatomid välja, muutudes ise seejuures

positiivselt kahevalentseks raud-iooniks. Reaktsioonivõrrand raua reageerimise kohta vasksulfaadiga:

$$Fe + CuSO_4 = Cu \downarrow + FeSO_4$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Fe + Cu^{++} + SO_4^{--} = Cu \downarrow + Fe^{++} + SO_4^{--}$$

(2e)

ehk taandatud kujul:

$$Fe + Cu^{++} = Cu \downarrow + Fe^{++}$$

Reaktsiooni olemus seisab elektronide üleminekus raua-aatomitelt vask-ioonidele.

Raud ei reageeri leeliste lahustega.

Kordamisküsimusi.

1. Jutustada perioodilise süsteemi VIII rühma iseloomulikkudest omadustest.
2. Nimetada raua asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis. Teha järeldusi.
3. Joonestada raua-aatomi ehituse skeem.
4. Mitmevalentne on raud?
5. Loetleda puhta raua füüsikalised omadused.
6. Kirjeldada raua keemilisi omadusi, s. t. tema reageerimist a) veega, b) mittemetallidega, c) hapetega ja d) sooladega.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid ioonilisel kujul.

3. Rauaühendid.

Raua oksüüdid. Tähtsamad raua oksüüdid on raud(II)oksüüd (FeO) ja raud(III)oksüüd (Fe_2O_3).

Raud(II)oksüüdi (FeO) saadakse raud(III)oksüüdi redutseerimisel vesinikuga või süsinikoksüüdiga nõrgal soojendamisel:

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$$

Raud(II)oksüüd on musta värvusega kristalliline aine, mis vees ei lahustu. Aluselise oksüüdina lahustub see hästi lahjendatud hapetes, moodustades seejuures positiivselt kahevalentseid raud-ioone sisaldavaid soolasid. Praktilist tähtsust raud(II)oksüüdil ei ole.

Raud(III)oksüüd (Fe_2O_3) on aluseline oksüüd, mis saadakse raud(III)hüdroksüüdi kuumutamisel, püriidi (FeS_2) särdamisel või raud(II)sulfaadi ($FeSO_4$) kuumutamisel. Raud(III)oksüüd on punakaspruuni värvusega, seda leidub looduses punase rauamaagi ja pruuni rauamaagi koostises.

Raud(III)oksüüdi kasutatakse rauamenniku, ookri ja muumia nime all punase maalripigmendina.

Raud(II)raud(III)oksüüdi (Fe_3O_4) võib vaadelda kui rauashappe ($HFeO_2$) rauasoola — raud(II)ferritit $[Fe(FeO_2)_2]$. See on püsivamaid raua oksüüde. Looduses leidub seda magnetrauamaagina ehk magnetiidina. Raud(II)raud(III)oksüüdi saadakse raua põlemisel ja veeaurude toimel rauasse. See on musta värvusega kristalliline aine. Raua pinda kattev õhuke raud(II)raud(III)-oksüüdi kiht kaitseb metallilist rauda roostetamise eest, mistõttu raudesemete pinnal tekitatakse tahtlikult sellist kihti (raua mustaks oksüdeerimine).

Raua hüdroksüüdid. Tuntakse kaht raua hüdroksüüdi: raud(II)-hüdroksüüd $[Fe(OH)_2]$ ja raud(III)hüdroksüüd $[Fe(OH)_3]$.

Raud(II)hüdroksüüdi $[Fe(OH)_2]$ saadakse leeliste toimel kahevalentse raua sooladesse, näiteks raud(II)sulfaadi vesilahusesse:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Fe^{++} + SO_4^{--} + 2Na^+ + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow + 2Na^+ + SO_4^{--}$$

ehk taandatud kujul:

$$Fe^{++} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$$

Raud(II)hüdroksüüd langeb välja valge värvusega sademena. Õhuhapniku toimel oksüdeerub raud(II)hüdroksüüd kiiresti, värvudes algul roheliseks ja lõpuks pruuniks, kusjuures ta muutub raud(III)hüdroksüüdiks:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Raud(II)hüdroksüüd on aluseliste omadustega. Reageerib hapetega, moodustades seejuures soolasid. Näiteks:

$$Fe(OH)_2 + 2HCl = FeCl_2 + 2H_2O$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Fe^{++} + 2OH^- + 2H^+ + 2Cl^- = Fe^{++} + 2Cl^- + 2H_2O$$

Raud(III)hüdroksüüdi $[Fe(OH)_3]$ saadakse leeliste toimel kolmevalentse raua soolade lahustesse, näiteks raud(III)kloriidilahusesse:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Fe^{+++} + 3Cl^- + 3Na^+ + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow + 3Na^+ + 3Cl^-$$

ehk taandatud kujul:

$$Fe^{+++} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$$

Raud(III)hüdroksüüd eraldub lahusest pruuni värvusega sademena. Tekkinud sade laguneb kuumutamisel, kusjuures eraldub vesi ja tekib raud(III)oksüüd:

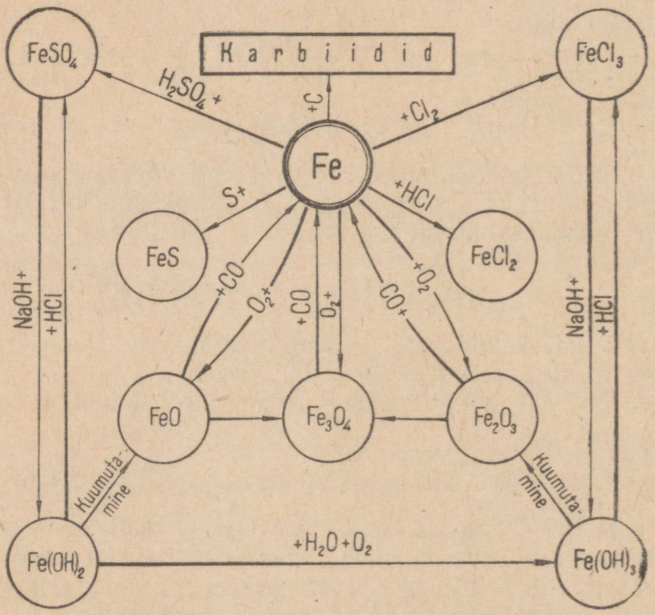
$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Raud(III)hüdroksüüd on nõrkade aluseliste omadustega. Lahustub kergesti hapetes, moodustades seejuures vastava happe soola. Näiteks:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Aluseliste omaduste kõrval avaldab raud(III)hüdroksüüd ka väga nõrgal määral happelisi omadusi, mistõttu on võimalik selle valemit kirjutada ka H_3FeO_3 või $HFeO_2$ kujul, sarnaselt alumiiniumhüdroksüüdiga. Rauashappele ($HFeO_2$) vastavaid soolasid nimetatakse ferrititeks, näiteks naatriumferrit ($NaFeO_2$). Eespool on öeldud, et raua oksüüdi Fe_3O_4 võib vaadelda kui rauashappe soola $Fe(FeO_2)_2$.

Raua soolad. Positiivselt kahevalentset rauda sisaldavatest sooladest omab tööstuslikku tähtsust raud(II)sulfaadi kristallhüdraat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), mida tavaliselt nimetatakse r a u a v i t r i o l i k s.



Joonis 79. Raua ja selle ühendite geneetilise seose skeem.

Rauavitrioli saadakse rauamurru lahustamisel lahjendatud väävelhappes. Rauavitriol on mürgine ning seda kasutatakse seetõttu põllumajanduslike kahjurite tõrjeks ja puidu konserveerimiseks; peale selle kasutatakse seda veel villa värvimiseks ning tindi ja värvainete valmistamiseks.

Looduses esineb ka raud(II)karbonaati ($FeCO_3$). Viimane on vees peaaegu lahustumatu, lahustub aga süsinikdioksüüdi sisaldavas vees, muutudes seejuures raud(II)hüdrokarbonaadiks

[$Fe(HCO_3)_2$]. Looduslik kare vesi sisaldab sageli raud(II)hüdrokarbonaati, mis keetmisel sadestub raud(II)karbonaadina ($FeCO_3$) välja:

$$Fe(HCO_3)_2 = FeCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Positiivselt kolmevalentset rauda sisaldavatest sooladest omab praktilist tähtsust raud(III)sulfaat [$Fe_2(SO_4)_3$], mida kasutatakse värvimisel.

Analüütilises keemias kasutatakse positiivselt kolmevalentsete raud-ioonide tõestamiseks rodaanvesinikhappe (HCNS) soolasid, näiteks kaaliumrodaniidi või ammooniumrodaniidi, mis kolmevalentse raua sooladega reageerimisel annab veripunase värvusega raud(III)rodaniidi:

$$3KCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid oksüüde moodustab raud? Kuidas saadakse raua oksüüde ning millised on nende omadused?
2. Nimetada raua hüdroksüüde. Kuidas saadakse raua hüdroksüüde ning millised on nende omadused?
3. Missuguseid kaht rida soolasid moodustab raud?
4. Loetleda tähtsamad kahe- ja kolmevalentse raua soolad ning kirjutada nende valemid.
5. Kuidas saab kindlaks teha, kas on tegemist kahe- või kolmevalentse raua sooladega?
6. Joonisel 79 toodud skeemi põhjal koostada võrrandid raua ühendite tekkimise reaktsioonide kohta ning nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ühendite omadusi.

4. Rauasulamid.

Raud moodustab paljude metallidega ning mõnede mittemetallidega rea sulameid. Suurima praktilise tähtsusega rauasulamiteks on m a l m ja t e r a s. Malm ja teras on raua ja süsiniku sulamid, mis peale selle sisaldavad veel räni, mangaani, väävlit, fosforit ja mõningaid teisi elemente. Väävel ja fosfor, mis sisalduvad rauasulamites sajandikes ja tuhandikes protsentides, on kahjulikud lisandid.

Malm ja teras erinevad teineteisest peamiselt süsinikusisalduse poolest. Malm on rauasulam, mis sisaldab rohkem kui 1,7% süsinikku, terases on süsinikku aga vähem kui 1,7%. Seega muudavad rauas sisalduvad lisandid tunduvalt selle omadusi, mille selgitamiseks on toodud tabel 13.

Tabelist 13 nähtub, et raua-süsinikusulami omadused muutuvad tunduvalt selle süsinikusisalduse suurenemisega. Malm on kõva ja habras ning puruneb löökide toimel tükkideks. Pehme teras seevastu on pehme, sitke ning hästi sepistatav ja keevitatav.

Kõvadel terastel on nagu vahepealne asend malmi ja pehme

Tabel 13

Raua-süsinikusulami nimetus	Süsiniku-sisaldus %-des	Sulamis-temperatuur °C	Teised omadused
Elektrolüütiline raud (puhas raud) . . .	0,004	1539	Hästi taotav, pehme
Teras:			
pehme teras	0,1—0,25	~1520	Hästi keevitatav, taotav, sitke, tugev
keskmise kõvadusega teras	0,25—0,5	~1500	Taotav, tugev, sitke
kõva ja väga kõva teras	0,5—1,7	~1450	Taotav, tugev, elastne, hea lõikevõime, karastatav
Malm	Üle 1,7	~1200	Kõva, habras, hästi valatav

terase vahel, need on viimasest kõvemad, halvemini sepistatavad ja keevitatavad, kuid see-eest on need elastsemad ja tugevamad ning mitte nii haprad kui malm.

Kõva terase väärtuslikuks omaduseks on selle karastatavus. Kui kuumutada terast kuni punase hõõguseni ja siis asetada kiiresti külma vette, muutub teras väga kõvaks ja hapraks. Seda menetlust nimetatakse terase karastamiseks. Kui karastatud terast uuesti ettevaatlikult kuumutada kuni temperatuurini 100—650° ja siis jahutada enam-vähem kiiresti, väheneb karastatud terase kõvadus ning suureneb sitkus. Sellist operatsiooni nimetatakse noolutamiseks.

Terase töödeldavuse ja karastatavuse tõstmiseks kuumutatakse seda algul kuni helepunase hõõguseni ja lastakse siis ühes ahjuga aeglaselt jahtuda. Sellist operatsiooni nimetatakse lõõmutamiseks ning selle eesmärgiks on anda terasele suurim pehmus, sitkus ja venivus. Lõõmutatud terasest valmistatakse tööriistu, masinate detaile, vedrusid ja teisi tooteid, mida vajaduse järgi karastatakse kas üleni või osaliselt ning seejärel noolutatakse vajaliku kõvaduse ja elastsuse saamiseks. Lõõmutatud terast on kerge töödelda karastatud terasest tööriistade abil. Terase omadus karastuda teeb selle kõige mitmekesisemal kasutamisel asendamatuks materjaliks.

Peale tavalise süsinikterase kasutatakse tööstuses käesoleval ajal laialdaselt veel nn. eriteraseid ehk legeeritud teraseid, millede koostisse on tahtlikult viidud mitmesuguseid teisi metalle, nagu mangaani, niklit, kroomi, volframit, molübdeeni, vanaadiumi, titaani ja teisi, ning mis annavad terasele ühtesid või teisi väärtuslikke omadusi. Nii näiteks suurendab kroom terase tugevust, kõvadust ja karastatavust; nikkel suurendab terase tugevust ja sitkust; nikkel koos kroomiga suurendavad terase mehaanilisi omadusi veel enam. Legeeritud terasest valmistatakse mitmesuguseid löögi- ja lõikeriistu, sõjalaevade ja tankide soomuskatteid, suurtükimürske, masinate detaile jm.

Terased, mis sisaldavad 12—18% kroomi, muutuvad roostekindlaks. Selline teras on eriti vastupidav hapete toimele ning seda kasutatakse keemiatehaste aparatuuri valmistamiseks, sellest valmistatakse aga ka igasuguseid majapidamistarbeid (lusikaid, nuge, kahvleid jm.).

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid rauasulameid kasutatakse tööstuses?
2. Missugust mõju avaldab rauale a) süsiniku, b) väävli, c) fosfori lisand?
3. Missugust rauasulamit nimetatakse malmiks ja missugust teraseks?
4. Mida nimetatakse sepistatavaks rauaks?
5. Missuguste omadustega on a) karastatud teras, b) noolutatud teras?
6. Missuguseid teraseid nimetatakse legeeritud terasteks?

5. Raud looduses.

Peale alumiiniumi on raud looduses kõige levinum metall, ta moodustab 4,2% maakerakoore uuritud osast. Puhtal kujul leidub rauda ainult Maale langenud meteoriitides. Rauaühendeid leidub Maal seevastu väga palju.

Looduses väga laialdaselt leiduvat püriiti (FeS_2) kasutatakse ainult väävelhappe tootmisel, sest püriidis sisalduv väävel raskendab raua väljasulatamist ning halvendab malmi kvaliteeti. Viimasel ajal on hakatud malmi tootmisel kasutama ka väävelhappetööstuse jäätmeid — püriidiräbu.

