A. KULMAN

ÜLDINE JA ANORGAANILINE KEEMIA

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS

Lgs

9/ 40944

16.11.

A-21303 III

Professor A. G. KULMAN

ÜLDINE JA ANORGAANILINE KEEMIA

TEINE, ÜMBERTÖÖTATUD TRÜKK

5

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1956

Originaali tiitel:

Профессор А. Г. Кульман
ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Пятое переработанное издание
Государственное издательство сельскохозяйственной литературы
Москва — 1952

Tõlkinud A. Mutt ja J. Jakk

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
40944

AUTORILT

Õpik „Üldine ja anorgaaniline keemia" on määratud põllumajanduslike tehnikumide õpilastele ja kirjutatud vastavalt NSV Liidu Kõrgema Hariduse Ministeeriumi poolt kinnitatud õppekavadele.

Õpiku käesolev väljaanne on tunduvalt ümber töötatud, kusjuures aluseks oli autori püüd näidata materialistlike vaadete ajaloolist arenemist keemias. Lähtudes ainuõigest marksistlik-leninlikust dialektilisest meetodist, seadis autor endale ülesandeks järk-järgult selgitada keemia põhimõtteid ja keemias uuritavaid põhilisi protsesse.

Seoses sellega on käesolevas väljaandes valgustatud eesrindliku nõukogude teaduse, samuti ka vene ja nõukogude teadlaste progressiivset osa keemia arenemises. Raamatus antakse teadmisi tuumaprotsessidest; tunduvalt on ümber töötatud peatükid, mis käsitlevad kolloidkeemiat ja metallide korrosiooni. D. I. Mendelejevi perioodilisuse seadust ja perioodilist süsteemi käsitletakse varem kui eelnevates väljaannetes. Keemia õpetamise kogemused kinnitavad materjali niisuguse paigutuse otstarbekust.

Õpikule on lisatud tähtsamate keemiliste ühendite nimetuste tabel. Pedagoogilise praktika, samuti ka keemia-alase tootmistöö vajadused põhjustavad selle tabeli avaldamist.

Autor tänab kõiki isikuid, kes abistasid teda käesoleva raamatu parandamisel.

I peatükk

KEEMIA PÕHIMÕISTED JA -SEADUSED

§ 1. Keemia aine. Maailm on oma olemuselt materiaalne. See tähendab, et kõik meie poolt looduses täheldatavad nähtused on liikuva mateeria mitmesugused vormid. Mateeria liikumise all tuleb mõista mitte ainult selle mehaanilist ümberpaigutumist ruumis, vaid igasugust mateeria muutumist üldse. Mateeria liikumine võib olla mehaaniline (keha ümberpaigutumine ruumis), füüsikaline (molekulaarne liikumine soojuse näol, valgus, elekter jne.), keemiline (aatomite ühinemine ja lahutumine) või orgaaniline (elu, elav rakk, organism). Mateeria on kõikide looduses toimuvate protsesside ainukeseks allikaks ja lõplikuks põhjuseks: kõik koosneb mateeriast ja on tema poolt tekitatud. Liikumine aga on mateeria lahutamatu omadus, mis sisaldub temas eneses. Seepärast ei ole mateeria mõeldav ilma liikumiseta, nagu ei ole liikumine võimalik ilma mateeriata. Mateeria ja liikumine on igavesed. See tähendab seda, et maailm pole kunagi ega kellegi poolt loodud ja ta ei kao ka kunagi.

Mõiste „mateeria" hõlmab kõiki aineid — tahkeid, vedelaid ja gaasilisi; kergeid ja raskeid; aineid, mis moodustavad maakera, planeedid, Päikese ja tähed; aineid, millest koosnevad inimesed, loomad ja taimed, jne. Seega on „mateeria" üldine mõiste. Igapäevases elus on meil tegemist mateeria konkreetsete vormidega või liikidega, nagu näiteks vasega, tsingiga, rauaga, klaasiga jne. Iga üksikut mateeria liiki nimetatakse *aineks*.

Meid ümbritseva maailma üksikuid materiaalseid esemeid nimetatakse *kehadeks*. Igal kehal on kindel kaal, kuju, mõõtmed, värvus jne. Peale selle on võimalik eristada ainet, millest keha koosneb. Ühest ja samast ainest võivad koosneda mitmesugused kehad. Rauast saab näiteks valmistada naela, mutrit, võtit, katuseplekki jne. Teiselt poolt saab samanimelisi kehasid valmistada mitmesugustest ainetest. Sõrmust saab näiteks valmistada rauast, vasest, hõbedast, kullast jne.

Iga ainet me tunneme teda iseloomustavate omaduste kogumi järgi. Näiteks küsimusele, mis on raud, võib vastata: „Raud on helehall, läikiv, venitatav ja sepistatav metall; magnet tõmbab

teda külge." Võib nimetada raua erikaalu (7,9), sulamistemperatuuri (1535° C), keemistemperatuuri (3000° C), erisoojust (0,11 cal) ja rida teisi omadusi. Need omadused on raual olemas sõltumatult sellest, missuguse keha kujul ta esineb: naela, mutri, traadi või mõne muu kehana. Aineid eristatakse niisiis nende omaduste — värvuse, lõhna, erikaalu, suurema või väiksema sulavuse, kõvaduse jms. — järgi.

Looduses ei ole midagi muutumatut: loomad ja inimene arenevad, vananevad, surevad; nende laibad lagunevad; kivimid porsuvad; alaliselt toimuvad metallide korrodeerumise, vee aurumise, mädanemise jne. protsessid. Mateeria liigub igaveses ringkäigus.

Kõiki maailmas toimuvaid muutusi, olgu see mehaaniline liikumine või keerukamad ja sügavamad muutused, nimetatakse nähtusteks.

On olemas rida nähtusi, millede puhul asjasse pühendamatule inimesele võib näida, et üks või mitu ainet kaovad, nende asemele aga tekivad teised, uute omadustega ained. Näiteks raual, nagu eespool märgitud, on teatav kindel läige, ta on sepistatav, magnet tõmbab teda külge jne. Kui raud roostetab, siis tekib punakaspruun pulber, millel ei ole läiget, mis ei ole sepistatav ja mida magnet külge ei tõmba. Analoogiline nähtus esineb puidu põletamisel: pärast põlemist jääb järele kuhjake tuhka, mis omadustelt järsult erineb lähteainena võetud puidust.

Tegelikult aga mistahes aine, olles materiaalne, ei kao kunagi ega saa ka uuesti tekkida. Antud juhul, mateeria üleminekul ühest liikumise vormist teise — keemilisse —, muutusid ühed ained teisteks, mateeria hulk aga jäi seejuures muutumatuks.

Niisuguseid nähtusi nimetatakse keemilisteks nähtusteks. Keemilised nähtused on väga levinud. Keemilised protsessid toimuvad pidevalt Päikesel, tähtedel, maa sügavuses, õhus, vees, organismides jne.

Igapäevases elus, tööstuses, põllumajanduses ja mujal puutub inimene igal sammul kokku keemiliste nähtustega.

Rida muutusi taimede ja loomade organismis on biokeemilised protsessid. Nii tekivad taimedes nende elutegevuse tulemusena õhus sisalduvast süsihappegaasist, veest ja mulla mineraalsooladest süsivesikud, valgud ja rasvad. Loomade maos toimuvad toiduga mitmesuguste mõjustuste tõttu sügavad keemilised muutused, mille tulemusena ta assimileeritakse organismi poolt.

Käesoleva ajani on läbi uuritud umbes 500 000 mitmesugust ainet. Teadus avastab pidevalt ikka uusi ja uusi aineid ja loob neid laboratooriumides. Võimalike ainete arvul ei ole piiri, see on lõpmatu: „... maailm ei koosne valmis esemetest, vaid kujutab endast protsesside kompleksi, milles muutumatuna näivad esemed ... muutuvad pidevalt: kord tekivad, kord hävivad..." (К. Маркс и Ф. Энгельс, Сочинения, т. XIV, стр. 664.)

Keemilised muutused, nagu eespool märgitud, iseloomustavad mateeria liikumise erilist vormi. Niisiis, keemia on teadus, mis käsitleb üht mateeria liikumise vormidest; selle liikumise vormi iseloomustavaks tunnuseks on aine muutumine.

Keemia kui teaduse põhiülesandeks on tundma õppida liikumise keemilist vormi, selle liikumise seadusi, omandada keemilise protsessi juhtimise oskust.

On olemas rida nähtusi, mille puhul muutub ainult keha kuju, kuna aine, millest see keha koosneb, jääb muutumatuks. Tükist kullast näiteks on võimalik valmistada münti, sõrmust, traati, väga õhukest plekki jne. Seejuures saadakse erinevad kehad, kuid kõik nad koosnevad ühest ja samast ainest — kullast. Nähtusi, millede toimumisel muutub ainult keha kuju, aine aga jääb muutumatuks, nimetatakse füüsikalisteks nähtusteks. Teravat piiri ei ole füüsikaliste ja keemiliste nähtuste vahele võimalik tõmmata. Üldiselt võib öelda, et füüsika uurib mateeria ehituse ja liikumise elementaarseid vorme. Kui näiteks vett soojendada 100 kraadini, siis hakkab ta keema ja muutub auruks. Aurustumine on füüsikaline nähtus. Nagu näitavad vastavad uurimised, ei toimu veega kui ainega seejuures keemilisi muutusi: veeaur ja vedel vesi on üks ja sama aine, kuigi eri olekus. Jätkub soojendamise katkestamisest ja lähtetemperatuuri juurde tagasi minekust, et aur muutuks uuesti veeks. Analoogiliselt sellele kuuluvad füüsikaliste nähtuste hulka ka jää ja metallide sulamine jne.