Tööstuslikuks raua (malmi ja terase) saamise lähtematerjaliks on rauamaagid. Tähtsamad rauamaagid on järgmised: magnetrauamaak ehk magnetiit (Fe_3O_4), punane rauamaak (Fe_2O_3), pruun rauamaak ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) ja sideriit ($FeCO_3$).

Rauamaagid sisaldavad tavaliselt mitmesuguseid lisandeid, nn. aherainet. Niisugusteks lisanditeks on rauamaakides leiduv liiv, savi, lubjakivi jt.

Nõukogude Liidul on määratu suured kõrgeväärtuslike rauamaakide varud. Suuri magnetrauamaagi lademeid leidub Uraalis, punase rauamaagi lademeid Ukrainas ning pruuni rauamaagi lademeid Krimmis ja Uraalis. Suured rauamaagilademed on veel Kurski läheduses, nn. «Kurski magnetilise anomaalia» piirkonnas.

Viimaste aastate jooksul on avastatud suuri rauamaagilademeid Koola poolsaarel, Lääne- ja Ida-Siberis ning Kaug-Idas.

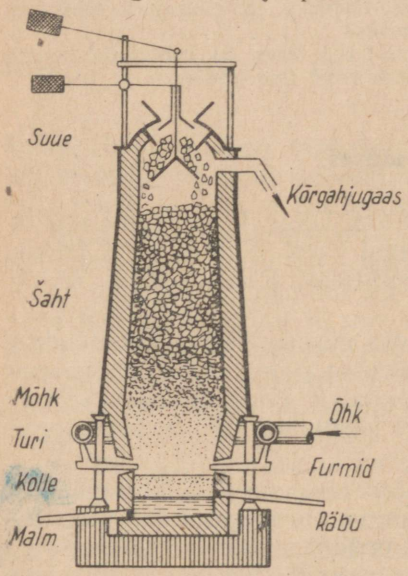
Kordamisküsimusi.

1. Nimetada tähtsamaid rauamaake ja nende leiukohti Nõukogude Liidus.
2. Arvutada rauasisaldus (protsentides) teile teada olevates rauamaakides? Missugune rauamaak on kõige rauarikkam?
3. Kui palju rauda võib saada 320 tonnist punasest rauamaagist?

6. Malmi saamine.

Kõrgahju ehitus. Malmi saadakse rauamaakidest spetsiaalsetes šahtahjudes, mida nimetatakse kõrgahjudeks (joonis 80). Kõrgahi on ehitatud tulekindlatest tellistest. Ahi on väljast kaetud lehterasest kestaga või ümbritsetud terasvõrudega.

Kõrgahju ülemist osa nimetatakse suudmeks. Suudmes oleva seadise kaudu täidetakse kõrgahi toorainetega. Täiteseadise konstruktsioon võimaldab toorainеid ahju laadida, ilma et viimases tekkivad gaasid välja pääseksid.



Joonis 80. Kõrgahju ehituse skeem.

Suudme all on kõrgahju kõige mahukam osa — šaht, milles toimuvad peamised rauamaagi redutseerumisprotsessid. Kõrgahju ülemist ja alumist tüvikoonusekujulist osa ühendavat silindrilist osa nimetatakse mõhuks. Mõhust allpool on nn. turi, mis lõpeb koldega. Kolde ülemises osas olevate torude, nn. furmide kaudu puhutakse kõrgahju eelkuumendatud õhku. Furmide üks otstest avaneb koldesse, teine aga on ühendatud ahju ümbritseva rõngakujulise õhutoruga. Koldel on kaks väljavooluava: ülemine räbu väljalaskmiseks ja alumine malmi väljalaskmiseks. Kõrgahju ülemises osas, suudme all, on avad kõrgahjugaasi ärajuhtimiseks.

Kõrgahju kõrgus ulatub 25—31 meetrini. Kõrgahju tootlikkus on kuni 2000 tonni malmi ööpäevas. Kord käikulastud kõrgahi töötab vahetpidamata mitu aastat, s. t. seni, kuni vajab remonti või ümberehitamist.

Kõrgahju toorained. Kõrgahjuprotsessi tooraineteks on rauamaak, kütus, räbustajad ja õhk.

Rauamaak. Rauamaagi redutseerimisel süsiniku või süsinikoksüüdi abil saadakse rauda. Et viimane ühineb kergesti süsinikuga, siis on rauamaakide redutseerumissaaduseks mitte puhas raud, vaid selle sulam süsinikuga, mida nimetatakse malmiks.

Kütus. Kõrgahjus kasutatakse kütusena peamiselt koksi, väga harva puusütt. Kõrgahjuprotsessis on süsinikul täita kolm ülesannet: 1) anda soojust redutseerumisprotsesside kulgemiseks vajaliku kõrge temperatuuri (kuni 1800°) tekitamiseks; 2) redutseerida maakidest rauda ja 3) muuta raud malmiks, rikastades seda süsinikuga.

R ä b u s t a j a d. Koos maagiga ning koksi tuhaga satub kõrgahju ka aherainet, mis halvendab malmi kvaliteeti. Aherainete kõrgahjust eemaldamiseks lisatakse maagile ahju täitmisel nn. räbustajaid, mis ühinedes aherainetega annavad kergesti sulavaid ühendeid, nn. r ä b u. Kõrgahjus kasutatakse räbustajatena peamiselt lubjakivi ja dolomiiti.

Õ h k. Kütuse põletamiseks kõrgahjus on vaja suurtes kogustes õhku. Kõrgahi, mille toodang on 1000 tonni malmi ööpäevas, vajab selle aja jooksul 8 000 000 m³ õhku.

Kõrgahju protsess. Kõrgahjus toimuvaid protsesse (joonis 81) võib jagada nelja rühma: 1) raua redutseerumine oksüüdidest, 2) malmi tekkimine, 3) räbu tekkimine ja 4) kõrgahjugaasi tekkimine.

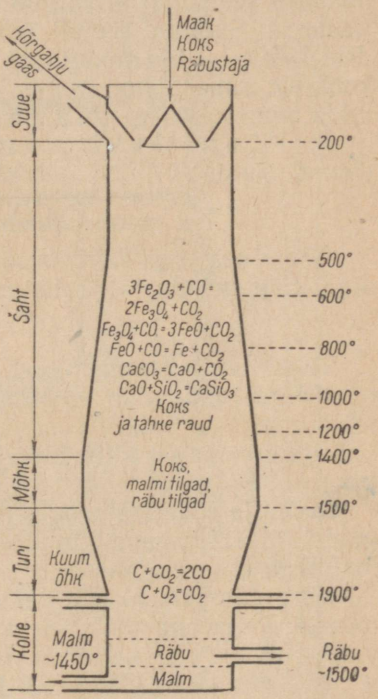
1. R a u a r e d u t s e e r u m i n e. Furmide tsoonis põleb kütus sissepuhutava eelkuumendatud õhu toimel süsinikdioksüüdiks:

$$C+O_2=CO_2$$

Turja tsoonis valitseval kõrgel temperatuuril reageerib tekkinud süsinikdioksüüd energiliselt hõõguva kütuse süsinikuga ning muutub süsinikoksüüdiks:

$$C+CO_2=2CO$$

Tõustes ülespoole, puutub süsinikoksüüd kokku šahtis allapoole vajuva maagiga ning redutseerib raua oksüüde. Redutseerumine toimub järk-järgult:



Joonis 81. Kõrgahju protsessi käik.

$$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$$
$$Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$$
$$FeO+CO=Fe+CO_2$$

ehk järgmise summaarse reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$3Fe_2O_3+9CO=6Fe+9CO_2$$

Redutseerunud raud on tahke käsnataoline aine (käsnraud), sest redutseerumistemperatuur (500—1000°) on tunduvalt madalam raua sulamistemperatuurist (1535°).

Kõrgahjus valitseval kõrgel temperatuuril redutseeruvad koos raua oksüüdidega osaliselt ka teised rauamaagis sisalduvad oksüüdid (mangaanoksüüd, siliitsiumdioksüüd, difosforpentoksüüd jt.), mis pärast redutseerumist lähevad üle malmi koostisse.

2. Malmi tekkimine. Allapoole liikuv käsnraud küllastub kõrgete temperatuuride tsoonis süsinikuga ning moodustab viimasega tahke lahuse. Samaaegselt tekib raua ja süsiniku keemilisel ühinemisel raudkarbiid (Fe_3C), mis lahustub samuti rauas.

Süsinik, sattunud rauda, madaldab selle sulamistemperatuuri, mistõttu see sulab ja valgub tilkadena kõrgahju alumisse ossa — koldesse. Sulanud metall lahustab ka maagis sisaldunud oksüüdidest redutseeritud mangaani, räni, väävlit ja fosforit. Seega satub koldesse rauasulam, milles on süsinikku ja teisi lisandeid ning mida nimetataksegi malmiks.

3. Räbu tekkimine. Räbustajana kasutatav kaltsiumkarbonaat (lubjakivi) laguneb kõrgahju keskmises osas:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Aheraines olev ränidioksüüd reageerib tekkinud kaltsiumoksüüdiga ning moodustab kaltsiumsilikaadi:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

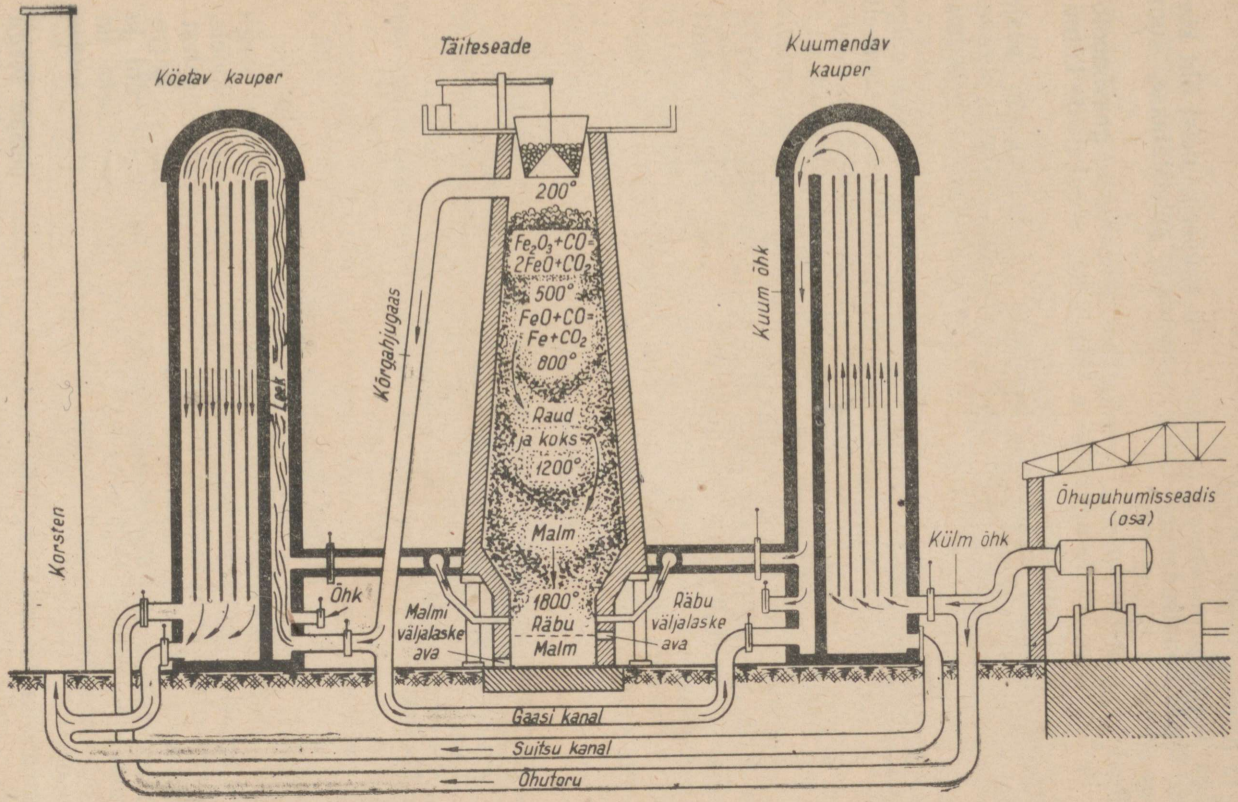
Tekkinud kaltsiumsilikaat (koos teiste silikaatidega ning aluminaatidega) ongi räbu. Räbu sulamistemperatuur peab olema küllalt madal, et see saaks kõrgahjust kergesti välja voolata. Malmist väiksema erikaalu tõttu tõuseb räbu koldes alati sulamalmi pinnale ning kaitseb allpool olevat malmi oksüdeerumise eest.

Malm ja räbu lastakse perioodiliselt välja kolde seinas eri kõrgustel olevate avade (malmiava ja räbuava) kaudu, mis pärast malmi ja räbu väljalaskmist suletakse jälle saviga.

Kõrgahju räbu kasutatakse tsementide ja räbutelliste valmistamiseks. Puusõega töötavate kõrgahjude räbust valmistatakse räbuvatti, mis on heaks soojuse isoleeraineks.

4. Kõrgahjugaasi tekkimine. Kõrgahjuprotsessi kestel tekib suurtes kogustes põlevat gaasi, nn. kõrgahjugaasi, mis peale õhulämmastiku ja süsinikdioksüüdi sisaldab rohkesti süsinikoksüüdi. Puhastatud kõrgahjugaas on heaks kütuseks, mille küteväärtus on 900—1000 kcal/m³. Suuremat osa saadud gaasist kasutatakse kõrgahju puhutava õhu eelkuumendamiseks, mis toimub spetsiaalsetes õhueelkuumendajates ehk kauperites. Kauperid on silindrikujulised kiviehitised kõrgusega kuni 20 m (vt. joonis 82).

Kõrgahjugaas juhitakse torustiku kaudu kauperi põlemiskambrisse, kus see põledes tõuseb ülespoole, et siis allapoole laskudes läbida tellistest laotud võrestikku, viimast kuumendades, et seejärel väljuda suitsukanali kaudu korstnasse. Kui tellisvõrestik on küllalt kuumenenud, katkestatakse siibri abil kõrgahjugaasi juurdevool ning juhitakse kauperisse teise torustiku kaudu külma õhku, mis,



Joonis 82. Kõrgahju koostöö kahe kauperiga.

läbides kuumenenud tellisvõrestikku vastupidises suunas, kuumeneb kuni temperatuurini 700°, mille järel seda juhitakse eri torustiku ja furmide kaudu kõrgahju.

Iga kõrgahju teenindab tavaliselt neli kauperit; neist üht köetakse, teises kuumendatakse õhku, kolmandat puhastatakse, kuna neljas on varus (joonis 82).

Peale selle kasutatakse kõrgahjugaasi õhupuhurite gaasimootorite käitamiseks, koksistamisahjude kütmiseks, aurukatelde kütmiseks ja muuks otstarbeks.