Keemiliste protsessidega kaasneb alati rida füüsikalisi nähtusi. Magneesiumi põlemisel näiteks eraldub palju valgust, puidu ja söe põlemisel palju soojust. Mõnikord (näiteks galvaani elementides) tekib keemiliste protsesside tulemusena elektrienergia jne. Niisuguste nähtuste uurimine on samuti keemia ülesandeks.

Niisiis,

keemia uurib: 1) aine omadusi ja koostist, 2) ühtede ainete muutumist teisteks, 3) nähtusi, mis kaasnevad nende muutustega.

§ 2. Keemia ja keemiatööstus. Inimene kasutab ja kohandab loodust vastavalt oma vajadustele. Maapõuest toodab ta maake, millest valmistab metalle. Viimastel on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Inimene kasutab kivisöe, nafta, turba, pae, liiva ja savi looduslikke lademeid. Kivisütt, turvast ja naftat kasutab ta kütusena ja töötleb neid keemiliselt, saades rahvamajandusele tähtsaid produkte: värvaineid, ravimeid, lõhkeaineid, taimekaitsevahendeid jne. Mulda ja õhku kasutab inimene toiduks tarvitatavate ja tehniliste taimekultuuride kasvatamiseks (teravili, aedvili, puuvili, puuvill, lina), mida ta vastava töötlemisega muudab toiduaineteks, riideks jne.

Tehased ja ettevõtted, kus toimub mitmesuguse loodusliku toormaterjali keemiline töötlemine, moodustavad keemiatööstuse.

Keemiatööstus on käesoleval ajal teinud määratuid edusamme. Ta kasutab toorainetena niisuguseid materjale, nagu vesi ja õhk, valmistades neist väetisaineid ja paljusid teisi rahvamajandusele väärtuslikke saadusi.

Kaasaegne keemiatööstus töötleb eduga mitte ainult looduslikke tooraineid. Tema käsutuses on meetodid, mis võimaldavad kunstlikult valmistada seda, mida varem osati võtta valmiskujul ainult looduselt. Siia kuuluvad rahvamajandusele nii tähtsad saadused, nagu sünteetiline kautšuk, tehiskiud, mitmesugused värvained, sünteetiline nafta, sünteetilised lõhnaained ja rida teisi. Nüüd valmistatakse neid aineid suurtes hulkades tööstuslikul teel. Sel viisil on keemiatööstus loonud nende ainete tootmiseks kindla aluse, mida ei mõjusta stiihilised loodusjõud. Veel enam, käesoleval ajal toodab keemiatööstus rida kasulikke materjale, mida ei ole looduses olemas (plastmassid, ravimid ja teised ained).

Keemia ajalugu näitab, et tema edusammud on tingitud tootmise vajadustest. Kuid arenedes tööstuslikul alusel, avaldab keemiateadus omalt poolt määratut mõju keemiatööstuse ja põllumajanduse arengule.

Keemial ja keemiatööstusel on rahvamajanduses määratu suur tähtsus. Masinate, traktorite, autode valmistamiseks on tarvis metalli. Metalli toodetakse maakidest keemiliste meetodite abil. Et põllud annaksid suurt saaki, on tarvis väetisaineid, mida valmistatakse keemiatehastes. Viljasaagi ja karjakasvatussaaduste töötlemiseks on tarvis tehaseid, mis töötavad keemiliste meetoditega. Taimekaitseks on samuti vajalikud keemilised vahendid, mitmesugused mürgid, mida valmistatakse keemiatehastes.

Partei ja valitsus on alati pidanud tähtsaks keemiatööstuse arendamist meie maal. Juba NSV Liidu Rahvakomissaride Nõukogu dekreedis 28. aprillist 1928. a. on märgitud: „Kaasaegne keemia, mis kujundab ümber tööstusliku tootmise alused, avastab uusi odava tooraine allikaid ja liike, loob suurimaid materiaalseid väärtusi kõige lihtsamatest ja levinumatest elementidest ning on põllumajanduse sotsialistliku ümberkujundamise vahetuks relvaks, asub õigusega esiplaanile rahvamajanduse industrialiseerimise otsustavaima tegurina."

NSV Liidu keemiatööstus areneb kiire tempoga. Reas tööstusharudes on NSV Liit jõudnud esikohale maailmas. Revolutsioonieelsel Venemaal oli keemiatööstus oma mastaabilt väike. NSV Liidus on loodud terve rida keemiatööstuse harusid, mida revolutsioonieelsel Venemaal üldse ei olnud. Eriti suured ülesanded on nõukogude keemiatööstuse ette seatud Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei XX kongressi direktiividega NSV Liidu rahvamajanduse arendamise kuuenda viie aasta plaani kohta.

§ 3. Vene teadlaste osa keemia arengus. Vene teadusel on oma kuulsusrikas ajalugu. Arenedes iseseisvalt vastastikuses seoses teiste rahvaste teadusega, on ta andnud maailmale palju silmapaistvaid teadlasi, kelle tööd mõjusid soodsalt maailma



M. V. Lomonossov.



D. I. Mendelejev.

teaduse ja tehnika arenemisele ja läksid väärtuslike panustena inimkultuuri varaaita.

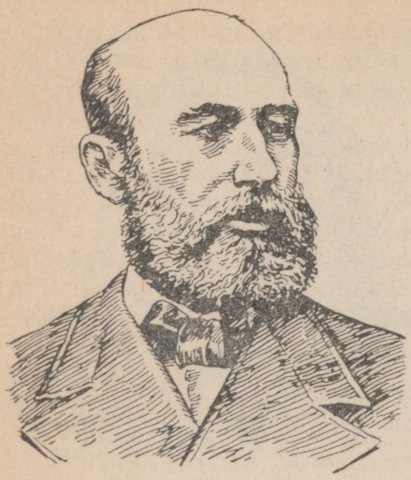
XVIII sajandil elas M. V. Lomonossov (1711—1765). Holmogorõ talupoja poeg Lomonossov oli paljudes teadusharudes mitmekülgseks geeniuseks, kellega võrdset ei olnud ei tema eelkäijate ega ka kaasaegsete hulgas. Lomonossov on atomistlik-molekulaarse teooria rajaja; ta avastas esimesena ja formuleeris õigesti mateeria ja energia jäävuse seadused; talle kuulub uue keemiaharu — füüsikalise keemia — loomise au. Lomonossov selgitas palju füüsikalisi ja keemilisi nähtusi, muu hulgas ka põlemise ja metallide roostetamise protsessid. Suure patrioodina tegi Lomonossov palju ära kodumaa teaduse ja tööstuse arendamiseks. On teada tema suured teened värviliste klaaside valmistamise alal. Ta kirjutas ka esimese venekeelse metallurgia-alase raamatu.

Lomonossovit tuntakse mitte ainult kui geniaalset keemikut. Ta tegi ära määratu töö ka füüsika alal. Teda loetakse täie õigusega soojuse kineetilise teooria ja gaaside kineetilise teooria rajajaks. Peale selle uuris ta elektrinähtusi ning avaldas mahukaid töid meteoroloogia, astronoomia ja ajaloo alalt.

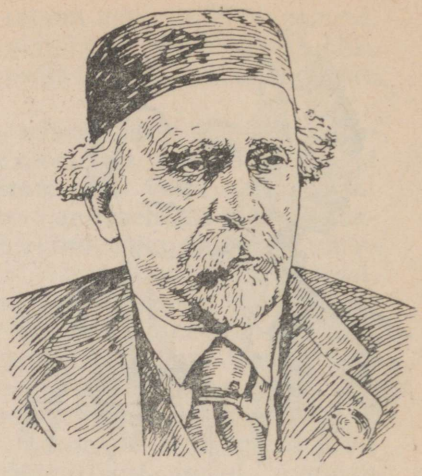
Väljapaistev nõukogude füüsik S. I. Vavilov kirjutas: „Kui Nõukogude Liidus valitsuse ja partei üleskutsel hakkasid tormiliselt arenema meie kaasaegne teadus ja tehnika, siis oli see Lomonossovi poolt külvatud seemnete idanemine."

M. V. Lomonossovi enese sõnad: „Kaugele sirutab keemia oma käed inimese ellu" on tänapäeval täide läinud.

Maailma teadlaste eredas plejaadis hiilgab teise geniaalse vene keemiku — D. I. Mendelejevi (1834—1907) — nimi. Mendelejev andis inimkonnale perioodilisuse seaduse, mis sai keemia tea-



A. M. Butlerov.



N. D. Zelinski.

dusliku uurimise võimsaks vahendiks. See on silmapaistev teoreetiline üldistus. Käesoleval ajal ei leidu maailmas ühtegi õppeasutust, kus ei asuks aukohal Mendelejevi elementide tabel. D. I. Mendelejev on ka klassikalise käsiraamatu „Keemia alused" autor. Selles raamatus annab ta ülevaate tolleaegse keemiateaduse mahust ning peale selle väljendab loovalt oma keemia-alaseid mõtteid ja lootusi. D. I. Mendelejev töötas palju ka tööstuses. „Teadus ja tööstus — need on minu unistused," kirjutas ta. Mendelejev väljendas esimesena maapõuest toodetava kütuse maa-aluse gasifitseerimise idee. Seda ideed toetas V. I. Lenin. Mendelejevi ettepanek teostus alles NSV Liidus kui kultuuriliselt ja tehniliselt eesrindlikul maal.