Kõrgahjutööstuse saadused. Kõrgahju saadusteks on peale malmi veel räbu, kõrgahjugaas ja kõrgahjutolm. Malmid jagunevad, sõltuvalt nende valmistamisviisist, toormalmideks, valumalmideks ja erimalmideks.

Kõrgahjust väljalastava malmi kiirel jahtumisel saadakse valge murdepinnaga v a l g e t m a l m i, mida kasutatakse peamiselt terase tootmiseks ja nimetatakse seetõttu ka toormalmiks. Sula malmi aeglasel jahtumisel saadakse aga halli murdepinnaga h a l l i m a l m i, mida kasutatakse masinaosade ja majatarvete valamiseks ning nimetatakse seetõttu ka valumalmiks. E r i m a l m i d on kõrgahjus saadavad ferrosulamid, nagu peegelmalm (sisaldab 18—22% mangaani), ferrosiliitsium (sisaldab 10 ja rohkem protsenti räni), räni-peegelmalm (sisaldab 8—12% räni ja 15—20% mangaani) ja teised. Erimalme kasutatakse lisandina kõrgekvaliteedilise terase ja malmi valmistamisel.

Kordamisküsimusi.

1. Kirjeldada kõrgahju ehitust ja selle otstarvet.
2. Nimetada kõrgahjuprotsessi tooraineid ja nende osa selles.
3. Missugused keemilised protsessid toimuvad kõrgahjus malmi tootmisel?
4. Kuidas saavutatakse kõrgahjus kõrge temperatuur?
5. Mis on kõrgahjugaas ja milleks kasutatakse seda?
6. Mispärast ei saada kõrgahjus raua redutseerimisel puhast rauda, vaid malmi?

7. Malmi töötlemine teraseks.

Suure süsinikusisalduse tõttu on malm habras ning pole seega kohane toodete valmistamiseks, mis alluvad tõmbele ja löökidele. Teatavasti erineb teras malmist väiksema süsinikusisalduse poolest. On arusaadav, et terase saamiseks tuleb malmist esimeses järjekorras kõrvaldada süsiniku ülehulk, peale selle ka liigne räni ja mangaan ning kahjulik väävel ja fosfor. Selle illustreerimiseks on tabelis 14 kõrvutatud malmi koostis rööpaterase ja pehme terase koostisega.

Terasesaamise metallurgiliste protsesside olemus seisab seega malmis olevate lisandite vähendamises nende oksüdeerimise ning räbusse üleviimise teel. Liigsed lisandid kõrvaldatakse malmist oksüdeerimisega kas õhuhapniku või raua oksüüdides sisalduva

Tabel 14

	Keemiliste elementide sisaldus (protsentides)				
	C	Si	Mn	S	P
Malm	3,50	1,85	1,50	0,04	0,04
Rööpateras	0,45	0,15	1,00	0,02	0,02
Pehme teras	0,10	0,05	0,50	0,02	0,02

hapniku toimel. Selline lisandite kõrvaldamine on võimalik seetõttu, et enamik nendest lisanditest ühineb kõrgel temperatuuril hapnikuga tunduvalt kergemini kui rauaga, mistõttu need on eemaldatavad ilma suurema rauakaota.

Käesoleval ajal kasutatakse malmist terase tootmiseks bessemermenetlust, toomasmenetlust, martäänmenetlust ja elektriahjudes sulatamist. Nõukogude Liidus on põhiliseks terase tootmise viisiks tema sulatamine martäänahjudes, vähemas ulatuses elektriahjudes ning tähtsuseta kogustes bessemer- ja toomasmenetlusega.

Bessemermenetlus. Terase tootmise sulamalmist õhu läbipuhumise teel avastas inglane Bessemer (1855. a.). Bessemermenetluse tehnoloogia oli algul väga puudulik. Selle menetluse põhilised täiustused ja samuti ka protsessi teoreetilise aluse töötas välja silmapaistev vene metallurg D. K. Tšernov. Venemaal rakendas seda menetlust D. K. Tšernov aastal 1857 esmakordselt Obuhhovi tehases. Tšernovi avastused võimaldasid selle menetluse kiire leviku ka teistes maades.

Bessemermenetlus viiakse läbi suurtes pirnikujulistes metallretortides — konverterites, mis seest on vooderdatud tulekindla materjaliga; viimane koosneb kvartsist (SiO_2).

Täitmiseks horisontaalasendisse pööratud konverterisse valatakse suudme kaudu sulamalmi (kuni 15 tonni), mille järel alustatakse sulamalmist konverteri põhjas olevate avade kaudu suruõhu läbipuhumist, ühtlasi pööratakse konverter püstasendisse (joonis 83).

Sulamalmist läbipuhutav õhk oksüdeerib esimeses järjekorras raua, sest selle kontsentratsioon sulametallis on väga suur:

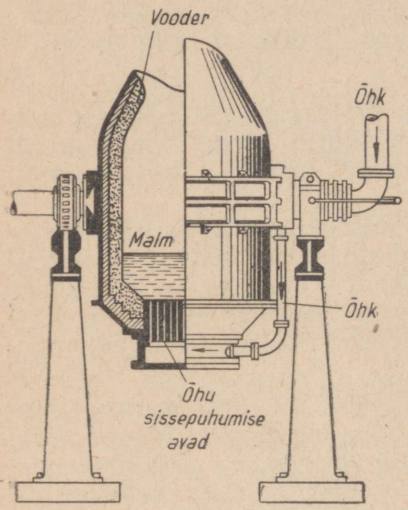
$$2Fe+O_2=2FeO$$

Raua oksüdeerumine jätkub kogu sulatamisperioodi kestel. Seetõttu oksüdeeruvad malmis olevad lisandid nii metalli läbiva õhuhapniku kui ka metallis tekkiva ja selles lahustuva raud(II)oksüüdi toimel. Raua oksüdeerumisel eraldub suhteliselt lühikese aja jooksul rohkesti soojust, mistõttu tõuseb konverteris oleva metalli temperatuur väga kiiresti.

Lisandite oksüdeerimisel eristatakse kolme iseloomustavat järku ehk perioodi.

Esimest perioodi iseloomustab raua, räni ja mangaani oksüdeerumine ning räbu tekkimine:

$$2Fe+O_2=2FeO$$
$$Si+2FeO=2Fe+SiO_2$$
$$Mn+FeO=Fe+MnO$$



Joonis 83. Konverter terase tootmiseks sulamalmist õhus läbipuhumise teel.

Tekkivad raua, mangaani ja räni oksüüdid reageerivad omavahel ja moodustavad räbu:

$$MnO+SiO_2=MnSiO_3$$
$$FeO+SiO_2=FeSiO_3$$

Sel perioodil tõuseb konverteris oleva metalli temperatuur kuni 1600°-ni ning konverteri suudmest väljuvad punaste sädemete vihud.

Teist perioodi iseloomustab süsiniku oksüdeerumine, mis algab alles pärast räni ja mangaani peamise koguse väljapõlemist ning pärast metalli kuumenemist nende oksüdeerumisel vabanenud soojuse arvel:

$$C+FeO=Fe+CO$$

Eralduv süsinikoksüüd süttib konverteri suudme kohal ja põleb süsinikdioksüüdiks, moodustades kuni 10 m kõrguse pimestavalt valge leegisamba. Sel perioodil ei tõuse metalli temperatuur märgatavalt.

Pärast seda, kui peaaegu kogu süsinik on välja põlenud, ilmub konverteri suudme kohale punakaspruun suits, mis on tingitud raud(III)oksüüdi tekkimisest. Nüüd viiakse konverter horisontaalasendisse ning katkestatakse õhu puhumine.

Kolmandat perioodi iseloomustab metalli redutseerimine, mis seisab metallis lahustunud raud(II)oksüüdi redutseerimises konverterisse viidavate ferrosulamite (ferrosiliitsiumi, peegelmalmi jt.) abil. Redutseerimata metalli ei saa sepistada, kuna ta tagumisel puruneb.

Nüüd valatakse valmis teras spetsiaalsetesse vormidesse, nn. kokillidesse, jahtuma, kus ta valuplokkideks hangub.

Tuleb tähendada, et sulamalmis olevad lisandid oksüdeeruvad ka läbipuhutavas õhus sisalduva hapniku toimel:

$$Si+O_2=SiO_2$$
$$2Mn+O_2=2MnO$$
$$2C+O_2=2CO$$

Kuid mainitud reaktsioonid kulgevad tähtsusetul määral ning on teisejärgulise tähtsusega.

Bessemermenetluse lühiaegsuse tõttu (8—20 minutit) on täpse keemilise koostisega metalli saamine raskendatud. Seepärast viiakse sulatamine lõpule, oksüdeerides kõiki lisandeid, mille järel täpse koostisega terase saamiseks lisandatakse teadaoleva koostisega malmi niisuguses koguses, kui on nõutava koostisega terassordi saamiseks tarviline.

Bessemermenetluse põhiline puudus seisab selles, et niisugused kahjulikud lisandid nagu väävel ja fosfor ei kõrvaldu, mistõttu on võimalik lähtematerjalina kasutada ainult väikese väävli- ja fosforisisaldusega malmi.

Peale selle peab kasutatav malm sisaldama rohkesti räni ja mangaani, millede põlemisel tekib protsessi läbiviimiseks vajalik soojus, sest nende vähesel sisaldusel ei tõuseks temperatuur konverteris vajalikule kõrgusele.

Toomasmenetlus. Nagu juba öeldud, on bessemermenetluse olulisemaks puuduseks asjaolu, et see ei võimalda teraseks töödelda suurema fosforisisaldusega malmi, näiteks Kertši maagist saadud malmi. Fosfor tuleb aga kõrvaldada, sest suurema fosforisisaldusega teras on väga habras ning seetõttu tarvitamiskõlbmatu.

Malmis olev fosfor oksüdeerub sulatamisprotsessi kestel fosforhappe anhüdriidiks:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Fosforhappe anhüdriidi räbusse üleviimiseks tuleb konverterisse lisada aluselist oksüüdi, näiteks kustutamata lupja (CaO). Kuid lupja pole võimalik koos malmiga bessemerkonverterisse viia, sest viimase kvartsist vooder hävib kiiresti kergesti sulava kaltsiumsilikaadi tekkimise tõttu:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

See puudus kõrvaldati inglase Thomas'i (loe: toomes) poolt (1878. a.), kes võttis tarvitusele aluselise voodriga konverteri. Niisugune konverter vooderdatakse veevaba kivisöetõrvaga segatud kaltsium- ja magneesiumoksüüdiga. Viimaseid saadakse dolomiidi kuumutamisel kuni süsinikdioksüüdi täieliku eraldumiseni:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 = CaO \cdot MgO + CO_2\uparrow$$

Aluselise voodriga konverter võimaldab fosfori räbustamiseks kasutada kustutamata lupja ning töödelda seega fosforirikkaid malme. Fosfori oksüdeerumisel tekkinud fosforhappe anhüdriid reageerib kaltsiumoksüüdiga ning annab nn. toomasräbu, mida jahvatatuna kasutatakse põllumajanduses toomasjahu nime all hea väetusainena:

$$4CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$$

toomasräbu

Et ära hoida aluselise voodri hävimist ränidioksüüdi toimel, töödeldakse toomaskonverteris väikese ränisisaldusega, kuid suure fosforisisaldusega malme. Viimane on tarvilik terase sulamiseks vajaliku soojuse saamiseks, mis vabaneb fosfori oksüdeerumisel.

Teostamise poolest sarnaneb toomasmenetlus üldjoontes bessemermenetlusega.

Bessemer- ja toomasmenetluste paremused, võrreldes teiste terasesulatamise menetlustega, on järgmised: protsessi lühiaegsus, konverterite kõrge tootlikkus, nende lihtne ehitus ja väikesed ekspluatatsioonikulud, sest metalli kuumendamiseks ei vajata kütust. Nimetatud menetlustel on aga järgmised väga olulised puudused: need ei võimalda töödelda terasemurdu, vajavad ainult sulamalmi, metalli põlemiskadu on väga suur (kuni 15%), sulatamist on raske reguleerida, raske on saada täpse koostisega terast, pole võimalik toota kõrgeväärtuslikku terast, nõuavad kindla koostisega malme jne.

Seetõttu on mainitud menetlused asendatud ratsionaalsematega: terase sulatamisega martäänahjudes ja elektriahjudes.

Martäänmenetlus on kõige täiuslikumaks ja levinumaks terase tootmise menetluseks.

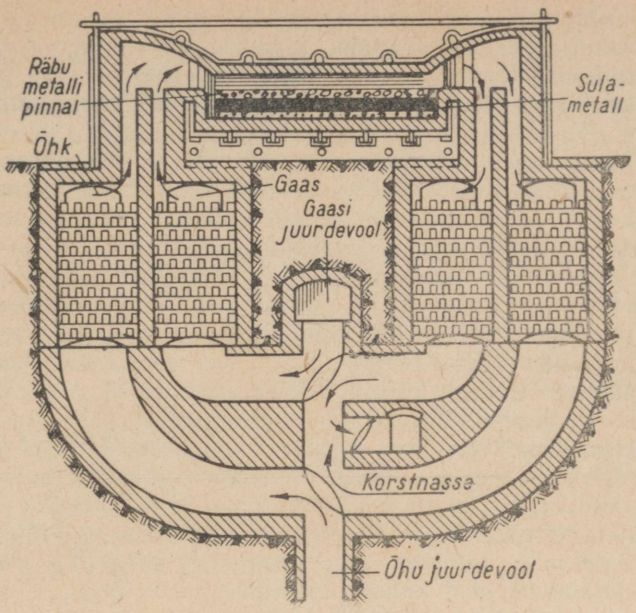
Martäänmenetlus toimub erilises ahjus, mida nimetatakse regeneratiivleekahjuks ehk lihtsalt martäänahjuks. Lähtematerjali koostisele vastavalt kasutatakse kas happelise või aluselise voodriga martäänahje. Martäänahju iseloomustavaks iseärasuseks on erilised kambrid, nn. regeneraatorid, mis on täidetud võrestikukujuliselt laotud tulekindlate tellistega. Martäänahjul on kaks paari regeneraatoreid, mis on paigutatud ahju külgedele. Martäänahi köetakse gaasilise kütusega.

Õhu ja gaaside eelkuumendamiseks kasutatakse nendes ahjudes lahkgaaside soojust. Sulatamise ajal läbivad ahju tööruumist väljuvad kuumad lahkgaasid algul parempoolseid regeneraatoreid ja kütavad nende tellisvõrestikke, kuhu soojus salvestub (joonis 84). Samal ajal annavad vasakpoolsed regeneraatorid tellisvõrestikku salvestatud soojuse üle neist läbi voolavale õhule ja gaasile. Seejärel muudetakse külma küttegaasi ja õhu ning kuumade lahkgaaside liikumissuunda.

Küttegaasi ja õhu kuumendamine enne nende põletamist võimaldab saavutada martäänahju tööruumis väga kõrget temperatuuri (kuni 1800°). Niisugusel temperatuuril sulab tööruumis olev metall kergesti ning kõik lisandid põlevad sellest välja.