Mendelejevi rikkalik teaduslik pärand kujutab enesest suurt väärtust. Tema tööd on uurijatele käesoleva ajani loomingulise teadusliku töö ammendamatuks allikaks.

Maailmakuulus on vene teadlane A. M. Butlerov (1828—1886). Tema peamised tööd kuuluvad orgaanilise keemia valdkonda. Butlerov kuulub samuti nagu Mendelejevgi nende teadlaste-novaatorite hulka, kes rajavad teaduses täiesti uusi teid ega taha olla vanade traditsioonide orjadeks. Butlerov rajas orgaaniliste ühendite ehituse teooria, mis on tänapäeva orgaanilise keemia aluseks. Butlerovi struktuuriteooria oli atomistlik-molekulaarse teooria võidulepääsu tähtsaks lüliks. Butlerov töötas välja ka rea sünteese, mis on aluseks praeguste keemiatööstuse harude arengule.

Laialdaselt tuntakse käesoleval ajal silmapaistva nõukogude teadlase N. D. Zelinski nime. Zelinski rikastas teadust paljude töödega katalüüsi, naftakeemia ja valkude keemia alalt.

Orgaanilise keemia tähtsad teoreetilised alused on samuti välja töötatud vene keemikute poolt. Nendest keemikutest võime nimetada N. N. Zininit, V. V. Markovnikovi, M. I. Konovalovit, M. G. Kutšerovi jt.

Vene teadlased S. V. Lebedev, A. J. Favorski panid aluse sünteetilise kautšuki tootmisele NSV Liidus, M. V. Lomonossov, I. G. Borštšov, N. N. Beketov ja A. V. Dumanski rajasid kodumaise teaduse kolloididest.

Ei ole niisugust keemia haru, kus poleks etendanud silmapaistvat osa vene ja nõukogude teadlased.

Revolutsioonieelsetel aastatel arenes vene teadus raskemates oludes kui teadus välismaadel. Teadlased ei leidnud tsaarivalitsuselt ei moraalset ega materiaalset toetust. Tänu vene teadlaste sügavale patriotismile ja erakordsele püsivusele aga saavutas vene teadus juba tol ajal maailmas aukoha.

Täiesti teistsugust suhtumist teadusesse ja teadlastesse näeme praegu. Nõukogude valitsus ja kommunistlik partei loovad teaduse arenemiseks kõik eeldused. Teadus ja kultuur on meie maal saavutanud seninägematu õitsengu.

§ 4. Keemia põhimeetodid. Keemia arenemise varasel astmel suutis inimene ühtesid või teisi nähtusi ainult vaadelda, registreerida ja kirjeldada. Kui oli kogunenud küllaldane hulk kirjeldavat materjali, tekkis vajadus üksikuid nähtusi klassifitseerida, ühendada neid rühmadeks ning määrata kindlaks rühmadevaheline seos. Teaduse järgmiseks arenemisastmeks olid katsed seletada fakte ning avastada ühe või teise nähtuse sisemisi põhjusi.

Kui katselisi andmeid on veel vähe selleks, et saaks veendunult ütelda, milles seisab uuritava nähtuse tõeline põhjus, siis antakse sellele nähtusele teatud oletav seletus. Niisugust teaduslikku oletust, mis püüab seletada antud nähtuse põhjusi, nimetatakse h ü p o t e e s i k s (kreekakeelsest sõnast *hüpotesis* — oletus). Hüpotees peab aga mitte ainult seletama fakte, mille alusel ta esitati. Ta peab ka õigustama rida järeldusi, mis temast võivad tuleneda. Järelduste kontrollimiseks teostavad teadlased katseid (eksperimente), mis peavad kas õigustama hüpoteesi või ta ümber lükkama. Katse on seega keemia-alaste uurimiste lahutamatuks osaks. Seepärast loetakse keemiat eksperimentaalseks teaduseks.

Kui katsete tulemused kinnitavad hüpoteesi, siis muutub hüpotees teaduslikuks t e o o r i a k s. Läbitöötatud ja vastuvõetud teooria on keemikule juhtnööriks edasisel uurimisel. Niisiis, *vaatlus, hüpotees, eksperiment* ja praktikas kontrollitud *teooria* on nendeks põhilisteks vahenditeks, mida kasutab keemia tema ees seisvate ülesannete lahendamisel.

§ 5. Mehaaniline segu ja keemiline ühend. Raua ja väävli pulbrite vabalt võetud koguste hoolikal segamisel on võimalik valmistada välimuselt täiesti ühtlast pulbrit. Seejuures aga ei toimu võetud ainetega mingisuguseid keemilisi muutusi. Seda saab tõestada, lahutades segu lihtsate meetodite abil koostisosadeks.

Lahutamiseks piisab näiteks sellest, kui lisada segule vett ja loksutada: väävel kerkib seejuures vee peale* ja raud vajub põhja. Samuti saab segu lahutada magneti abil, väävli lahustamisel mingis vedelikus (näiteks väävelsüsinikus) jne. Segu valmistamisel nii väävel kui ka raud ei kaotanud oma omadusi. See on kahe aine mehaaniline segu.

Kui aga pulbrit, mis saadakse 4 kaaluosa väävli ja 7 kaaluosa rauapulbri mehaanilisel segamisel, kuumutada, siis toimub keemiline reaktsioon, mille puhul eraldub tunduvalt soojust, nii et mass muutub tuliseks. Katse tulemusena väävel ja raud ühinevad keemiliselt, kusjuures tekib uus aine — väävelraud.

Seda, et see aine on tõepoolest uus, näitavad järgmised andmed:

1) reaktsiooni saadust ei tõmba magnet külge — järelikult ei ole temas enam metallilist rauda;

2) peenestatud aine segamisel veega ei toimu väävli ja raua eraldumist;

3) saadud aine töötlemisel lahjendatud soolhappega eraldub eriline ebameeldivalt lõhnav gaas (väävelvesinik), mida ei teki soolhappe toimel rauasse ja väävlisse eraldi.

Teostatud katse tulemusena lõpetasid võetud raud ja väävel niisiis eksisteerimise kahe iseseisva ainena ning andsid koos uue aine — väävelraua. Niisugust keemilist reaktsiooni nimetatakse ühinemisreaktsiooniks.

Seda reaktsiooni on võimalik väljendada järgmise skeemiga:

väävel + raud → väävelraud.

Siin on väävel ja raud reaktsiooni lähteaineteks, väävelraud aga reaktsiooni saaduseks.

Saab valmistada väävli ja magneesiumi, tsingi ja väävli jne. keemilisi ühendeid. Kõik saadud ühendid erinevad oma omadustelt võetud lähteainetest.

Kirjeldatud katse alusel on võimalik välja selgitada põhilised erinevused mehaanilise segu ja keemilise ühendi vahel.

1) Mehaanilise segu valmistamiseks võib tema koostisosi (näiteks väävli ja raua pulbreid) võtta mistahes kaalulises vahekorras. Et keemilisel reaktsioonil ei jääks ühtegi võetud ainet üle, tuleb lähteaineid võtta kindlas kaalulises vahekorras.

2) Segu moodustavate ainete omadused säilivad. See on võimalik selle tõttu, et koostisosad on segus keemiliselt muutumatul kujul. Keemilise reaktsiooni puhul aga lähteainete omadused muutuvad järsult, sest tekib uus, uute omadustega aine.

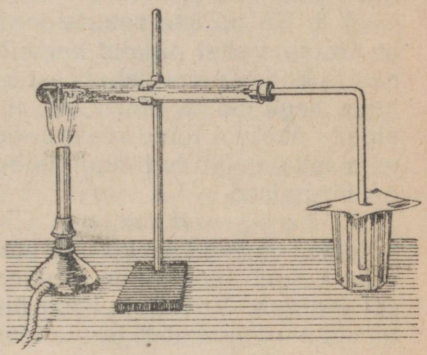
3) Segu koostisosasid on võimalik üksteisest kergesti eraldada lihtsate mehaaniliste võtete abil (näiteks vees loksutamise ja sel-

* Väävli erikaal on umbes 2. Peenike väävlipulber kerkib aga osaliselt vee peale selle tõttu, et vesi märgab teda halvasti (vt. ptk. XX, § 9, „Flotatsioon").

lele järgneva seista laskmise teel). Keemilise ühendi koostisosi niisuguste meetoditega üksteisest eraldada ei saa.

4) Ainete mehaanilisel segamisel ei toimu tavaliselt mingisugust soojuse eraldumist või neeldumist. Keemilise reaktsiooni puhul aga esineb alati kas soojuse eraldumine või neeldumine. Väävli ja raua ühinemisel eralduv soojus näiteks põhjustab tekkinud väävelraua kuumenemise.

§ 6. Lagunemisreaktsioon. Toimuvad ka niisugused keemilised reaktsioonid, mille puhul ühest lähteainest tekib kaks või rohkem saadust. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse *lagunemisreaktsioonideks*. Sellise reaktsiooni näitena võib tuua aluselise vaskkarbonaadi lagunemise.



Joon. 1. Aluselise vaskkarbonaadi lagundamine.

Aluseline vaskkarbonaat on roheline pulber. Kui teda katseklaasis kuumutada (joon. 1), siis laguneb ta kolmeks aineks: katseklaasi põhja jääb must vaskoksüüd, korgi juurde koguneb vesi ja klaasi, kuhu on viidud gaasi ärajuhtimise toru, — süsihappegaas.

Seda gaasi on kerge kindlaks teha järgmiste tundemärkide järgi: a) põlev pird kustub temas; b) ta sogastab lubjavee*. Vaskkarbonaadi lagunemist võib kujutada järgmise skeemiga:

aluseline vaskkarbonaat → vaskoksüüd + vesi + süsihappegaas.

Siin on aluseline vaskkarbonaat lähteaineks, reaktsiooni saadusteks aga on vaskoksüüd, vesi ja süsihappegaas.

Analoogiliselt on võimalik lagundada ka punast elavhõbeoksüüdi. See aine laguneb kuumutamisel metalliliseks elavhõbedaks ja hapnikuks. Hapnikku on kerge kindlaks teha: hõõguv pird lööb hapnikus heledalt põlema.

Punase elavhõbeoksüüdi lagunemist võib kujutada järgmise skeemiga:

punane elavhõbeoksüüd → elavhõbe + hapnik.

§ 7. Asendusreaktsioon. Kui vasevitriolilahusesse visata raualaaste ja lahust loksutada, siis raualaastud kattuvad vasega ja lahuse sinine värvus kaob. Kui lahus filtreerida ja kuivaks aurutada, siis jäävad järele rohelised rauavitrioli kristallid. Niisiis on antud reaktsiooni lähteaineteks vasevitriol ja raud, reaktsiooni

* Lubjavee valmistamiseks võetakse tavalist kustutatud lupja, loksutatakse veega ja lastakse seista.

saadusteks aga vask ja rauavitriol. Seda reaktsiooni saab kujutada järgmise skeemiga:

vasevitriol + raud → rauavitriol + vask.

Vase kohale vasevitriolis asub siin raud. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse asendusreaktsioonideks.

Ühinemis-, lagunemis- ja asendusreaktsioonid on keemiliste reaktsioonide põhitüüpideks. Valdav enamik looduses ja tehnikas toimuvaid keemilisi protsesse on siiski mitmetüübiliste reaktsioonide keerukad kombinatsioonid.

§ 8. Keemiliste reaktsioonide tekkimise tingimused. Selleks, et ainete vahel algaks keemiline reaktsioon, ei piisa tavaliselt nende lihtsast omavahelisest kokkupuutumisest. Süsi näiteks võib kaua aega seista õhu käes, ilma et ta keemiliselt muutuks. Et algaks üks või teine reaktsioon, tuleb luua selle reaktsiooni kulgemiseks vajalikud tingimused. Tähtsamad nendest tingimustest on järgmised.

1) Soojendamine. Selleks, et süsi või puit hakkaks põlema, on neid tarvis soojendada teatud temperatuurini. Pärast seda kulgeb reaktsioon iseenesest selle soojuse arvel, mis põlemisel eraldub. Väävli ja raua ühinemisreaktsiooni puhul on samuti tarvis soojendamist. Soojendamine on paljude keemiliste reaktsioonide tekkimise ja toimumise tähtsaks tingimuseks.

2) Elektrivoolu toime põhjustab palju keemilisi reaktsioone. Nii toimub elektrivoolu hapustatud veest läbilaskmisel vesiniku ja hapniku eraldumine; elektrivoolu läbilaskmisel sulatatud naatriumkloriidist (keedusoolast) toimub selle aine lagunemine metalliliseks naatriumiks ja gaasiliseks klooriks jne.

3) Valguse toime. Paljud keemilised reaktsioonid toimuvad valguse mõjul. Näiteks toimub taimede organismides (peamiselt lehtedes) terve reaktsioonide kompleks ainult päikesevalguse mõjul. Hõbebromiid laguneb valguse käes, kusjuures eraldub broom ja metalliline hõbe; sellel rajaneb hõbebromiidi kasutamine fotograafias.

4) Mehaanilised mõjustused. Real juhtudel algab keemiline reaktsioon mehaaniliste mõjustuste toimel. Paljud lõhkeained lagunevad löögi, hõõrumise, põrutuse jne. tagajärjel. Suurte rõhkude kasutamisel on võimalik saavutada näiteks raua ja väävli, samuti väävli ja teiste metallide ühinemist tavalisel temperatuuril.

§ 9. Liht- ja liitained. Punane elavhõbeoksüüd laguneb kuumutamisel elavhõbedaks ja hapnikuks, mida enam pole tavaliste keemiliste meetoditega võimalik veel lihtsamateks aineteks lagundada. Niisuguseid aineid, nagu elavhõbe, hapnik ja paljud teised, nimetatakse lihtaineteks. Lihtaineid ei saa muuta üksteiseks ega valmistada teiste lihtainete ühendamise teel. Lihtainet seatina näiteks ei saa tavaliste keemiliste meetodite abil lagundada teisteks lihtaineteks ega valmistada teistest lihtaine-

test nende ühendamise teel. Samuti ei ole senini õnnestunud muuta mõnda teist ainet seatinaks.*

Väävelrauda valmistatakse väävli ja raua ühendamise teel. Need mõlemad ained on lihtained. Väävelraud aga kuulub juba liitainete hulka. Kasutades teatavaid keemilisi meetodeid, on väävelrauda võimalik lagundada ja saada temast uuesti lihtaineid — väävlit ja rauda.

Liitainete hulka kuuluvad niisiis ained, mis tekivad lihtainete ühinemisel ja mida on võimalik lagundada lihtsamateks aineteks.

Liitaineid võib saada mitte ainult lihtainete ühendamisel. Kustutatud lupja näiteks valmistatakse kustutamata lubja ja vee ühendamise teel. Need ained on mõlemad liitained. Samuti ei teki liitainete lagunemisel alati lihtained. Aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel näiteks tekivad vaskoksüüd, süsihappegaas ja vesi, mis on kõik liitained.

Lihtainete hulk on suhteliselt väike. Tuntud liitainete hulk aga on määratu suur (mitusada tuhat). Vesi, suhkur, kriit, lubi, keedusool, mitmesugused väetisained, taimekaitsevahendid jne. on kõik liitained. Tuntud liitainete arv kasvab iga aastaga kiiresti ja see kasv ei lakka kunagi.

Lihtained jagunevad kaheks põhirühmaks: metallideks ja metalloidideks (metalloide nimetatakse mõnikord ka mittemetallideks). Metallidel on eriline „metalne" läige; nad on sepistatavad ja venitatavad ning juhivad soojust ja elektrit. Tahked metalloidid on enamasti rabedad; nad on halvad soojus- ja elektrijuhid ega oma metalset läiget. Järsku piiri aga metallide ja metalloidide vahele tõmmata ei saa (on olemas elemente, millel on samaaegselt nii metallide kui ka metalloidide omadusi). Metallide hulka kuuluvad hõbe, naatrium, kaalium, kaltsium, baarium, elavhõbe, magneesium, mangaan, vask, raud jt.

Metalloidide hulka kuuluvad vesinik, lämmastik, hapnik, kloor, fluor, broom, jood, väävel, räni, süsinik jt.

§ 10. Elemendi mõiste. Väävelraua valmistamiseks kasutatud raud kaotab väävelraua koostisse minnes oma põhilised omadused: saadud liitainel ei ole enam tervet rida rauda iseloomustavaid omadusi (näiteks magnet ei tõmba teda külge). Keemilise lagundamise teel aga on võimalik väävelrauast uuesti eraldada rauda, millel on jälle sellele metallile iseloomulikud omadused (sepistatavus, venitatavus, magnetilised omadused jne.). See tõestab, et väävli ja raua ühinemisreaktsiooni tulemusena ei kadunud raud jäljetult; ta läks ainult liitaine koostisse ja on seal erilises olekus. Sama on maksev ka väävelraua teise koostisosa — väävli — kohta. Enne katset olid väävel ja raud lihtained, pärast katset on nad aga liitaine koostises elementidena.

* Praegu on tõestatud ühtede lihtainete teisteks muutmise võimalus, kuid selleks vajalikud meetodid erinevad põhiliselt tavalistest keemias kasutatavatest meetoditest.

Elemendi all mõistame seega liitaine koostisosa, mis selles liitaines on erilises olekus.

Tuleb rangelt vahet teha „lihtaine" ja „elemendi" mõiste vahel. Ei saa öelda, et liitaine koostisse kuuluvad lihtained. Vale oleks, kui me ütleksime, et vee koostisse kuuluvad lihtained vesinik ja hapnik. Vesinik ja hapnik on lihtainetena gaasilised, kuid gaasilist vesinikku ja hapnikku vesi ei sisalda; ta sisaldab elemente vesinikku ja hapnikku.

Eespool on märgitud, et lihtaineid ei ole võimalik lahutada veelgi lihtsamateks aineteks. Siit järeldub, et lihtained koosnevad ühestainsast elemendist. Liitained koosnevad mitmest erinevast elemendist. Punane elavhõbeoksüüd näiteks koosneb elavhõbedast ja hapnikust jne. Liitainete lagunemisel toimub elementide eraldumine vastavate lihtainete kujul.

Esimese teadusliku ettekujutuse elemendist andis M. V. Lomonossov. Ta kirjutas: „... kinaveris (elavhõbeda ja väävli keemiline ühend) on elavhõbe... kuid kinaveris pole ka kõige parema mikroskoobi abil võimalik elavhõbedat näha."