Martäänmenetlus võimaldab teraseks töödelda nii sulamalmi kui ka tahket malmi. Vähe sellest, martäänmenetluse abil on võimalik ümber sulatada ka igasuguseid rauajäätmeid ning seega ära kasutada suuri vanaraua ja terasemurru koguseid, mis selle menetluse leiutamiseni seisid kasutamata.

Martäänmenetluse puhul on võimalik malmi lisandite oksüdeerimiseks vajaliku hapniku saamiseks kasutada ka rauamaaki. Maagis olev hapnik oksüdeerib raua raud(II)oksüüdiks, mis omakorda



Joonis 84. Martäänahi.

oksüdeerib räni ränidioksüüdiks, mangaani mangaanoksüüdiks, süsiniku süsinikoksüüdiks, fosfori fosforhappe anhüdriidiks jne. Ränidioksüüd ja mangaanoksüüd moodustavad räbu, fosforhappe andhüdriid annab raud(II)oksüüdiga ning kaltsiumoksüüdiga reageerimisel toomasräbu, kuna maagist redutseerunud raud annab kaalu juurdekasvu, s. t. suurendab malmist sulatamisel saadava terase kogust.

Seega kulgevad martäänahjus järgmised reaktsioonid:

$$Fe + Fe_3O_4 = 4FeO$$
$$Si + 2FeO = 2Fe + SiO_2$$
$$Mn + FeO = Fe + MnO$$
$$C + FeO = Fe + CO$$
$$2P + 5FeO = 5Fe + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 3FeO = Fe_3(PO_4)_2$$
$$Fe_3(PO_4)_2 + 4CaO = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO + 5FeO$$
$$SiO_2 + MnO = MnSiO_3$$

Malmis olev väävel kõrvaldatakse kaltsiumoksüüdi toimel:

$$FeS + CaO = CaS + FeO$$

või kiiremini mangaani toimel:

$$FeS + Mn = MnS + Fe$$
$$MnS + CaO = CaS + MnO$$

Aluselise voodriga martäänahjus on võimalik lähtematerjalidest kõrvaldada terasele kahjulikke lisandeid fosforit ja väävlit ning neid räbusse üle viia.

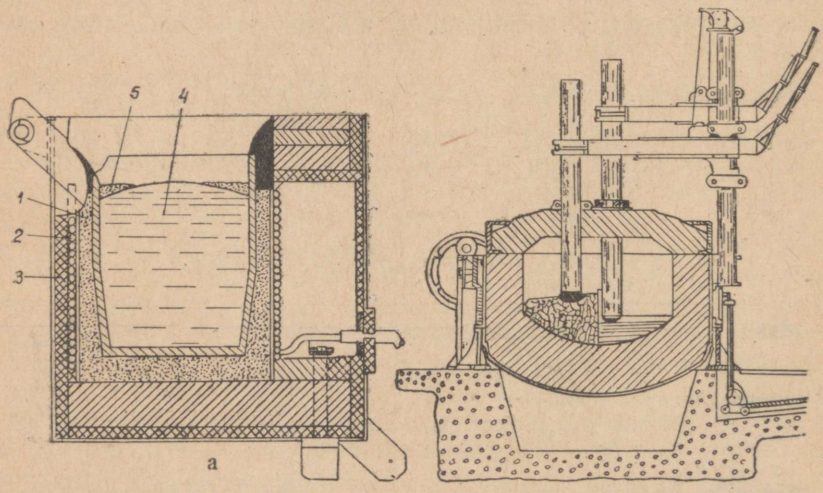
Enne sulatamise lõpetamist redutseeritakse sulatamise kestel tekkinud raud(II)oksüüd rauaks, sest terasesse jäänud FeO halvendab tunduvalt terase omadusi. (Redutseerimata teras praguneb sepistamisel.) Redutseerijatena kasutatakse räni, mangaani ja alumiiniumi.

Martäänmenetlus võimaldab toota ka legeeritud teraseid, milleks redutseeritud metallile lisandatakse vastavaid ferrosulameid (ferrosiliitsiumi, ferromangaani, ferrotitaani jt.) või puhtaid metalle (niklit, kroomi, vaske jt.).

Terase sulatamine martäänahjus kestab 6 kuni 8 tundi, mis võimaldab protsessi reguleerida ja saada ettenähtud keemilise koostisega terast. Martäänmenetlus võimaldab ära kasutada vanarauda ning saada kõrgema kvaliteediga terast kui sulatamisel konverteritesMartäänmenetlus on kõrge tootlikkusega, sest see võimaldab ühe sulatusega saada 400 ja enam tonni terast.

Põhilistest puudustest, mis esinevad terase sulatamisel martäänahjudes tuleb nimetada, et nendes on legeeritud teraste valmistamine piiratud, kuna mõned legeerimiseks lisandatavad metallid oksüdeeruvad kergesti keemilistest protsessidest osavõtvate gaaside toimel. Peale selle takistab ahju materjali mitteküllaldane tulekindlus tekitada kõrgeid kuumutustemperatuure. Need puudused ei esine terase sulatamisel elektriahjudes.

Terase tootmine elektriahjudes. Viimasel ajal terasesulatamiseks kõige laialdasemalt kasutatavaid elektriahje võib liigitada kaarleekahjudeks ja kõrgsagedus-induktsioonahjudeks. Kaarleekahjudes (joonis 85,b) saadakse malmi sulatamiseks ja selles olevate lisandite oksüdeerimiseks vajalik soojus elektroodide ja metalli



Joonis 85. Elektriahjude ehitusskeemid: a — kõrgsagedus-induktsioonahi; b — kaarleekahi.

vahel tekkiva kaarleegi soojuse ärakasutamisel. Kõrgsagedusinduktsioonahjudes (joonis 85,a) saadakse terase sulatamiseks vajalik soojus sulatatavas metallis tekkiva induktsioonvoolu toimel.

Elektriahjude vooder tehakse vastavalt menetlusele kas happelisest või aluselisest tulekindlast materjalist. Elektriahi täidetakse vastava ava kaudu, mis seejärel tihedalt suletakse. Et teras sulatatakse välisõhu ja põlemisgaaside osavõtuta, siis on võimalik selles toota gaasimullidest vaba ja kahjuliku raud(II)oksüüdi minimaalse sisaldusega terast. Malmis olevad lisandid oksüdeeruvad ahju lisatava rauamaagi hapniku toimel.

Elektriahi on kiiresti töökorda viidav ja ta võimaldab saada palju kõrgemat temperatuuri kui mingi teine sulatusahi. Seega on võimalik selles sulatada eriteraseid, mis sisaldavad selliseid raskesti sulavaid legeerivaid metalle, nagu näiteks volfram, vanaadium ja teised. Tuleb tähendada, et legeerivate metallide põlemiskadu elektriahjus on äärmiselt väike. Elektriahjus sulatamisel on soojusekulu suhteliselt väike, 550—800 kWh ühe tonni terase kohta.

Elektriahjus saadakse kõrge kvaliteediga teraseid, millede koostis vastab peaaegu antud retseptile.

8. Mustmetallurgia tähtsus rahvamajanduses.

Rahvamajanduse tähtsamaks haruks on metallurgia, sest see loob aluse masinaehitusele. Teatavasti vajatakse metalle põllutöömasinate, metalli- ja puidutöötlemise masinate, vedurite ja vagunite, autode ja lennukite, suurtükkide ja tankide ning igasuguste teiste masinate valmistamiseks. Eriline tähtsus on aga mustmetallurgial, mis toodab malmi, terast ja eriteraseid.

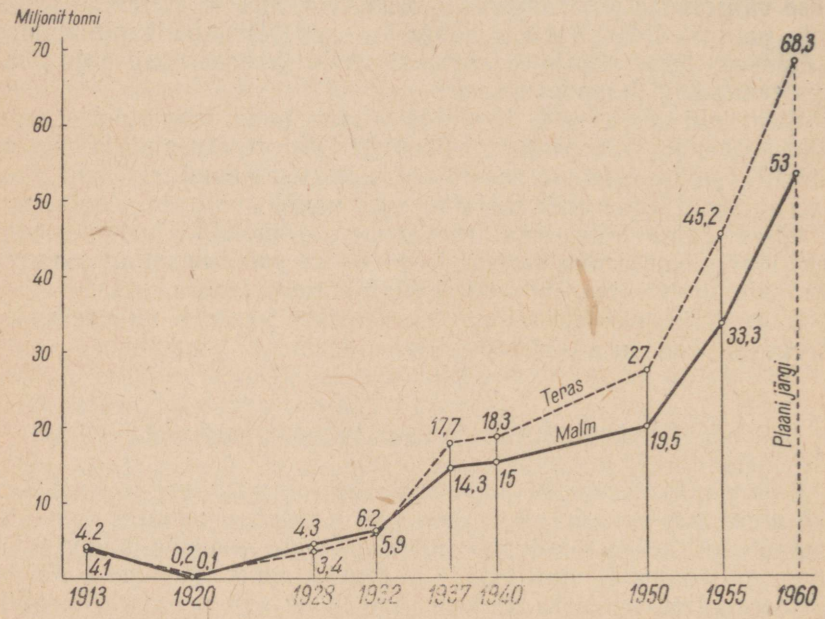
Malmi- ja terasetoodang oli tsaari-Venemaal aastal 1913 kõigest 4,2 miljonit tonni malmi ja niisama palju terast. Seega oli revolutsioonieelne Venemaa malmi ja terase tootmise alal maailmas viiendal kohal. Esimese maailmasõja ning kodusõja tagajärjel lakkas malmi ja terase tootmine peaaegu täielikult. Nii toodeti aastal 1920 kõigest 0,116 miljonit tonni malmi ja 0,2 miljonit tonni terast.

Nõukogude võimul tuli luua uuesti kogu metallurgia, eriti aga mustmetallurgia. Mustmetallurgia kiire areng algas esimeste viisaastakutega. Aastal 1928 saavutati juba malmi- ja terasetoodangu ennesõjaaegne tase. Aastal 1940 toodeti 15 miljonit tonni malmi ja 18,3 miljonit tonni terast, seega saavutas Nõukogude Liit mustmetallurgia alal maailmas teise koha. Selle saavutamiseks rekonstrueeriti täielikult lõuna metallurgiatööstus ning loodi idas uus kivisöe-metallurgiline baas — Kuznetski bassein. Esimeste viisaastakute jooksul tekkisid niisugused metallurgia tehased nagu Kuznetski ja Magnitogorski kombinaadid ning Krivoi-Rogi, «Azovstalj'i», Zaporožje ja teised tehased.

Sõjajärgsete viisaastakute jooksul ehitati ja võeti kasutusele palju uusi kõrgahjusid, martäänahjusid ja elektriahjusid.

Malmi ja terase tootmise tõus on kujutatud joonisel 86 toodud diagrammidel.

Nõukogude metallurgia suureks progressiks on hapnikuga rikastatud õhu kasutamine nii malmi kui ka terase tootmisel, mis tõstab



Joonis 86. Malmi ja terase tootmise tõus Nõukogude Liidus.

mitmekordselt kõrgahju, martäänahju ja konverteri tootlikkust. Akadeemik Bardin ja tema kaastöölised on töötanud välja ning juurutanud metallurgias hapnikuga rikastatud õhu kasutamise, seega on selle menetluse kodumaaks Nõukogude Liit.

Kordamisküsimusi.

1. Missugustel menetlustel saadakse malmist terast?
2. Milles seisab bessemermenetlus?
3. Seletada terase saamise erinevus bessemer- ja toomasmenetlusel.
4. Milles seisab martäänmenetlus?
5. Kirjeldada martäänahju regeneraatorite ehitust.
6. Nimetada martäänmenetluse paremusi ja puudusi.
7. Nimetada elektriahjus terase saamise paremusi ja selle olemus.
8. Kirjeldada mustmetallurgia arengut Nõukogude Liidus.

§ 3. Metallide korrosioon ja võitlus selle vastu.

1. Korrosiooni mõiste.

Masinate, aparaatide ja metallkonstruktsioonide valmistamiseks kasutatavad metallid peavad olema vastupidavad ja tugevad. Kuid metallide näivast vastupidavusest hoolimata hävivad nad neid ümbritseva keskkonna mõjul, s. t. õhu, vee, hapete, leeliste, soolade lahuste, tööstuslike gaaside ja muude selliste tegurite toimel suhteliselt kergesti. Ühtedel juhtudel metallid oksüdeeruvad, teistel aga lahustuvad. Metalli pinnapealset hävimist teda ümbritseva keskkonna keemilisel või elektrokeemilisel toimel, nimetatakse korrosiooniks. Väljend korrosioon tuleneb ladinakeelsest sõnast *corrodere* ja tähendab söövitust.

Korrosiooni tõttu muutub metalli välimus, s. t. tema sile, hästi poleeritud pind muutub karedaks ning kattub mitmesuguste keemiliste ühenditega (korrosiooni saadustega).

Mõningatel juhtudel levib korrosioon metalltoodete sisemusse ning põhjustab nende kiiret ekspluatatsioonist välja langemist. Korrosioon on väga laialt levinud nähtus.

Metallide korrosioon on oma olemuselt oksüdeerumis-redutseerumisprotsess, mille puhul metallide elektriliselt neutraalsed aatomid oksüdeeruvad mitmesuguste ainete toimel ning muutuvad positiivselt laetud ioonideks. Näiteks:

$$Fe - 2e = Fe^{++}$$
$$Fe - 3e = Fe^{+++}$$
$$Al - 3e = Al^{+++}$$
$$Cu - 2e = Cu^{++}$$

Eristatakse metallide keemilist ja elektrokeemilist korrosiooni.

2. Keemiline korrosioon.

Keemilist korrosiooni põhjustab metalli reageerimine mitmesuguste gaaside, veeauru või elektrit mittejuhtivate vedelikega.

On teada, et peaaegu kõikide õhu käes seisvate metallesemete läikiv pind muutub tavalisel temperatuuril tuhmiks. See on seletatav oksüüdikile tekkimisega nende pinnal. Temperatuuri tõstmine soodustab metalli reageerimist õhuhapnikuga. Ühtedel metallidel (näiteks alumiinium, tsink) tekib metalli tihedalt kattev oksüüdikile, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Teistel metallidel (näiteks raud) tekib seevastu habras ja poorne oksüüdikile, millest õhuhapnik kergesti läbi tungib ja metalli kiiresti korrodeerib.

Metallide korrosiooniprotsessist võtab osa mitte ainult õhuhapnik, vaid ka veeaur ja teised õhus leiduvad tööstusliku päritoluga gaasid, nagu süsinikdioksüüd (CO_2), vääveldioksüüd (SO_2),

väävelvesinik (H_2S), kloorvesinik (HCl), kloor (Cl_2), lämmastikdioksüüd (NO_2).