D. I. Mendelejev annab elemendi mõistele järgmise definitsiooni: „Elemendi all tuleb mõista neid liht- ja liitainete materiaalseid koostisosi, mis annavad neile füüsikaliste ja keemiliste omaduste teatud kogumiku. Kui lihtainele vastab osakese mõiste, siis elemendile vastab aatomi mõiste."

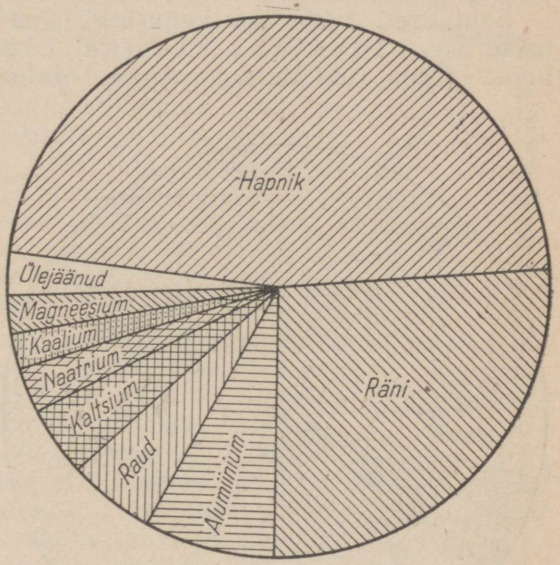
Sageli esinevad juhud, kus üks ja sama element moodustab mitu üksteisest erinevat lihtainet. Kollane ja punane fosfor näiteks koosnevad ühest ja samast elemendist. Isegi niisugused esimesel pilgul väga erinevad ained, nagu teemant, grafiit ja süsi, koosnevad ühest ja samast elemendist — süsinikust. Keemilise elemendi omadust moodustada mitu iseseisvalt eksisteerivat lihtainet nimetatakse allotroopiaks. Järelikult teemant, grafiit ja süsi on süsiniku allotroopsed teisendid.

§ 11. Sünteesi- ja analüüsimeetod. Elementide levik. Ainult liitaine välise ilme järgi ei saa veel küllalt kindlalt otsustada, missugustest elementidest ta koosneb. Selle küsimuse lahendamiseks kasutatakse sageli lagunemisreaktsiooni tulemuste andmeid. Kui näiteks on teada, et punase elavhõbeoksüüdi lagunemisel tekib kaks lihtainet — elavhõbe ja hapnik, siis saab sellest teha järelduse, et nimetatud liitaine koosneb kahest elemendist — elavhõbedast ja hapnikust. Kui mõnede liitainete koostis on juba teada, siis saab neid andmeid kasutades öelda, missugustest elementidest koosneb teine liitaine. Aluseline vaskkarbonaat näiteks laguneb soojendamisel vaskoksüüdiks, süsihappegaasiks ja veeks. Vaskoksüüd koosneb elementidest vasest ja hapnikust, vesi hapnikust ja vesinikust, süsihappegaas aga hapnikust ja süsinikust. Kõrvutades need andmed, võib teha järelduse, et liitaine aluseline vaskkarbonaat koosneb elementidest vasest, süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Liitaine koostis määratakse kindlaks analüüsi abil. Teostada liitaine analüüs tähendab lagundada

see aine lihtsamateks aineteks, et sel teel kindlaks teha tema elementaarkoostis.

Sageli saab liitaine koostise kindlakstegemisel kasutada ühinemisreaktsioone. Kui näiteks väävli ja raua ühinemisel tekkis ainult väävelraud ja mitte midagi muud, siis saab sellest teha järelduse, et selle liitaine koostisse kuuluvad ainult elemendid väävel ja raud. Niisugust meetodit nimetatakse s ü n t e e s i k s. Analüüs ja süntees on oma olemuselt teineteisele vastupidised. Liitainete koostise täpsemaks määramiseks kasutatakse paralleelselt mõlemaid meetodeid: sünteesimeetodiga kontrollitakse analüüsi andmeid ja vastupidi. Vee lagunemisel näiteks tekib hapnik ja vesinik (analüüsi andmed). Et lõplikult veenduda vee koosnemises ainult hapnikust ja vesinikust, teostatakse vee süntees. Selleks ühendatakse hapnik ja vesinik keemiliselt ning tehakse kindlaks, kas seejuures tekib vesi või mõni teine aine. Et antud juhul midagi muud ei teki, siis loetakse vee elementaarne koostis lõplikult kindlaksmääratuks. „Keemia, milles a n a l ü ü s on peamiseks uurimise vormiks, ei ole midagi väärt ilma selle vastandvormita — s ü n t e e s i t a." (Ф. Энгельс, Диалектика природы, Партиздат, 1936, стр. 33.)

Elemendid (kas lihtainete või keemiliste ühendite kujul) ei ole looduses jaotatud kaugeltki ühtlaselt. Nagu selgub, koosnevad maakoore (litosfääri) uuritud osa (umbes 16 km sügavuseni), maakera vesikate (hüdrosfäär) ja õhkkate (atmosfäär) kokkuvõetuna 75% ulatuses kahest elemendist: hapnikust ja ränist (joon. 2). Maakera koore üldine kaal (koos hüdrosfääriga ja atmosfääriga) on ligikaudu $2 \cdot 10^{19}$ t.* Üksikute elementide sisaldus selles massis on järgmine (%):



Joon. 2. Elementide suhteline sisaldus litosfääris, hüdrosfääris ja atmosfääris.

* Arv $2 \cdot 10^{19}$ tähendab 2 üheksateistkümne nulliga.

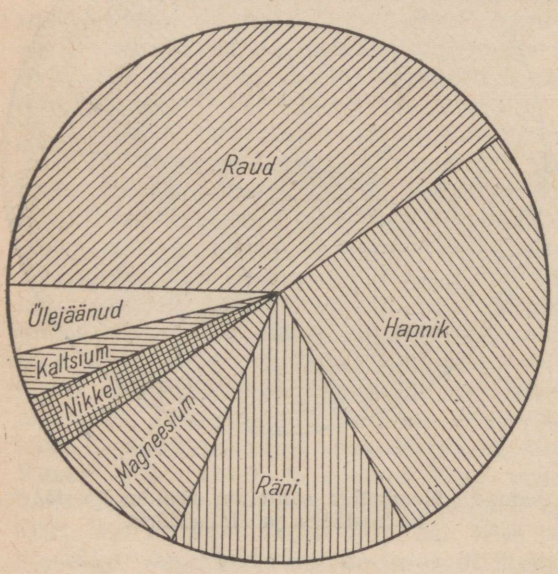
Hapnikku	49,13	Vesinikku	0,94
Räni	26,00	Titaani	0,63
Alumiiniumi	7,45	Süsinikku	0,35
Rauda	4,20	Fosforit	0,13
Kaltsiumi	3,25	Mangaani	0,10
Naatriumi	2,40	Väävlit	0,10
Kaaliumi	2,35	Teisi elemente	0,62
Magneesiumi	2,35		

Kui aga vaadelda kogu maakera keemilist koostist, siis elementide protsentuaalne vahekord muutub järsult. Teadlaste oletuste järgi koosneb maakera tuum peamiselt rauast, mis peab sel juhul koguselt asuma esimesele kohale. Järgnevas tabelis on toodud kogu maakera oletatav elementaarne koostis (%):

Rauda	39,76	Väävlit	0,64
Hapnikku	27,71	Naatriumi	0,39
Räni	14,53	Koobaltit	0,23
Magneesiumi	8,69	Kroomi	0,20
Niklit	3,16	Kaaliumi	0,14
Kaltsiumi	2,52	Fosforit	0,11
Alumiiniumi	1,79	Teisi elemente	0,13

Esimese kuue elemendi sisaldus maakera massis on näitlikult esitatud joonisel 3.

Suhteliselt väikestes kogustes esinevaid elemente nimetatakse haruldasteks elementideks. Nende hulka kuuluvad liitium, rubiidium, tseesium, hafnium, raadium jt.



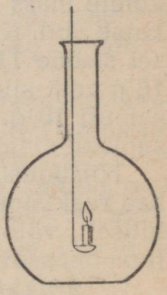
Joon. 3. Elementide suhteline sisaldus maakeras.

Elemendid süsinik, lämmastik, fosfor, kaalium, kaltsium, magneesium, väävel ja raud etendavad suurt osa taimede toitumises.

Teadust, mis uurib maakera koore koostist ja selles toimuvaid protsesse, nimetatakse geokeemiaks. Siia kuulub ka kogu maakera koostise uurimine. Geokeemia rajajateks on vene teadlased V. I. Vernadski (1863—1945) ja A. J. Fersman (1883—1945). Vernadski pühendas oma tähelepanu taimsete ja

loomsete organismide elutegevuse ja maakera koores toimuvate protsesside vastastikusele mõjule. Ta pani aluse uuele teadusele — biogeokeemiale. A. J. Fersman püstitas esimesena universumi-keemia loomise küsimuse ning näitas esimesena, et mitmesuguste elementide levik universumis sõltub nende elementide aatomite ehitusest.

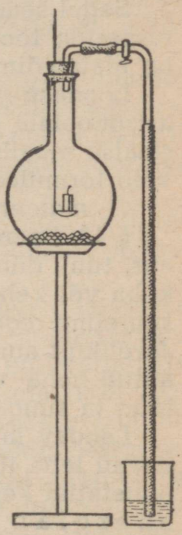
§ 12. Mateeria jäävuse seadus. Kas aine kaob või tekib keemiliste reaktsioonide puhul — see oli küsimus, mis huvitas keemikuid väga paljude aastate jooksul. Pealiskaudsel asjale lähenemisel võib näida, et põlemisel aine kaob. On aga kerge tõestada, et aine selles protsessis ei kao, vaid muudab ainult kuju.