Metallide korrodeerumist põhjustab ka tööstuslik tolm, mille koostises leidub tuhka, soolasid ja teisi aineid. Eespool mainitud gaasid ja tolm koos veeauruga toimivad korrodeerivalt metallisse ja põhjustavad selle kiire hävimise. Näitena võib nimetada plekkkatuste, masinate ja teiste metallkonstruktsioonide roostetamist.

Raud korrodeerub kiiresti niiskes õhus, eriti veel, kui õhk sisaldab suuremal määral süsinikdioksüüdi. Raudesemete pinnal tekib sel puhul pruun roostekiht. Roostetamise protsessi võib avaldada järgmiste reaktsioonivõrrandite abil:

$$1)\ 4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$$
$$2)\ Fe(OH)_3 - H_2O = Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

Tekkinud rooste keemiline koostis pole alati ühesugune, seda on võimalik avaldada ligikaudu valemiga $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Tekkinud raud(III)oksüüd-hüdraat katab raudesemeid ebatiheda kihina. See ongi põhjuseks, miks tekkinud roostekiht ei kaitse rauda keemilise korrosiooni eest.

3. Elektrokeemiline korrosioon.

Elektrokeemiline korrosioon esineb kahe eri metallide kokkupuutel elektrolüüdi (s. t. hapete, leeliste või soolade lahuste) juuresolekul. Selle nähtusega kaasneb alati elektrivoolu tekkimine metalli pindmises kihis. Selleks, et saada paremat ettekujutust elektrokeemilisest korrosioonist, korraldame mõned katsed.

Katse korraldamiseks võtame keeduklaasi, valame sinna lahjendatud väävelhapet (1 : 4) ning asetame sellesse tsinkplaadi. Algul paneme tähele, et tsingi ja väävelhappe vahel ei kulge kauemat aega mingit keemilist reaktsiooni. Niisugust nähtust tunti juba pikemat aega, sest teati, et mida puhtam on metall, seda raskemini lahustub see hapetes.

Teatud aja möödumisel paneme aga tähele, et tsingi reageerimine väävelhappega hakkab järk-järgult tugevnema. Eriti märgatavaks muutub viimane, kui tsinkplaati puudutada vasktraadiga.

Nüüd korraldame teise katse. Selleks asetame lahjendatud väävelhappesse tsinkplaadi ja vaskplaadi ning ühendame mõlemad plaadid traadi abil tavalise galvanomeetriga. Seejuures näeme, et galvanomeeter näitab elektrivoolu tekkimist tsink- ja vaskplaatide vahel. Peale selle paneme tähele, et vaskplaadil eralduvad vesiniku mullikesed.

Võttes vaskplaadi lahusest välja, näitab galvanomeeter elektrivoolu puudumist ahelas, ühtlasi paneme tähele, et tsingi reageerimine väävelhappega nõrgeneb märgatavalt.

Teisest katsest selgub, et väävelhappesse paigutatud vask- ja tsinkplaadid moodustavad elektrivoolu allika, s. t. galvaani elemendi. Edasi selgub teostatud katsest, et tsingi väävelhappes lahus-

tumisega käib alati kaasas elektrivoolu tekkimine. Tsingi lahustumine väävelhappes ongi elektrokeemiline korrosioon.

Elektrokeemilist korrosiooni on võimalik seletada elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria abil. Selleks, et elektrokeemilise korrosiooni protsessi olemusest paremini aru saada, käsitleme esmalt keemilisi reaktsioone, mis kulgevad galvaani elemendis, see on vask- ja tsinkplaatide lahjendatud väävelhappesse asetamisel.

Lahuses olev väävelhape dissotsieerub ioonideks:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{--}$$

Tsingi-aatomid kaotavad elektrone ja muutuvad tsink-ioonideks, mis lähevad lahusesse:

$$Zn - 2e = Zn^{++}$$

ehk

$$Zn = Zn^{++} + 2e$$

Tsingi poolt kaotatud elektronid siirduvad juhtme kaudu vaskplaadile, kust nad lähevad üle plaati ümbritsevas lahuses olevatele vesinik-ioonidele. Viimased muutuvad elektronidega liitumisel esmalt elektriliselt neutraalseteks vesiniku-aatomiteks ning seejärel vesiniku molekulideks, mis gaasina eralduvad vaskplaadil:

$$2H^+ + 2e = 2H$$
$$2H = H_2\uparrow$$

Seega kulgeb antud juhul galvaani elemendis järgmine reaktsioon:

$$\overset{\overset{2e}{\frown}}{Zn + 2H^+ + SO_4^{--}} = Zn^{++} + SO_4^{--} + H_2\uparrow$$

Me näeme, et tsingi loovutatud elektronid ei siirdu vesinik-ioonidele vahetult, vaid vaskplaadi kaudu. Niisugustes tingimustes kulgeb reaktsioon tunduvalt kiiremini kui elektronide vahetul üleminekul tsinkplaadilt vesinik-ioonidele. Selles on kerge veenduda vaskplaadi lahusest väljavõtmisel, sest sel juhul eraldub vesinik tsinkplaadil, kuid tunduvalt nõrgemini kui vaskplaadil, samuti aeglustub ka tsingi lahustumine. Tsingi ja vase asemel võib võtta ka teisi metalle, kusjuures etendab tsingi osa alati keemiliselt aktiivsem metall.

Nüüd on võimalik leida seost täheldatud nähtuse ja korrosiooniprotsessi vahel.

Tsingi ja vase otsesel kokkupuutel elektrolüüdi juuresolekul tekivad samuti galvaani voolud, kuid need on ainult kohaliku iseloomuga. Niisuguseid elektrivoolusid nimetatakse seetõttu ka «kohalikeks vooludeks». Selgub, et just need «kohalikud voolud» etendavadki metallide korrosioonis põhilist osa. Kohalike voolude osa korrosioonis selgub järgmisest katsest.

Kui lahjendatud väävelhapet sisaldavasse katseklaasi asetada

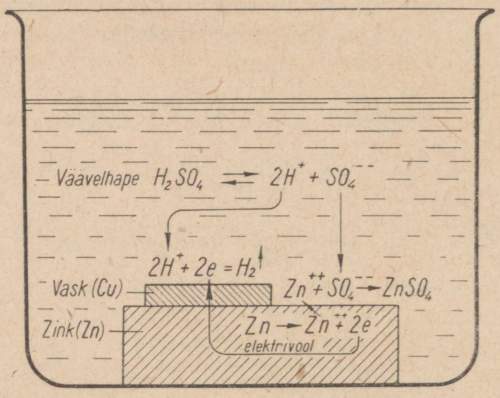
tükike võimalikult puhast tsinki, siis eraldub vesinik kulgeval reaktsioonil väga aeglaselt:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

Kui aga lisada samasse katseklaasi mõni tilk vasksulfaadi ($CuSO_4$) lahust, siis tugevneb vesiniku eraldumine märgatavalt, mis on metallipaarist tsink-vask koosneva galvaani elemendi tekkimise tagajärjeks; tsingi pind kattub nimelt kohati vasega, mis eraldub järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu \downarrow$$

Niisuguse vasetatud tsingi sisemuses tekivad elektrolüüdi (väävelhappe) juuresolekul kohalikud voolud, mille tagajärjel tsink korrodeerub kiiresti (joonis 87). Seega korrodeerub kahest kokkupuutes olevast metallist elektrolüüdi juuresolekul alati keemiliselt aktiivsem metall.



Joonis 87. Vasetatud tsingi ja väävelhappe reageerimise skeem.

Metallid korrodeeruvad mitte ainult tugevate, vaid ka nõrkade elektrolüütide ja isegi vee juuresolekul. Vee kui korrodeeriva keskkonna toime tugevneb, kui sellesse satub õhust süsinikdioksüüdi (CO_2) või vääveldioksüüdi (SO_2). Viimaseid tekib eriti rohkesti niisuguste käitiste ja jõujaamade ümbruses, millede küttekolletes põletatakse suuri küttekoguseid. Sattunud õhust metalli katvasse niiskusekihti, tekitavad süsinikdioksüüd ja vääveldioksüüd selles vastavalt süsihapet (H_2CO_3) või väävlishapet (H_2SO_3). Seetõttu näib, nagu oleks metall asetatud hapete vesilahusesse. Teatavasti on happed väga tugevad elektrolüüdid, mille tagajärjel korrosiooniprotsess kulgeb ka palju energilisemalt kui vee puhul. Sellega on seletatav metallkonstruktsioonide kiirem hävimine tehaste ja jõujaamade läheduses, raudteejaamade ümbruses jne.

Metalli korrodeerumine tugevneb märgatavalt lisandite olemas-

olu puhul metallis. Selle põhjuseks on asjaolu, et põhimetall ja selles sisalduv lisand moodustavad metallipaarist koosneva galvaani elemendi, mille toimel korrodeerub põhimetall, kui see on lisandist keemiliselt aktiivsem. Niisugused galvaani elemendid võivad tekkida ka põhimetallist ning selles olevatest mittemetallilistest lisanditest. Terase roostetamisel etendab näiteks tähtsat osa galvaaniline paar raud-raudkarbiid (tsementiit, Fe_3C); viimane kuulub terase koostisse.

Väga puhaste metallide suur homogeensus tõstab märgatavalt nende korrosioonikindlust. Nii näiteks ei korrodeeru peaaegu üldse puhtad rauasordid (näiteks elektrolüütraud).

4. Metallide kaitsmine korrosiooni eest.

Metallide korrosioon tekitab rahvamajanduses määratu suurt kahju. Meie sajandi algul toimetatud arvutuste põhjal selgus, et korrosiooni tõttu hävib ligikaudu $^1/_3$ aastas toodetud metallide ja nende sulamite toodangust. Musti metalle hävib aastas korrosiooni tõttu ligikaudu $^1/_4$ maailma toodangust.

Korrosiooni tekitatud kahju ei seisa ainult materjali kaos, vaid ka korrodeerunud metalli (näiteks veetorustiku) uuendamiseks vajaliku tööjõu kulus.

Metalli korrosiooni eest kaitsmiseks tuntakse mitmesuguseid menetlusi. Üheks tõhusaks korrosiooni eest kaitsmise vahendiks on korrosioonikindlate sulamite kasutamine. Niisugustel juhtudel valmistatakse tooted ja konstruktsioonid kas roostekindlatest terastest või malmidest või värviliste metallide korrosioonikindlatest sulamitest.

Teiseks väga levinud korrosiooni eest kaitsmise vahendiks on metalli kaitsmine katete abil, mis isoleerivad metalli korrodeerivalt toimivast väliskeskkonnast. Selleks kasutatakse metallilisi, mittemetallilisi ja keemilisi katteid.

Metalliliste kaitsekatete saamiseks kantakse kaitstava metalli välispinnale mõne teise korrosioonikindlama metalli õhuke kaitsekiht. Niisuguste pinnakatete jaoks kasutatavad metallid on tsink, tina, seatina, alumiinium, nikkel, kroom jt. Metallilisi pinnakatteid on võimalik tekitada mitmel viisil (elektrolüütiline metallitamine, kastmine sulanud kaitsemetalli, sulanud kattemetalli pihustamine kaitstava metalli pinnale jne.).

Mittemetalliliste kaitsekatete saamiseks kaetakse metalltoodete välispind laki-, värvi-, emaili-, vaigu-, kummi- või mõne teise aine õhukese, tugeva ja elastse kihiga, mis kaitseb metalli korrosiooni eest.

Metallide keemilise kaitsmise puhul tekitatakse metalli pinnale õhuke, kuid tihe ja tugev oksüüdikiht. Terase keemilist kaitsmist nimetatakse tavaliselt terase oksüdeerimiseks ehk mustamiseks, kuna kaitstava toote pinnale tekitatakse sinakas-musta värvusega

raud(II)raud(III)oksüüdist koosnev korrosioonikindel kiht. Oksüdeeritakse ka alumiiniumisulameid.

Kolmandaks korrosiooni eest kaitsmise vahendiks on spetsiaalsete ainete viimine korrodeerivalt toimiva keskkonna koostisse. Niisugused ained aeglustavad metallide korrodeerumist või tekitavad nendel kaitsekile. Korrosiooni aeglustajad jagunevad oma olemuselt passiveerijateks ja inhibiitoriteks.

P a s s i v e e r i j a t e k s nimetatakse aineid, mis keemilisel reageerimisel kaitstava metalliga tekitavad sellele õhukese ja väga tiheda korrosioonikindla oksüüdikihi. Näiteks on võimalik passiveerida rauda kontsentreeritud lämmastikhappe või kontsentreeritud väävelhappe abil.

I n h i b i i t o r i t e k s nimetatakse aineid, mis happelistes või leelisestes keskkondades tekitavad kaitstavale metallile kaitsekihi. Erinevalt passiveerijatest ei reageeri inhibiitorid keemiliselt kaitstava metalliga, vaid adsorbeeritakse viimase pinna poolt, tekitades sellega metalli pinnal kihi, mis kaitseb metalli elektrolüüdi korrodeeriva toime eest.

Inhibiitoritena kasutatakse tsingi ja nikli soolasid ning mitmesuguseid kolloidaineid (želatiini, liimi jt.). Inhibiitorid aeglustavad tunduvalt metallide lahustuvust hapetes, mis võimaldab näiteks soolhapet transportida terastsisternides ning vältida kergesti purunevate klaasballoonide kasutamist.

Kordamisküsimusi.

1. Mida nimetatakse metallide korrosiooniks?
2. Missuguste keemiliste reaktsioonide liiki kuulub metallide korrosioon?
3. Mida nimetatakse keemiliseks korrosiooniks?
4. Missugused ained kutsuvad esile metallide korrosiooni?
5. Missugused ained põhjustavad raua roostetamist?
6. Mida nimetatakse metallide elektrokeemiliseks korrosiooniks?
7. Millega on seletatav erinev keemilise reageerimise kiirus, mis ilmneb lahjendatud väävelhappe reageerimisel puhta ja lisandeid sisaldava tsingiga?
8. Mispärast reageerib lahjendatud väävelhape tsingiga kiiremini vasksulfaadi juuresolekul? Anda seletus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt.
9. Missugust kahju põhjustab metallide korrosioon rahvamajandusele?
10. Kuidas on võimalik aeglustada metallide korrosiooni?
11. Kuidas kaitstakse metalle korrosiooni eest?
12. Mida nimetatakse passiveerijateks ja mida inhibiitoriteks? Seletada nende toimet metallide korrosioonisse.

LABORATOORSED TÖÖD.

Laboratoorne töö nr. 1. Tutvumine puusöe omadustega.

Töö nr. 1. Puusöe adsorbeerivad omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, raudtraat, puusöetükid ja puusöepulber, vatt, lehter, filter, väävelvesinikvesi, seatinanitraat [$Pb(NO_3)_2$], kustutatud lubi [$Ca(OH)_2$], salmiaak (NH_4Cl), kontsentreeritud väävelhape (H_2SO_4), indigolahus (või fuksiini- või lakmuselahus).

Töö teostamine.