Joon. 4. Küünla põlemine kolvis.

Selleks teeme järgmise katse. Suurde kuiva kolbi laseme põleva küünla (joon. 4). Seejuures paneme tähele, et kolvi seinad kattuvad seestpoolt väikeste veetilkadega. Kui küünal kolvist välja võtta, kolbi valada läbipaistvat lubjavett ja loksutada, siis lubjavesi sogastub, mis teatavasti on süsihappegaasi olemasolu tunnuseks. Teostatud katse veenab meid selles, et küünla põlemisel tekivad süsihappegaas ja vesi.

Teeme veel teise katse. Ühele kaalukausile asetame küünla ning selle kohale paigutame võrguga varustatud silindri. Silindrisse asetame küünla põlemise saadusi — vett ja süsihappegaasi — neelavaid aineid (kustutamata lubja ja seebikivi tükikesi). Tasakaalustame kaalukausid ja süütame siis küünla. Mõne aja pärast märkame, et põleva küünlaga kaalukauss vajub alla. Teostatud katse näitab, et: 1) küünla aine ei kadunud põlemisel ära; 2) see aine liitis enesega põlemisel veel mingi teise aine, mille tõttu lõppkaal osutus suuremaks küünla kaalust enne põlemist.



Joon. 5. Õhuhapniku neeldumine põlemisel.

Kust võis küünla ainega liituda mingi teine aine? Nähtavasti ainult õhust. Seda on kerge tõestada lihtsa katsega. Paigutame küünla põlemise saaduste neelamiseks kasutatavad ained (s. t. kustutamata lubja ja seebikivi) suurde kolbi (joon. 5). Kolvi suudmes olevast korgist paneme läbi küünalt kandva traadi ja painutatud klaastoru, millel on näpitsaga varustatud kummist vahelüli. Suleme näpitsaga kummitoru, paneme küünla põlema ja laseme ta kolbi. Suleme kolvi hoolikalt korgiga. Märkame, et kolvis olev küünal teatud aja pärast kustub. Küünla põlemise saadused (vesi ja süsihappegaas) neelatakse kolvis olevate ainete poolt. Laseme kolvil jahtuda. Asetame toru otsa veega täidetud klaasi ja avame näpitsa. Vesi tõuseb torus üsna kõrgele. See katse näitab, et küünla põlemisel on

õhu maht kolvis vähenenud ja et osa õhust on põlemisel ära tarvitatud.

M. V. Lomonossov tõestas rea täpsete katsete abil, et keemiliste reaktsioonide puhul aine ei kao ega teki; toimub ainult tema kuju muutumine. Seejuures hakkas Lomonossov juba 1748. aastal, s. t. ammu enne välismaisi teadlasi, keemilistel uurimistel pidevalt kasutama täpseid kaalusid.

Seda, et reageerivate (keemilisest reaktsioonist osa võtvate) ainete mass reaktsiooni protsessis ei muutu, saab tõestada lihtsa katse abil. Kui võtta 7 g rauda ja 4 g väävlit, siis nende ühinemisel saame 11 g väävelrauda; kui ühel või teisel viisil lagundada 18 g vett, siis saame 2 g vesinikku ja 16 g hapnikku, s. t. summas samuti 18 g. Taolisi katseid on teostatud määratu hulga mitmesuguste ainetega.

Niisuguste katsete alusel võib teha kindla järelduse: keemilise reaktsiooni protsessis aine mass ei muutu. Mõõtes massi kaaluliselt, võib formuleerida järgmise keemias väga tähtsa seaduse (Lomonossovi seadus):

kõikide keemiliste reaktsioonide puhul võrdub lähteainete kaalude summa reaktsiooni saaduste kaalude summaga.

Sellel seadusel on suur praktiline tähtsus. Ta võimaldab organiseerida tootmise täpset kontrolli. Teades lähteainete koguseid, on alati võimalik arvutada reaktsiooni saaduste koguseid.

Looduse kohta kogutud teadmiste (füüsika, keemia, bioloogia, astronoomia jne.) summa alusel on vaieldamatult tõestatud materiaalse maailma lõpmatus ja jäävus. Mateeria jäävuse seadust võib formuleerida järgmiselt:

mateeria on igavene; ta ei kao ega teki; ta ainult muundub.

§ 13. Energia jäävuse ja muundumise seadus. Kokkusurutud aur, tuul, dünamiit jne. võivad teatud tingimustes teha tööd. Kui keha või kehade rühm (ehk, nagu öeldakse, kehade süsteem) on suuteline tegema tööd, siis me ütleme, et ta omab energiat. Järelikult aur, tuul ja dünamiit omavad energiat. Mida suurem on antud keha või kehade süsteemi energiatagavara, seda rohkem tööd ta suudab teha.

Lendav mürsk, liikuv õhk (tuul), langev vesi (kosk) jne. suudavad teha tööd just selle tõttu, et nad liiguvad. Me ütleme, et nimetatud kehad omavad liikumise energiat ehk kineetilist energiat.

Tammiga paisutatud vesi, mägijärv, ülesvinnatud raskus jne. mingisugust tööd ei tee. On aga küllaldane tõugata raskust või avada vesiväravad, et keha, mis oli paigal, hakkaks liikuma ja teeks oma liikumisel teatavat tööd. Järelikult paisutatud jões, mägijärves ja ülesvinnatud raskuses on samuti teatud energiatagavara, kuid see energia esineb seal peidetud kujul. Energiat niisuguses olekus nimetatakse potentsiaalseks energiaks.

Soojus on üks energia vormidest. Nii on soojuse arvel võimalik teha tööd (näiteks kütuse põletamisel aurukatelde kolletes). Soojusenergiat mõõdetakse kalorites*.

Keemiliste reaktsioonide kulgemisel toimub energia eraldumine või neeldumine. Energia eraldub seejuures enamasti soojuse kujul, sageli aga ka elektri, valguse või mõnel muul kujul. See tähendab, et ka enne keemilist reaktsiooni sisaldavad lähteained teatavat energiavaru. Nii ühineb 1 kg sütt 2,75 kg hapnikuga, kusjuures eraldub 8000 kcal soojust. Järelikult 3,75 kg süsihappegaasi, mis tekib nimetatud reaktsiooni tulemusena, sisaldab 8000 kcal võrra vähem energiat kui 1 kg sütt ja 2,75 kg hapnikku kokku enne reaktsiooni.

Kivisöes, puidus ja lõhkeainetes sisalduv energia eraldub keemilise reaktsiooni tulemusena. Niisugust energialiiki nimetatakse keemiliseks energiaks. Keemiline energia sisaldub mitmesugustes ainetes varjatud kujul ja võib säilida neis määramatult pika aja vältel. Praeguses kivisöes näiteks on energia säilinud miljoneid aastaid. Keemiline energia on järelikult potentsiaalne energia.

Väga paljude keemiliste reaktsioonide toimumisel neeldub soojust. Nii näiteks selleks, et lagundada 216 g elavhõbeoksüüdi elavhõbedaks ja hapnikuks, on tarvis kulutada 21,5 kcal soojust (arvestamata soojuse lisakulu retordi soojendamiseks ja muudeks soojuse kadudeks).

Keemilisi reaktsioone, mille käigus eraldub soojust, nimetatakse eksotermilisteks (kreekakeelsetest sõnadest *ekso* — välja ja *thermos* — soojus), reaktsioone aga, mille puhul soojust neeldub, nimetatakse endotermilisteks (kreekakeelsetest sõnadest *endon* — sisse ja *thermos* — soojus).

Eksotermiliste reaktsioonide hulka kuulub suur hulk mitmesuguseid reaktsioone, mis toimuvad põlemis-, hõõgumis-, käärimis-, hingamis- jms. protsesside puhul.

Mitmesugused keemilised protsessid, mis toimuvad taimedes nende kasvu ajal ja milledega kaasneb taime keha moodustavate mitmesuguste ainete akumuleerumine, kuuluvad endotermiliste reaktsioonide hulka. Päikese soojus- ja valgusenergia, mis põhjustab keemiliste reaktsioonide toimumist taimedes, muutub taime keha liitainete potentsiaalseks energiaks. Puidu põlemisel näiteks see energia eraldub. Nagu eespool mainitud, tekib 1 kg söe põlemisel 3,75 kg süsihappegaasi, kusjuures eraldub 8000 kcal soojust. Selleks, et saadud süsihappegaasi uuesti lagundada süsinikuks ja hapnikuks, on tarvis kulutada energiat, ja nimelt samuti 8000 kcal.

---

* Kaloriks (ka väikeseks kaloriks või grammkaloriks) nimetatakse soojushulka, mida on tarvis kulutada 1 g vee soojendamiseks 1° C võrra. Suurema ühikuna on kasutusel kilokalor (ehk suur kalor) — soojushulk, mis kulub 1 kg vee soojendamiseks 1° C võrra. Kalorit tähistatakse lühendatult „cal", kilokalorit „kcal". 1 kcal = 1000 cal.

216 g elavhõbeoksüüdi lagundamisel elavhõbedaks ja hapnikuks tuleb kulutada 21,5 kcal soojust. Sama koguse elavhõbeoksüüdi tekkimisel elavhõbedast ja hapnikust eraldub 21,5 kcal soojust. Seega keemiliste reaktsioonide puhul energia ei kao ega teki, kuid mitmesugused energialiigid võivad muutuda üksteiseks. Nii näiteks soojusenergia, mis eraldub kütuse põlemisel mootoris, muutub mehaaniliseks energiaks. Dünamo abil on seda energiat võimalik muuta elektrienergiaks. Elektrienergiat saab elektrimootoris uuesti muuta mehaaniliseks energiaks, elektrisoojendajas aga soojusenergiaks. Hõõglampides muutub elektrienergia valgusenergiaks.

Kindlat hulka üht liiki energiat ei ole aga võimalik saada, kulutamata täpselt kindlat hulka teist liiki energiat, ja ta ei saa ka kaduda; ta ainult muutub teatud hulgaks teist liiki energiaks. Näiteks 1 kcal soojuse kulutamisel on võimalik saada 427 kilogramm-meetrit mehaanilist energiat (teiste sõnadega, 1 kcal on ekvivalentne 427 kilogramm-meetriga); samuti on 1 džaul (elektrienergia hulga ühik) ekvivalentne 0,24 kaloriga.

Määratu suure hulga kontrollitud faktide alusel on kindlaks tehtud energia jäävuse ja muundumise seadus:

kõige mitmekesisemates protsessides energia ei kao ega teki; kindlat hulka üht liiki energiat on võimalik muuta ainult täpselt kindlaks hulgaks teist liiki energiaks.

Tähelepanu väärib tõsiasi, et suur vene teadlane M. V. Lomonossov formuleeris juba 1748. aastal esimesena maailmas mateeria ja energia jäävuse seaduse ning märkis selgelt ära nende ühtsuse. Ta andis järgmise formuleeringu:

„Kõik looduses toimuvad muudatused on niisuguse iseloomuga, et kui palju ühelt kehalt võetakse ära, nii palju antakse teisele juurde. Kui näiteks kusagil kahaneb mateeria, siis teises kohas ta kasvab. See üldine loodusseadus laieneb ka liikumisele: keha, mis oma jõuga paneb liikuma teise keha, kaotab oma liikumisest nii palju, kui palju ta annab liikumist üle teisele kehale."

Energia on mateeria liikumise füüsikaline mõõt. Energiat mateeriast eraldada ei ole võimalik, nagu ei ole võimalik keha värvust eraldada kehast endast. Seetõttu ei saa energia eksisteerida väljaspool mateeriat.

Aine jäävuse seadus ning energia jäävuse ja muundumise seadus on oma olemuselt lahutamatud. Nad peegeldavad materiaalse maailma ühtsust: mateeria jäävust tema liikumises ja arenemises. Need seadused on kogu loodusteaduse tähtsaimaks aluseks.

Kõige progressiivsema marksistlik-leninliku meetodiga relvastatud eesrindlik nõukogude teadus võitleb ägedalt igasuguste reaktsiooniliste idealistide vastu, kes püüavad moonutada tõelist teadust kapitalismi ekspluataatorliku olemuse õigustamise huvides. Üheks niisuguseks kodanlik-reaktsiooniliseks vooluks on „energetism" — „füüsikalise idealismi" üks eriliik. Moonutades niisuguseid teaduse saavutusi, nagu seda on radioaktiivsuse, elektroni, röntgenikiirte jne. avastamine, väidavad „füüsikalised idealistid", nende hulgas ka energeetikud, vastandina ainuõigele materialistlikule arusaamisele mateeria ja

energia lahutamatust seosest, et „mateeria on kadunud", et „mateeriat ei ole, on ainult puhas energia".

Paljastades niisugust teaduse moonutamist „füüsikaliste idealistide" poolt, osutas V. I. Lenin sellele, et mateeria ei kao, vaid kaob ainult see piir, milleni me seni mateeriat tundsime. Meie teadmised tungivad järjest sügavamale ja avastavad uusi mateeria omadusi. „Energeetiline füüsika," ütles Lenin, „on allikaks uutele idealistlikele katsetele mõelda liikumist ilma mateeriata — selle puhul, et mateeria seni jagamatuks peetud osakesed osutuvad jagatavaks ja et on avastatud materiaalse liikumise seninägemata vorme." (V. I. Lenin, Teosed, 14. kd., lk. 253.)

Katset purustada mateeria ja energia ühtsust oli „füüsikalistele idealistidele" tarvis selleks, et oma klassi huvides eitada mateeria primaarsust ja objektiivset reaalsust ning kuulutada energia mitte mateeria omaduseks, vaid inimteadvuse produktiks. Inimteadvust loeb reaktsiooniline idealism teatavasti primaarseks. Nii näiteks füüsik-idealist Mach esitas vale väite, et mateeria ei ole midagi muud kui inimtunnetuste kompleks. Teine kodanlik professor W. Ostwald ütles, et mateeria on väljamõeldis. Kõik, mis leidub looduses, on Ostwaldi arvamuse kohaselt energia, mis eksisteerib väljaspool mateeriat. Idealist Jeans väidab, et vaim on mateeria looja ja valitseja, jne. Oma ebateaduslike väljenduste põhjendamiseks kasutavad idealistid mõningaid nähtusi, mis on seotud massi muundumisega kiirgusenergiaks. Päike näiteks paiskab kiirguse tulemusena maailmaruumi igas sekundis ligikaudsete arvutuste järgi umbes 4 miljonit tonni oma ainet. Seoses sellega mõtlesid idealistid välja isegi erilise termini — „mateeria annihileerumine" (ladinakeelsest sõnast *nihil* — ei midagi). Selle terminiga tahavad nad murda mateeria jäävuse seaduse vankumatust, väites, et mateeria võib hävida. Sisuliselt aga ei ole Päikese kiirgamise nähtus vastuolus dialektilise materialismi seadusega mateeria ja liikumise ühtsusest, vaid kinnitab seda täiel määral: siin on tegemist tüüpilise näitega liikuva mateeria ühe vormi teiseks muutumisest.

Kogu seda valelikku idealistlikku propagandat kasutavad kaasaegsed reaktsioonilised pimedusejüngrid oma asjatutes katsetes tõestada, et mateeria ei ole igavene ja et igavene on vaim, looja, kelle nimega kodanlikud teoreetikud püüavad põhjendada kapitalistliku korra vankumatust.

Progressiivne materialistlik teadus lükkab täielikult ümber „füüsikaliste idealistide" õpetuse kui mitteteadusliku õpetuse, mis kisub inimkonda tagasi keskaega. Kuulus vene füüsik P. N. Lebedev tõestas 1899. aastal, et mingile pinnale langev valguskiir avaldab sellele pinnale teatavat rõhku. Kui aga valgus suudab avaldada rõhku, siis peab ta omama ka teatavat massi. „Valgus on materiaalne niisama kindlasti, nagu on materiaalne aine," ütleb akadeemik S. I. Vavilov. Seega ei ole aine ja valguse vahel mingit absoluutset piiri, sest nii üks kui ka teine on liikuva mateeria eri vorm. Veel rohkem, Lebedevi katsetest järeldub, et massi ja tema liikumise füüsikalise määra — energia — vahel on olemas teatav vastastikune seos.

Massi ja energia vastastikuse seose seadust seletavad mõned kui massi energiaks muutumise protsessi kvantitatiivset väljendust. See ei ole õige, sest mateeria ei saa kaduda ja mistahes energiavorm ei ole mõeldav ilma massita ja väljaspool massi. Isegi valgusenergial, nagu tõestas Lebedev, on teatav mass.

§ 14. Keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus. Sünteesi ja analüüsi abil saab määrata mitte ainult mitmesuguste liitainete kvalitatiivset, vaid ka kvantitatiivset koostist (Lomonossovi seaduse alusel). Nii näiteks annavad 4 g väävlit ja 7 g rauda ühinedes 11 g väävelrauda. Selle sünteesi puhul ei teki mingisuguseid teisi aineid ning ei jää üle ei väävlit ega rauda. Nende andmete põhjal võib järeldada, et 11 g liitainet väävelrauda sisaldab 7 g elementi rauda ja 4 g elementi väävlit. Kui teiselt poolt näiteks 54 g punase elavhõbeoksüüdi lagundamisel on saadud lihtainetena

50 g metallilist elavhõbedat ja 4 g gaasilist hapnikku, kusjuures mingisuguseid teisi aineid ei tekkinud, siis võib järeldada, et: 1) liitaine punane elavhõbeoksüüd koosneb elementidest elavhõbedast ja hapnikust (kvalitatiivne koostis) ja 2) igas 54 g punases elavhõbeoksüüdis sisaldub 50 g elavhõbedat ja 4 g hapnikku (kvantitatiivne koostis). See vahekord muidugi ei muutu, kui nimetatud ainete koguseid väljendada mitte grammides, vaid mingisugustes teistes kaaluühikutes.