1. Asetage veeklaasi tükike puusütt ja veenduge selles, et see ujub vee pinnal. Mispärast ujub süsi vee pinnal? Kinnitage traadi külge söetükike ja keetke seda katseklaasis vee all. Võtke söetükike pärast keetmist veest välja, vabastage traadist ja proovige, kas süsi ujub veel vee pinnal. Tehke järeldus. Mis toimus söega keetmisel?

2. Valage katseklaasi lahjendatud väävelvesinikuvett. Puistake sinna söepulbrit ja loksutage tugevasti teatud aeg. Filtreerige saadud segu ja veenduge, kas filtraat lõhnab veel väävelvesiniku järele. Tehke järeldus.

3. Puistake katseklaasi mõni seatinanitraadi kristallike ja soojendage seni, kuni katseklaasis ilmuvad lämmastikdioksüüdi pruunid aurud. Seejärel puistake samasse katseklaasi söepulbrit ja, kattes katseklaasi suudme põidlaga, loksutage tugevasti. Pange tähele pruunide aurude kadumist.

4. Haarake traadi abil kaks söetükikest ja kuivatage need piirituslambi leegil. Seejärel segage paberilehel veidi kustutatud lupja ning niisama palju salmiaaki; puistake segu katseklaasi, soojendage seda ja laske katseklaasi raudtraadi otsas tükike sütt. Hoidke söetükikest katseklaasis nii, et ta ei puutuks kokku reageeriva seguga. Katseklaasi suue sulgege vatiga.

Samaaegselt puistake teise katseklaasi veidi keedusoola, valage sinna mõni milliliiter kontsentreeritud väävelhapet ja soojendage nõrgalt. Seejärel laske katseklaasi traadi otsas tükike sütt, hoides seda reageeriva seguga kokku puutumast. Katseklaasi suue sulgege vatiga.

Võtke söetükikesed mõlemast katseklaasist välja, viige nad kokkupuutesse ja jälgige suitsutaolise aine tekkimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugust söe omadust vaadeldav nähtus illustreerib?

5. Valage katseklaasi (kuni $^1/_3$ selle mahust) lahjendatud indigolahust (võib olla ka lahjendatud fuksiini- või lakmuselahus), puistake sinna ka söepulbrit ja keetke. Seejärel filtreerige lahus puhtasse katseklaasi.

Vaadelge lahuse valastumist (kui lahus ei valastu, siis soojendage seda uuesti). Missugust söe omadust katse illustreerib?

Töö nr. 2. Süsiniku redutseerivad omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, gaasijuhtetoru, statiiv, vask(II)oksüüd (CuO), söepulber, lubjavesi ehk kaltsiumhüdroksüüdi [$Ca(OH)_2$] lahus.

Töö teostamine.

Asetage kuiva katseklaasi mõned vask(II)oksüüdi tükikesed, lisage sinna niisama palju söepulbrit ja segage neid katseklaasi raputamisega. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Asetage toru teine ots lubjaveega täidetud katseklaasi. Kinnitage katseklaas statiivile. Kuumutage katseklaasi sisu tugevasti pikemat aega. Jälgige süsinikdioksüüdi tekkimist ja lubjavee hägustumist. Kui süsinikdioksüüdi eraldumine lõpeb, eemaldage piirituslamp ja võtke gaasijuhtetoru lubjaveest välja. Laske katseklaas ära jahtuda, eemaldage sellelt kork ja puistake sisu portselankaussi. Puhuge söepulbri ülejääk ära ja valige sellised vask(II)oksüüditükikesed, mis pinnalt on redutseerunud ja omavad iseloomustavat vasevärvust. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

Laboratoorne töö nr. 2. Süsinikdioksüüdi saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, purgid, piirituslamp, kork, gaasijuhtetoru, keeduklaas, papitükk, peerud, küünal, tiiglitangid, klaastoru, marmoritükikesed, lahjendatud soolhape, lakmuselahus, lubjavesi.

Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi marmoritükikesi ja valage nendele lahjendatud soolhapet. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning asetage viimase ots keeduklaasi. Katke keeduklaas paberiga või papiga. Põleva peeruga kontrollige keeduklaasi täitumist süsinikdioksüüdiga. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Kui keeduklaas on täitunud, hingake nina kaudu sisse süsinikdioksüüdi. Veenduge, et süsinikdioksüüdil on teatav lõhn. Sama lõhna tunneme ka limonaadi joomisel.

3. Imege klaastoru abil veidi süsinikdioksüüdi keeduklaasist. Pange tähele, et süsinikdioksüüdil või õigemini selle lahustumisel süljes tekkinud süsihappel on hapukas maitse.

4. Täitke üks purkidest süsinikdioksüüdiga ja siis, seda kallutades valage süsinikdioksüüd teise purki. Sulgege teine purk peopesaga ning veenduge põleva peeruga selles, et esimesse purki pole jäänud süsinikdioksüüdi, teises aga on, sest põlev peerg kustub. Tehke järeldus.

5. Asetage ühte purki põlev küünal (2—3 cm pikkune). Täitke teine purk süsinikdioksüüdiga, siis kallutades seda, valage süsinikdioksüüd esimesse purki. Pange tähele põleva küünla kustumist. Tehke järeldus.

6. Lisage katseklaasis olevale veele mõni tilk lillat lakmuselahust. Saadud lahus jaotage kahte katseklaasi. Juhtige läbi ühes katseklaasis oleva lahuse veidi süsinikdioksüüdi; teine katseklaas lahusega jääb võrdluseks. Pange tähele, et süsinikdioksüüdi mõjul värvub lakmuselahus punaseks, mida võib eriti hästi täheldada võrdlemisel teise katseklaasi sisuga. Soojendage süsinikdioksüüdiga küllastunud lahust. Pöörake tähelepanu gaasimullide eraldumisele ja lahuse värvuse muutumisele. Seletage katse tulemusi. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

7. Täitke kuiv katseklaas süsinikdioksüüdiga ning valage sinna kuni $^1/_3$ kõrguseni vett, sulgege katseklaasi suue pöidlaga ja märkige vee tase kummirõnga abil. Seejärel loksutage tugevasti katseklaasi ja pistke katseklaas, pöialt selle suudmelt ära võtmata ja suue allpool, veega täidetud klaasi. Võtke vee all pöial katseklaasi suudmelt ära ja jälgige vee tungimist katseklaasi. Võtke katseklaas koos selles oleva vedelikuga veest välja ja tehke kindlaks vee taseme muudatus. Andke teostatud katse seletus. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

8. Puhuge klaastoru kaudu teie poolt väljahingatavat õhku läbi lubjavee. Pange tähele hägu tekkimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

9. Täitke keeduklaas süsinikdioksüüdiga ning jätke see lahtiselt seisma. Iga viie minuti järel määrake põleva peeru abil kindlaks süsinikdioksüüdi haihtumise (difusooni) määra.

Laboratoorne töö nr. 3. Süsihappe soolade omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, marmor või kriit ($CaCO_3$), sooda (Na_2CO_3), magneesiumkarbonaat ($MgCO_3$), potas (K_2CO_3); lahjendatud soolhape, väävelhape ja lämmastikhape; baariumkloriidi ($BaCl_2$) lahus, ammooniumkarbonaat [$(NH_4)_2CO_3$].

Töö teostamine.

1. Puistake ühte katseklaasi veidi soodat, teise veidi potast ja kolmandasse veidi ammooniumkarbonaati, seejärel valage kõikidesse katseklaasidesse lahjendatud soolhapet. Kirjutage reaktsioonide võrrandid. Tõestage, et reaktsioonidel eraldub süsinikdioksüüd.

2. Puistake eraldi katseklaasidesse veidi soodat, potast, magneesiumkarbonaati ja tükike marmorit või kriiti. Valage igasse katseklaasi lahjendatud väävelhapet. Jälgige gaasi eraldumist. Pange tähele, et väävelhape reageerib marmoriga (või kriidiga) ainult esimesel momendil ja siis lakkab reageerimast. Andke seletus. Kirjutage toimunud reaktsioonide võrrandid.

3. Valage katseklaasi soodalahust ja lisage sinna baariumkloriidi ($BaCl_2$) lahust. Jälgige sademe tekkimist. Lisage saadud sademele kuni selle lahustumiseni sool- või lämmastikhapet. Kirjutage reaktsioonide võrrandid (nii sademe tekkimisel kui ka selle lahustumisel).

Laboratoorne töö nr. 4. Räniühendite omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, bensiinipõleti või priimus, portselanuhmer, statiiv, raudplaat, peerud, klaaspulber, klaastoru, lehter, filter, nikkel- või terastraat, liiv, magneesiumilint, magneesiumipulber, sooda (Na_2CO_3), lakmuspaber, lahjendatud ja kontsentreeritud soolhape, naatriumsilikaadi (Na_2SiO_3) lahus, Kipp'i aparaat, fenoolftaleiinilahus, linase riide tükike (võib olla ka puuvillane), keeduklaas.

Töö teostamine.

1. Puistake paberile veidi väga peeneks hõõrutud kuiva liiva, samasse raputage ka magneesiumipulbrit, võttes viimast mahuliselt kaks korda rohkem kui liiva. Segage hoolikalt. Puistake saadud segu raudplaadile, mis on asetatud statiivi rõngale, torgake segusse otsapidi magneesiumilint ja süüdake see teisest otsast põlema peeru abil. Jälgige liiva ja magneesiumipulbri energilist reageerimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Reaktsiooni lõpul laske raudplaadil tekkinud aine jahtuda ja siis puistake see osade kaupa keeduklaasis olevasse lahjendatud soolhappesse. Jälgige silaani tekkimist ja isesüttimist. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

2. Arvutage reaktsioonivõrrandi põhjal, mitu grammi kristallsoodat tuleb võtta 2 g liiva kohta selleks, et saada naatriumsilikaati. Kaaluge arvutatud ainekoguseid ja segage neid hoolikalt uhmris.

Võtke veidi seda segu tuliseksaetud nikkel- või terastraadiga (mille ots on keeratud rõngaks) ning asetage põleti leeki (võetud segu sulab leegis ning segu koostisosad reageerivad teineteisega).

Kui traadil on liiga vähe segu, siis tuleb katset korrata. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Pärast sulatamist hõõruge saadud klaasitaoline mass uhmris pulbriks, puistake katseklaasi ja lahustage saadud aine vees (kuni $^1/_3$ katseklaasi). Filtreerige saadud lahus teise katseklaasi. Lisage filtraadile 3—4 tilka lakmuselahust ning lisage klaaspulga abil tilkhaaval soolhapet kuni nõrgalt happelise reaktsioonini. Jälgige ränihappe eraldumist. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

3. Valage katseklaasi (kuni $^1/_3$ mahust) naatriumsilikaadi kontsentreeritud lahust ning lisage sellele mõni milliliiter lahjendatud soolhapet (1 : 1) kuni ränihappe sültja sademe tekkimiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

4. Valage katseklaasi veidi naatriumsilikaadilahust ja juhtige sellest läbi süsinikdioksüüdi. Jälgige ränihappe eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

5. Kuumutage klaastoru piirituslambi leegis kuni pehmenemiseni ja pistke siis kiiresti keeduklaasis olevasse vette. Klaastoru puruneb peeneteks kildudeks. Valage vesi ära, puistake klaasikillud portselanuhmrisse ja hõõruge hoolikalt pulbriks. Peske saadud pulber veega keeduklaasi ja lisage mõni tilk fenoolftaleiinilahust. Pange tähele lahuse punaseks muutumist. Seletage, miks muutus fenoolftaleiin punaseks.

6. Pistke vesiklaasilahusesse peerg ja jätke see sinna järgmise päevani (parem mitmeks päevaks). Seejärel kuivatage peerg ja püüdke seda süüdata. Pange tähele, et peerg ei sütti, vaid ainult hõõgub. Tehke sama katse linase või puuvillase riidetükikesega. Võrrelge, mis süttib kiiremini, kas immutatud või immutamata riie. Missugune praktiline tähtsus on sellel?

Laboratoorne töö nr. 5. Metallide keemilised omadused.

Töö nr. 1. Vase väljatõrjumine rauaga.

Ette valmistada: katseklaasid, raudnael, raualaastud, vasevitriolilahus.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi poolest saadik lahjendatud vasevitriolilahust ja asetage sellesse smirgelpaberiga puhastatud raudnael. Natukese aja pärast võtke raudnael katseklaasist välja. Vaadelge naelapinda katvat vasekihti.

2. Puistake samasse vasevitriolilahusega katseklaasi raualaaste, soojendage nõrgalt ja asetage katseklaas 10—15 minutiks statiivi. Jälgige toimuvat. Pange tähele lahuse värvuse muutumist ja võrrelge selle värvust rauavitriolilahuse värvusega.

Kirjutage reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

Töö nr. 2. Seatina väljatõrjumine tsingiga.

Ette valmistada: katseklaas, tsingiriba, seatinanitraadilahus.

Töö teostamine.

Valage katseklaasi poolest saadik seatinanitraadilahust ja asetage sellesse tsingiriba. Pange tähele toimuvat. Kirjutage reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

Töö nr. 3. Hõbeda väljatõrjumine elavhõbedaga.

Ette valmistada: katseklaas, luup, elavhõbe, hõbenitraadilahus.

Töö teostamine.

Valage katseklaasi 2—3 ml hõbenitraadilahust ja paigutage sellesse tilk elavhõbedat. Jätke katseklaas rahulikult seisma. Pange tähele toimuvat. Uurige metallilise hõbeda puukujulisi kristalle luubi abil. Kirjutage reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

Töö nr. 4. Gaasilise vesiniku hapetest väljatõrjumine metallidega.

Ette valmistada: katseklaasid, lahjendatud väävelhape ja soolhape, vasevitriolilahus, tsingi-, magneesiumi-, alumiiniumi-, raua- ja vasetükikesed.

Töö teostamine.

1. Valage kahte katseklaasi võrdsed kogused lahjendatud väävelhapet. Lisage ühte katseklaasidest mõned tilgad vasevitriolilahust. Asetage kummassegi katseklaasi tükike tsinki. Pange tähele vesiniku eraldumise kiirust nii ühes kui teises katseklaasis. Seletage vesiniku eraldumise kiiruse erinevust.

2. Asetage ühte katseklaasi tükike magneesiumi, teise — tükike alumiiniumi, kolmandasse — tükike tsinki, neljandasse — tükike rauda ja viiendasse tükike vaske. Valage kõikidesse katseklaasidesse lahjendatud soolhapet. Seletage katse tulemusi. Kirjutage reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

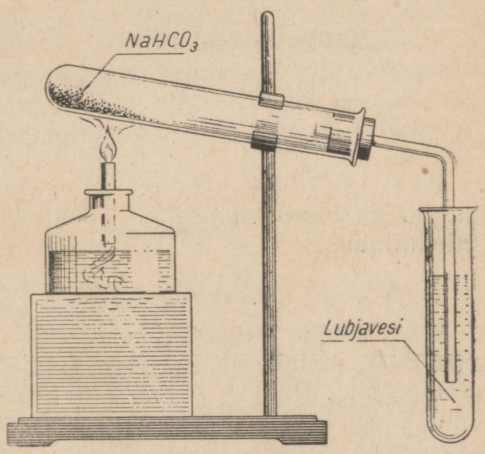
Laboratoorne töö nr. 6. Leelismetallide ühendite omadused.

Töö nr. 1. Naatriumhüdrokarbonaadi ja naatriumkarbonaadi omadused.

Ette valmistada: piirituslamp, statiiv, katseklaasid, kork gaasijuhtetoruga, naatriumhüdrokarbonaat (söögisooda, $NaHCO_3$), lubjavesi, lahjendatud soolhape.

Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi ligikaudu $^1/_5$ selle mahust naatriumhüdrokarbonaati (söögisoodat). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru (joonis 88). Kontrollige seadise hermeetilisust ja kinnitage katseklaas statiivis. Asetage gaasijuhtetoru vaba ots teise katseklaasi, milles on lubjavesi. Soojendage piirituslambil algul ettevaatlikult katseklaasis olevat naatriumhüdrokarbonaati, seejärel soojendage katseklaasi mõni minut, kuni gaasi eraldumine lakkab.



Joonis 88. Naatriumhüdrokarbonaadi lagundamine.

Pange tähele veetilkade ilmumist katseklaasi külmadel seintel, milles soojendatakse naatriumhüdrokarbonaati. Kirjutage toimuva reaktsiooni võrrand.

Jälgige lubjavee hägustumist ja tekkinud hägu kadumist süsinikdioksüüdi läbijuhtimise jätkamisel. Kirjutage vastavate reaktsioonide võrrandid.

Pärast gaasi eraldumise lakkamist tõstke gaasijuhtetoru ots, soojendamist katkestamata, lubjaveega katseklaasist ning alles seejärel kustutage piirituslamp. Valage katseklaasis olev vedelik võrdselt kahte katseklaasi.

2. Soojendage eelmisel katsel saadud lahust katseklaasis aeglaselt kuni keemiseni. Pange tähele hägu tekkimist. Seletage toimuvat ja kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Lisage naatriumkarbonaadile, mis tekkis naatriumhüdrokarbonaadi soojendamisel, pärast katseklaasi jahtumist 2 ml lahjendatud soolhapet. Tõestage süsinikdioksüüdi eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 2. Naatriumkarbonaadi tõestamine.

Ette valmistada: katseklaasid, naatriumkarbonaadi (Na_2CO_3) lahus, naatriumhüdrokarbonaadi ($NaHCO_3$) lahus, naatriumhüdroksüüdi (NaOH) lahus, lahjendatud soolhape, hõbenitraadi ($AgNO_3$) lahus.

Töö teostamine.

1. Seletage, kuidas on võimalik naatriumkarbonaati eristada naatriumhüdrokarbonaadist. Toimetage kõik vajalikud katsed ja kirjeldage neid.

2. Laual on kolm etiketita katseklaasi. Ühes katseklaasidest peab olema naatriumkloriidilahus, teises naatriumhüdroksüüdilahus ja kolmandas naatriumkarbonaadilahus. Määrake, missuguses katseklaasis on naatriumkarbonaadilahus, missuguses naatriumkloriidilahus ja missuguses naatriumhüdroksüüdilahus. Kirjeldage kõiki teie poolt teostatud katseid ja nende tulemusi.

Laboratoorne töö nr. 7. Leelismuldmetallide ühendite omadused.

Töö nr. 1. Kaltsiumoksüüdi saamine.

Ette valmistada: piirituslamp (või gaasipõleti), tiiglitangid, jootetoru, katseklaas, kriit (või lubjakivi, $CaCO_3$), fenoolftaleiinilahus.

Töö teostamine.

Võtke tükike kriiti (või lubjakivi) tiiglitangidesse ja kuumutage seda piirituslambi (või gaasipõleti) leegis, millesse jootetoruga puhute õhku. Püüdke kuumutada võetud tüki kõige õhemaid, teravamaid servi. Kui tükikese servad on kuumenenud helepunase hõõguseni, visake ta katseklaasi, milles olevale veele on lisatud mõni tilk fenoolftaleiinilahust. Seletage katse tulemusi. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

Töö nr. 2. Kaltsiumhüdroksüüdi saamine.

Ette valmistada: portselankauss, kustutamata lubi (CaO), fenoolftaleiinilahus, vesi.

Töö teostamine.

1. Asetage portselankaussi kustutamata lubja tükikesi ning valage nendele vähehaaval vett, lastes veel iga kord täielikult lubjasse imbuda, ja seda niikaua, kuni vee imbumine lakkab. Pange tähele toimuvat. Kirjeldage ja seletage nähtust, mis leiab aset mõne aja möödumisel. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Lisage kustutatud lubjale vett ülehulgas ning seejärel mõni tilk fenoolftaleiinilahust. Seletage vee värvuse muutumist.

Töö nr. 3. Kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumhüdrokarbonaadi saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, lubjavesi, süsinikdioksüüdi saamise seadis, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi kuni $^1/_3$ kõrguseni lubjavett. Juhtige läbi vedeliku süsinikdioksüüdi. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.
2. Jätkake süsinikdioksüüdi läbijuhtimist seni, kuni algul tekkinud hägu lahustub. Kirjutage reaktsiooni võrrand.
3. Valage pool saadud lahusest teise katseklaasi. Lisage esimesse katseklaasi jäänud lahusele veidi lubjavett. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand.
4. Soojendage teise katseklaasi valatud lahust kuni keemiseni. Mis toimub? Kirjutage reaktsiooni võrrand. Püüdke vastata, kus toimuvad looduses analoogilised keemilised protsessid. Missugune tähtsus on neil protsessidel looduses?

Töö nr. 4. Kipsi valamine.

Ette valmistada: ehituskips, vesi, vaseliin (või taimeõli), viiekopikane raha, taldrik.

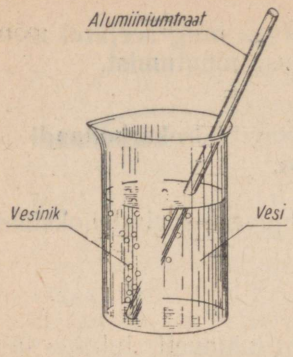
Töö teostamine.

Puistake kaussi kaks lusikatäit ehituskipsi ja segage seda väikeste veekogustega hapukoore taoliseks massiks. Valage saadud massi vaseliiniga (või taimeõliga) määritud taldrikule, mille põhja on paigutatud vaseliiniga (või taimeõliga) kaetud viiekopikane raha, ning jätke ta 10—15 minutiks seisma. Pärast kipsi kivistumist eraldage valand ettevaatlikult taldrikult ja rahast.
Seletage kipsi kivistumise nähtus.

Laboratoorne töö nr. 8. Alumiiniumi ja selle ühendite omadused.

Töö nr. 1. Alumiiniumoksüüdi kihi kaitsev toime.

Ette valmistada: katseklaasid, keeduklaas, piirituslamp, riidetükk, alumiiniumnitraat, naatriumhüdroksüüdilahus, elavhõbenitraadilahus, vesi.



Joonis 89. Kaitsekihist vabastatud alumiiniumtraadi reageerimine veega.

Töö teostamine.

1. Asetage alumiiniumtraat katseklaasis olevasse kuuma naatriumhüdroksüüdilahusesse. Jälgige toimuvat. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Võtke alumiiniumtraat katseklaasist välja, peske veega puhtaks ja asetage väheks ajaks elevhõbenitraadilahusesse. Seejärel loputage uuesti veega ja kuivatage. Pange tähele toimuvat. Kirjeldage ja seletage tähelepandud nähtust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Kõrvaldage puhta riidetükiga alumiiniumnitraadilt tekkinud alumiiniumoksüüdikiht ja asetage traat klaasi, milles on vesi. Jälgige alumiiniumoksüüdist kaitsekihita alumiiniumtraadi reageerimist veega (joonis 89). Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 2. Alumiiniumi amfoteersus.

Ette valmistada: katseklaasid, alumiiniumsulfaadilahus, lahjendatud soolhape, naatriumhüdroksüüdilahus.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi ligikaudu 8 ml alumiiniumsulfaadilahust ja lisage katseklaasi tilkhaaval naatriumhüdroksüüdilahust, kuni on tekkinud küllaldane kogus alumiiniumhüdroksüüdi sadet. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Loksutage katseklaasi saadud alumiiniumhüdroksüüdi sademega ja jaotage viimane kahte katseklaasi.

Lisage ühes katseklaasis olevale alumiiniumhüdroksüüdi sademele lahjendatud soolhapet, kuni sademe lahustumiseni. Seletage toimunut. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Valage teise alumiiniumhüdroksüüdi sadet sisaldavasse katseklaasi naatriumhüdroksüüdilahust ülehulgas. Mis juhtub sademega? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Laboratoorne töö nr. 9. Raua ja selle ühendite omadused.

Töö nr. 1. Terase lõõmutamine ja karastamine.

Ette valmistada: žiletitera, peerg, piirituslamp, klaas külma veega, tiiglitangid.

Töö teostamine.

1. Kinnitage lõhestatud peeru otsa žiletitera ja kuumutage seda piirituslambi leegis kuni punase hõõguseni. Laske žiletitera aeglaselt jahtuda ja veenduge selles, et teras on nüüd pehmeks lõõmutatud ning et seda on kerge kokku painutada.

2. Kuumutage žiletitera samal viisil uuesti kuni punase hõõguseni ja pistke ta kiiresti klaasi, milles on külm vesi. Teras karastub, muutub jälle hapraks ja kõvaks. Kokkupainutamisel ta murdub.

Töö nr. 2. Raud(III)hüdroksüüdi saamine ja selle omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, raud(III)kloriidilahus, naatriumhüdroksüüdilahus, lahjendatud soolhape, väävelhape ja lämmastikhape.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi mõni milliliiter raud(III)kloriidilahust ja niisama palju naatriumhüdroksüüdilahust. Jälgige raud(III)-hüdroksüüdi sademe tekkimist. Pange tähele selle välimust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Jaotage tekkinud sade nelja katseklaasi. Lisage esimesse katseklaasi naatriumhüdroksüüdilahust, teise — lahjendatud soolhapet, kolmandasse — lahjendatud lämmastikhapet ja neljandasse — lahjendatud väävelhapet. Veenduge selles, et raud(III)hüdroksüüd ei reageeri leeliselahusega, kuid reageerib hapetega.

Kirjutage kolme viimase reaktsiooni võrrandid.

Töö nr. 3. Kolmevalentse raua tõestamine.

Ette valmistada: katseklaas, raud(III)kloriidilahus ($FeCl_3$), kaaliumrodaniidi (KCNS) lahus või ammooniumrodaniidi (NH_4CNS) lahus.

Töö teostamine.

Lisage katseklaasi, milles on veidi raud(III)kloriidilahust, mõni tilk kaaliumrodaniidi- (või ammooniumrodaniidi-) lahust. Pange tähele toimuvat. Kirjutage reaktsiooni võrrand. See reaktsioon on iseloomustav kolmevalentse raua sooladele.

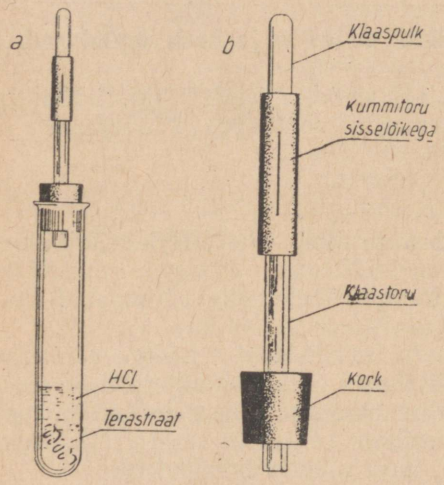
Töö nr. 4. Kahe- ja kolmevalentse raua tõestamine.

Ette valmistada: katseklaasid, kummiventiil, piirituslamp, terastraaditükikesed, soolhape (1 : 1) või lahjendatud väävelhape, kaaliumrodaniidilahus (või ammooniumrodaniidilahus), naatriumhüdroksüüdilahus, kloorvesi.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi lahjendatud soolhapet (1 : 1) või väävelhapet ning puistake sellesse terastraaditükikesi (joonis 90, a) ning sulgege katseklaas kiiresti joonisel 90, b kujutatud kummiventiiliga. Viimane võimaldab katseklaasis tekkinud gaasil sellest väljuda, kuid takistab pääsemast katseklaasi õhku.

Reaktsiooni kiirendamiseks võib katseklaasi nõrgalt soojendada, kuid mitte keemiseni.



Joonis 90. Raua redutseerimine katseklaasis.

2. Pärast terase lahustumist pöörake tähelepanu väikesele tumedale jäägile, mis happega ei reageerinud. Mispärast terastraat ei lahustunud tervikuna?

3. Jaotage saadud lahus kolme katseklaasi. Lisage esimesse katseklaasi kaaliumrodaniidilahust (või ammooniumrodaniidilahust). Lahus ei värvu punaseks.

4. Lisage teise katseklaasi naatriumhüdroksüüdilahust. Algul tekib katseklaasis valge sade, mis kiiresti muutub roheliseks, ja edasisel kokkupuutel õhuga — pruuniks. Seletage toimunut.

5. Lisage kolmandasse katseklaasi veidi kloorvett. Loksutage. Pange tähele ja seletage lahuse värvuse muutumist. Lisage samasse katseklaasi mõni tilk kaaliumrodaniidilahust (või ammooniumrodaniidilahust). Mispärast ilmub nüüd iseloomustav punane värvus?

Laboratoorne töö nr. 10. Eksperimentaalsed tööd teemal «Süsinik».

1. Valmistage olemasolevatest ainetest süsinikdioksüüdi, koguge seda ning tõestage, et saadud gaas on süsinikdioksüüd.

2. Kolmes pealkirjata kotikeses on järgmised ehitusmaterjalid: kustutatud lubi, ehituskips ja kriit. Määrake igas kotikeses olev aine.

3. Teile antud katseklaasides on ühes naatriumhüdroksüüdilahus ja teises kaaliumhüdroksüüdilahus. Määrake, missuguses katseklaasis mingi aine on.

4. Seletage, kuidas saab teostada järgmisi muundusi: kaltsiumkarbonaat→ süsinikdioksüüd→ süsihape→ süsinikdioksüüd. Kirjutage vastavate reaktsioonide võrrandid.

5. Teile on antud tehniline kaltsiumkloriid. Puhastage viimane kaltsiumkarbonaadi lisandist.

6. Teile on antud neli etiketita katseklaasi. Ühes katseklaasis on kaltsiumkarbonaat, teises kaaliumkloriid, kolmandas naatriumsulfaat ja neljandas naatriumnitraat. Määrake igas katseklaasis olev aine.

Laboratoorne töö nr. 11. Eksperimentaalsed tööd teemal «Metallid».

1. Asetage katseklaasidesse, milles on seatinaatsetaadilahus, raua-, tsingi- ja vaselaaste. Seletage täheldatud nähtust. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

2. Seletage, kuidas teostaksite järgmist muundust: vasksulfaat → vask. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Teile antud etiketita katseklaasides on kontsentreeritud väävelhape, kontsentreeritud soolhape ja kontsentreeritud lämmastikhape. Määrake vase abil, missuguses katseklaasis on mingi mainitud hapetest.

4. Kahes pealkirjata purgis on naatriumkarbonaat ja naatriumhüdrokarbonaat. Määrake katse abil igas purgis olev sool.

5. Teile on antud kolm etiketita katseklaasi. Ühes on naatriumkarbonaadilahus, teises keedusoolalahus ja kolmandas naatriumsulfaadilahus. Määrake katsete abil igas katseklaasis olev aine.

6. Tõestage katse abil, et teile antud kustutamata lubja proovis on lisandina kaltsiumkarbonaat.

7. Teile on antud kare vesi, mis sisaldab magneesiumhüdrokarbonaati ja kaltsiumsulfaati. Pehmendage seda vett.

8. Valmistage alumiiniumhüdroksüüdi ja tõestage katsete abil selle amfoteersust.

9. Teile antud pealkirjata pakikestes on alumiiniumsulfaat ja naatriumsulfaat. Määrake, missuguses pakises mingi aine on.

10. Lähtudes rauast, valmistage raud(II)hüdroksüüdi. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

11. Lisage katseklaasis olevale rauasoola lahusele lämmastikhapet ja väävelhapet. Tehke kindlaks, kas katseklaasis oli kahe- või kolmevalentse raua sool.

12. Etiketita katseklaasides on järgmised soolad: baariumkloriid, raud(III)kloriid ja alumiiniumkloriid. Määrake katsete abil igas katseklaasis olev sool.

Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud.

Element	Ladinakeelne nimetus	Keemiline märk	Loetakse keemilises valemis	Aatomkaal
Alumiinium	Aluminium	Al	alumiinium	27
Antimon	Stibium	Sb	stiibium	121,8
Arseen	Arsenicum	As	arseen	74,9
Baarium	Barium	Ba	baarium	137,4
Boor	Borum	B	boor	10,8
Broom	Bromum	Br	broom	79,9
Elavhõbe	Hydrargyrum	Hg	hüdrargürum	200,6
Fluor	Fluorum	F	fluor	19,0
Fosfor	Phosphorus	P	pe	31
Hapnik	Oxygenium	O	o	16,0
Hõbe	Argentum	Ag	argentum	107,9
Jood	Jodum	J	jood	126,9
Kaalium	Kalium	K	kaalium	39,1
Kadmium	Cadmium	Cd	kadmium	112,4
Kaltsium	Calcium	Ca	kaltsium	40,1
Kloor	Chlorum	Cl	kloor	35,5
Koobalt	Cobaltum	Co	koobalt	58,9
Kroom	Chromicum	Cr	kroom	52,0
Kuld	Aurum	Au	aurum	197,0
Lämmastik	Nitrogenium	N	en	14,0
Magneesium	Magnesium	Mg	magneesium	24,3
Mangaan	Manganum	Mn	mangaan	54,9
Naatrium	Natrium	Na	naatrium	23
Nikkel	Niccolum	Ni	nikkel	58,7
Plaatina	Platinum	Pt	plaatina	195,2
Raud	Ferrum	Fe	ferrum	55,9
Räni	Silicium	Si	siliitsium	28,1
Seatina	Plumbum	Pb	plumbum	207,2
Seleen	Selenium	Se	seleen	79
Strontsium	Strontium	Sr	strontsium	87,6
Süsinik	Carboneum	C	tse	12,0
Telluur	Tellurium	Te	telluur	127,6
Tina	Stannum	Sn	stannum	118,7
Tsink	Zincum	Zn	tsink	65,4
Uraan	Uranium	U	uraan	238,1
Vask	Cuprum	Cu	kuprum	63,5
Vesinik	Hydrogenium	H	ha	1,008
Vismut	Bismuthum	Bi	vismut	209,0
Väävel	Sulfur	S	es	32,1

Hüdroksüül ja happejääk \ Metall	+1 K	+1 Na	+2 Ba	+2 Ca	+2 Mg	+3 Al	+3 Cr	+2 Fe	+3 Fe	+2 Mn	+2 Zn	+1 Ag	+2 Hg	+2 Cu	+2 Pb
$\overline{OH}^{-1}$	l	l	l	vl	vl	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
$\overline{Cl}^{-1}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	e	l	l	vl
S^{-2}	l	l	l	vl	l	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$\overline{SO_3}^{-2}$	l	l	e	e	e	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$\overline{SO_4}^{-2}$	l	l	e	vl	l	l	l	l	l	l	l	vl	l	l	e
$\overline{PO_4}^{-3}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
$\overline{CO_3}^{-2}$	l	l	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
$\overline{SiO_3}^{-2}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	—	e	e
$\overline{NO_3}^{-1}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l

Arvud tähistavad valentsi. Tabelis täht «l» tähendab lahustuvat, «vl» — raskesti lahustuvat ja «e» — lahustumatut ühendit.

SISUKORD.

I peatükk. **Süsinikurühma keemilised elemendid.**

§ 1. Sissejuhatus 3
§ 2. Süsinik.
1. Süsinik 3
Süsinik looduses 3
Süsiniku allotroopia 4
Adsorptsioon 7
2. Süsiniku keemilised omadused 12
3. Süsinikoksüüd 15
4. Tahke kütuse gaasistamine 16
Generaatorigaas 16
Vesigaas 18
Kivisöe maa-alune gaasistamine 18
5. Süsihappegaas ehk süsinikdioksüüd 20
Süsihappegaas looduses 20
Süsihappegaasi saamine 20
Süsihappegaasi omadused ja kasutamine 20
6. Süsihape ja selle soolad 26
Süsihape 26
Süsihappe soolad 26
Naatriumkarbonaat ehk sooda 28
Naatriumhüdrokarbonaat ehk söögisooda 29
7. Süsiniku ringkäik looduses 30
§ 3. Kütused ja kütmine.
1. Kütuse liigid. Kütused 33
Kütuse liigid 33
Kaevandatavad söed 33
Pruunsüsi 34
Kivisüsi 34
Antratsiit 34
Turvas 35
Põlevkivi 35
Küttepuu 36
Nafta 36
Gaasiline kütus 36
2. Leek ja selle ehitus 37
3. Tahke, vedela ja gaasilise kütuse põletamise viisid 38
§ 4. Räni.
1. Räni 40
Räni looduses 40
Räni saamine 40
Räni omadused 41
2. Ränidioksüüd ehk ränihappe anhüdriid 42
3. Ränihapped ja nende soolad 43

§ 5. Kolloidlahused 46
§ 6. Silikaadid ehitusmaterjalidena.
1. Klaasitööstus 50
2. Tsementitööstus 51
3. Keraamikatööstus 55
§ 7. Süsinikurühma keemiliste elementide iseloomustus 56

II peatükk. **Metallid.**

§ 1. Sissejuhatus 58
§ 2. Metallide üldomadused.
1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus 58
2. Metallide leidumine looduses 61
3. Metallide füüsikalised omadused 61
4. Metallide keemilised omadused 67
Metallide keemiline aktiivsus 67
Metallide ühinemine hapnikuga 69
Metallide ühinemine väävliga 70
Metallide ühinemine halogeenidega 70
Metallide reageerimine veega ning lahjendatud hapetega . . . 71
Metallide reageerimine kontsentreeritud hapetega 72
Metallide reageerimine sooladega 75
§ 3. Sulamid.
1. Sulamite liigid 75
Homogeensed sulamid 76
Heterogeensed sulamid 76
2. Sulamite omadused 76
3. Tähtsamad sulamid 77

III peatükk. **Keemiliste elementide perioodilise süsteemi I rühma metallid.**

§ 1. Sissejuhatus 79
§ 2. Leelismetallid.
1. Leelismetallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus 79
2. Leelismetallide ja nende ühendite üldine iseloomustus 82
3. Leelismetallide saamine 87
4. Leeliste tootmine elektrolüüsimise abil 89
5. Leelismetallide tähtsamad soolad ja nende kasutamine . . . 93

IV peatükk. **Keemiliste elementide perioodilise süsteemi II rühma metallid.**

§ 1. Sissejuhatus 96
§ 2. Berülliumi allrühm.
1. Berülliumi allrühma keemiliste elementide asetus perioodilises süsteemis ja nende aatomite ehitus 96
2. Berülliumi allrühma keemiliste elementide ja nende ühendite üldine iseloomustus 97
§ 3. Kaltsium.
1. Kaltsiumi asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja kaltsiumi-aatomi ehitus 101
2. Kaltsiumi omadused 102
Kaltsiumi füüsikalised ja keemilised omadused 102
Kaltsiumi reageerimine hapnikuga ning teiste mittemetallidega . 102
Kaltsiumi reageerimine liitainetega 102

3. Metallilise kaltsiumi saamine ja kasutamine 103
4. Kaltsiumoksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd.
Kaltsiumoksüüd 104
Kaltsiumhüdroksüüd 105
5. Kaltsium looduses 106
Kaltsiumkarbonaat 106
Kaltsiumsulfaat ehk kips 107
Kaltsiumfluoriid 107
§ 4. Lubja tootmine 108
§ 5. Vee karedus ja selle kõrvaldamine 109

V peatükk. **Keemiliste elementide perioodilise süsteemi III rühma metallid.**

§ 1. Sissejuhatus 113
§ 2. Alumiinium.
1. Alumiiniumi asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja alumiiniumi-aatomi ehitus 113
2. Alumiiniumi omadused 114
Alumiiniumi füüsikalised omadused 114
Alumiiniumi keemilised omadused 114
Alumiiniumi reageerimine hapnikuga 114
Alumiiniumi reageerimine väävliga ning halogeenidega . . 115
Alumiiniumi reageerimine veega 115
Alumiiniumi reageerimine hapetega ning leelistega 116
Alumiiniumi reageerimine metallide oksüüdidega 116
3. Alumiiniumiühendid 118
Alumiiniumoksüüd 118
Alumiiniumhüdroksüüd 118
4. Alumiiniumi kasutamine 121
5. Alumiinium looduses 122
Alumosilikaadid 122
6. Alumiiniumi saamine 124

VI peatükk. **Keemiliste elementide perioodilise süsteemi VIII rühma metallid.**

§ 1. Sissejuhatus 127
§ 2. Raud.
1. Raua asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis ja rauaaatomi ehitus 128
2. Raua omadused 129
Raua füüsikalised omadused 129
Raua keemilised omadused 129
Raua reageerimine hapnikuga 129
Raua reageerimine klooriga 130
Raua reageerimine väävliga 130
Raua reageerimine veega 130
Raua reageerimine hapetega 130
Raua reageerimine sooladega 131
3. Rauaühendid 132
Raua oksüüdid.
Raud(II)oksüüd 132
Raud(III)oksüüd 132
Raud(II)raud(III)oksüüd 133
Raua hüdroksüüdid.
Raud(II)hüdroksüüd 133
Raud(III)hüdroksüüd 133
Raua soolad 134

4. Rauasulamid 135
5. Raud looduses 137
6. Malmi saamine 138
Kõrgahju ehitus 138
Kõrgahju toorained 138
Kõrgahju protsess 139
Kõrgahjutööstuse saadused 142
7. Malmi töötlemine teraseks 142
Bessemermenetlus 143
Toomasmenetlus 145
Martäänmenetlus 146
Terase tootmine elektriahjudes 148
8. Mustmetallurgia tähtsus rahvamajanduses 149
§ 3. Metallide korrosioon ja võitlus selle vastu.
1. Korrosiooni mõiste 151
2. Keemiline korrosioon 151
3. Elektrokeemiline korrosioon 152
4. Metallide kaitsmine korrosiooni eest 155

Laboratoorsed tööd.

Laboratoorne töö nr. 1. Tutvumine puusõe omadustega 157
Töö nr. 1. Puusõe adsorbeerivad omadused 157
Töö nr. 2. Süsiniku redutseerivad omadused 158
Laboratoorne töö nr. 2. Süsinikdioksüüdi saamine ja omadused . . . 158
Laboratoorne töö nr. 3. Süsihappe soolade omadused 159
Laboratoorne töö nr. 4. Räniühendite omadused 160
Laboratoorne töö nr. 5. Metallide keemilised omadused 161
Töö nr. 1. Vase väljatõrjumine rauaga 161
Töö nr. 2. Seatina väljatõrjumine tsingiga 162
Töö nr. 3. Hõbeda väljatõrjumine elavhõbedaga 162
Töö nr. 4. Gaasilise vesiniku hapetest väljatõrjumine metallidega . 162
Laboratoorne töö nr. 6. Leelismetallide ühendite omadused 163
Töö nr. 1. Naatriumhüdrokarbonaadi ja naatriumkarbonaadi omadused 163
Töö nr. 2. Naatriumkarbonaadi tõestamine 164
Laboratoorne töö nr. 7. Leelismuldmetallide ühendite omadused . . . 164
Töö nr. 1. Kaltsiumoksüüdi saamine 164
Töö nr. 2. Kaltsiumhüdroksüüdi saamine 164
Töö nr. 3. Kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumhüdrokarbonaadi saamine ja omadused 165
Töö nr. 4. Kipsi valamine 165
Laboratoorne töö nr. 8. Alumiiniumi ja selle ühendite omadused . . . 165
Töö nr. 1. Alumiiniumoksüüdi kihi kaitsev toime 165
Töö nr. 2. Alumiiniumi amfoteersus 166
Laboratoorne töö nr. 9. Raua ja selle ühendite omadused 166
Töö nr. 1. Terase lõõmutamine ja karastamine 166
Töö nr. 2. Raud(III)hüdroksüüdi saamine ja selle omadused . . 167
Töö nr. 3. Kolmevalentse raua tõestamine 167
Töö nr. 4. Kahe- ja kolmevalentse raua tõestamine 167
Laboratoorne töö nr. 10. Eksperimentaalsed tööd teemal «Süsinik» . . 168
Laboratoorne töö nr. 11. Eksperimentaalsed tööd teemal «Metallid» . . 169
Lisa 1. Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud 171
Lisa 2. Soolade ja aluste lahustuvus vees (temperatuuril 18°) . . . 172

Принкман, Карл Янович

Химия для X класса

На эстонском языке

Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе 10.

*

Toimetaja J. Jakk

Tehniline toimetaja L. Uuspõld

Korrektorid L. Golberg ja E. Kask

Ladumisele antud 12. IV 1957. Trükkimisele antud 20. VI 1957. Paber 60×92, 1/16. Trükipoognaid 11. Arvutuspoognaid 11,49. Trükiarv 5000. MB-04822. Tellimise nr. 1012. Trükikoda „Pioneer", Tartu, Kastani 38.

Hind rbl. 2.25

6—6

Rbl. 2.25

A-200

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00378704 3