Antud keemiliselt puhta aine kvantitatiivne koostis on püsiv. Näiteks mistahes puhta (s. t. mitte mingisuguseid kõrvalisi lisandeid sisaldava) vee proov, olgu ta valmistatud mistahes viisil (sünteesiga vesinikust ja hapnikust, jõe-, vihma-, merevee puhastamise teel) või võetud mistahes allikast mistahes maal, koosneb, analüüsigu teda ükskõik missugune analüütik mistahes meetodil, alati vesinikust ja hapnikust, kusjuures vesinikku on vees 11,11% ja hapnikku 88,89%. Samasugune püsiv koostis on ka punasel elavhõbeoksüüdil, väävelraual, süsihappegaasil jne. Paljude niisuguste katsete tulemusena saadud andmeil on kindlaks tehtud keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus:

> *antud liitainel on, olenemata tema saamisviisist, püsiv kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis, s. t. ta koosneb alati samadest keemilistest elementidest, mis on omavahel ühinenud rangelt kindlates kaalulistes vahekordades.*

Kooskõlas selle seadusega ühineb näiteks 7 g rauda mitte 3 või 5, vaid just 4 g väävliga. Kui näiteks 7 g raua kohta võtta reaktsiooniks ainult 2,5 g väävlit, siis, kuigi keemiline ühinemine toimub, võtab reaktsioonist osa ainult 2,5 g väävlile vastav kogus rauda. Seda raua kogust on võimalik arvutuse teel leida:

4 g väävlile vastab 7 g rauda
2,5 „ „ „ x „ „

$$x = \frac{7 \cdot 2{,}5}{4} = 4{,}37 \text{ g.}$$

Ülejäänud raua kogus jääb keemiliselt muutumatuks.

§ 15. Keemiliselt puhta aine mõiste. Looduslikud kehad kujutavad enesest enamasti mitmesuguste ainete keerukaid segusid. Mõnede ainete, nagu graniidi, mulla ja teiste ebaühtlus on kergesti ja otseselt avastatav. Teiste (näiteks vere, piima) ebaühtlust saab avastada mikroskoobi abil, samuti ka rea teiste meetoditega.

Ühtlasteks (homogeenseteks) aineteks loetakse neid aineid, mille kõikidel osadel on samad omadused, s. t. mille kõik osad on üksteisega identsed. Täiesti ühtlase aine näitena võib tuua vett. Kui aine on ühtlane, siis ei tähenda see aga veel, et ta on täiesti puhas. Kui näiteks lahustada vees suhkrut, siis on saadud lahus täiesti ühtlane, kuid koosneb kahest ainest: veest ja suhkrust.

Ainet, mis ei sisalda mingisuguseid kõrvalisi lisandeid, nimetatakse keemiliselt puhtaks. Keemiliselt puhta aine tähtsamad tundemärgid on järgmised:

1) keemiliselt puhtal ainel on täiesti kindel kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis, mis ei olene selle aine valmistusviisist;

2) keemiliselt puhtal ainel on täiesti kindlad füüsikalised omadused: kindel erikaal, sulamistemperatuur, keemistemperatuur jne.;

3) keemiliselt puhast ainet ei saa lihtsate füüsikaliste võtetega (s. t. mitte kasutades keemilisi reaktsioone) lahutada kaheks või mitmeks teiseks aineks.

Arvulisi suurusi, mis väljendavad antud keemiliselt puhta aine füüsikalisi ja keemilisi omadusi, nimetatakse selle aine k o n s t a n t i d e k s (ladinakeelsest sõnast *constans* — püsiv). Niisugune nimetus põhineb järgmisel möödunud sajandi keskpaiku tõestatud väga tähtsal faktil: kõik antud keemiliselt puhta aine füüsikalised ja keemilised omadused on täiesti püsivad.

Keemiliselt puhas naatriumsalpeeter näiteks sisaldab 27% elementi naatriumi, 16,5% elementi lämmastikku ja 56,5% elementi hapnikku, tema erikaal on 2,25, ta sulab temperatuuril 308° C jne. Kõik toodud andmed on salpeetri konstantideks. Samasugused konstandid on ka igal teisel naatriumsalpeetri keemiliselt puhtal proovil, ükskõik missugusel viisil ta on valmistatud.

Absoluutselt puhast ainet ei ole praktiliselt võimalik valmistada. Ka kõige puhtam destilleeritud vesi sisaldab alati (kuigi kaduvväikesel hulgal) lahustunud lisandeid; kõige puhtamadki soolad ei ole vabad lisandeist. Seepärast loetakse praktilises elus keemiliselt puhtaks niisugust ainet, mis sisaldab kõrvalisi lisandeid väga väikesel hulgal, s. o. ainult, nagu öeldakse, lisandite „jälgi", mis ei avalda märgatavat mõju selle keemiliselt puhta aine konstantide arvulistele suurustele. Edaspidisel ainete omaduste kirjeldamisel me käsitleme keemiliselt puhtaid aineid.

Laboratoorsed tööd

1. töö. Mehaaniline segu ja keemiline ühend.

E t t e v a l m i s t a d a:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*
peen rauapuru, väävelõis, lahjendatud soolhape.

b) *Nõud ja seadised:*
2 keeduklaasi, mõned katseklaasid alusel, magnet, uhmer, klaaspulk, rauast kolmjalg, plekitükk, sarvlusikas, kaalud vihtidega, luup, 2 portselankaussi, piirituslamp (või gaasipõleti).

T ö ö t e o s t a m i s e k o r d:

a) *Väävli ja raua omadustega tutvumine.*

Väävli ja raua omadustega tutvumiseks võtta neist väikesed kogused ja teostada järgmised katsed, kirjutades tulemused laboratooriumipäevikusse.

1. Proovida magneti mõju väävlile ja rauale.
2. Viia klaaspulga otsaga veidi väävlit põleti leeki. Kas väävel põleb?
3. Erinevates klaasides olevasse vette puistata noaotsatäis väävlit ja rauapuru. Kas väävel vajub põhja?

Teostatud katsete põhjal anda lihtainete väävli ja raua lühike iseloomustus.

b) *Väävli ja raua segu valmistamine ning selle proovimine.*

Võtta väikesed meelevaldsed kogused väävli- ja rauapulbrit ning segada neid hoolikalt kuni välimuselt täiesti ühtlase pulbri saamiseni. Tähele panna segu värvust. Selleks, et teada saada, kas valmistatud pulber on uus aine (väävli ja raua suhtes), teostada järgmised katsed:

1. Noaotsatäis segu puistata katseklaasi, valada vett peale ja loksutada. Kas sel viisil on võimalik lahutada väävlit rauast?
2. Teisele segu kogusele lähendada magnet. Magneti külge jäänud pulbrit veidi raputada. Missugune pulber peamiselt jääb paberile ega tõmbu magneti külge?
3. Võtta veidi väävlit, mis ühel kirjeldatud viisil on rauast eraldatud, ja proovida, kas ta veel põleb.
4. Osa segu vaadelda hoolikalt luubiga. Kas luubi abil saab näha üksikuid raua ja väävli osakesi?

Teostatud katsete põhjal otsustada, kas on väävli- ja rauapulbri lihtsal segamisel saadud uus aine.

c) *Väävelrauа saamine.*

Kaaluda 4 g väävlit ja 7 g rauapuru. Mõlemad ained hoolikalt kokku segada, kuni tekib välimuselt ühtlane mass. Saadud mass puistata hunnikuna plekitükile, mis asetseb kolmjalal. Tulel tugevasti kuumutatud klaaspulga otsaga puudutada selle hunniku serva. Kirjeldada toimuvat protsessi. Saadud kokkusulanud mass (pärast jahtumist) klaaspulga küljest ära lüüa. Selleks, et veenduda, kas on tekkinud uus aine, kontrollida, kas on saadud massis väävlit ja rauda. Selleks teostada samad katsed, mida teostati puhta väävli ja raua omaduste määramisel, eriti aga:

1. Proovida, kas magnet tõmbab massi külge.
2. Peenestada väike osa saadud massist uhmris ja proovida eraldada väävlit vees loksutamisega. Kas väävel eraldub?
3. Vaadelda pulbrit luubiga. Kas on vahet raua ja väävli segu ning käesolevas katses saadud massi vahel?
4. Ühte portselankaussi paigutada veidi väävli ja raua pulbrilist segu, teise aga tükike saadud massi. Lisada nii ühte kui ka teise kaussi mõned tilgad soolhapet ja ettevaatlikult nuusutada. Kas on erinevust kausside sisu lõhnas?

Märkus. Mädamuna lõhnaga gaasi, mis eraldub soolhappe toimel väävelrauasse, nimetatakse väävelvesinikuks. Ta koosneb elementidest väävlist ja vesinikust. Väävelvesiniku tekkimist saab väljendada skeemiga:

väävelraud + soolhape = väävelvesinik + raudkloriid.

raud väävel		vesinik kloor		vesinik väävel		raud kloor

Kandilistes sulgudes on märgitud, missugustest elementidest koosneb iga reaktsioonist osa võttev liitaine.

Teostatud katsete alusel teha järeldus selle kohta, kas väävli ja raua omadused säilisid pärast nende ainete segu kuumutamist. Mis tekkis katse tulemusena: mehaaniline segu või keemiline ühend? Missuguses olekus on nüüd raud ja väävel: lihtainete või elementide kujul? Kuidas nimetatakse saadud ühendit? Missugune on väävelraua keemiline koostis? Kirjutada rauast ja väävlist väävelraua tekkimise skeem.

Märkus. Et rauapuru tõmbub tugevasti magneti külge, siis on soovitav magnet enne katset katta paberilehega, nii et ta mõjuks läbi paberi.

2. töö. Lagunemisreaktsioon.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*
aluseline vaskkarbonaat, lubjavesi, pirrud.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaas gaasitoruga, keeduklaas koos seda katva papitükiga, millesse on tehtud auk gaasitoru otsa läbiviimiseks, statiiv klambriga, piirituslamp (või gaasipõleti).

Töö teostamise kord:

1. Koostada joonisel 1 toodud seadis.
2. Kontrollida, kas seadis „peab", s. t. kas kork suleb küllalt tihedalt katseklaasi.
3. Võtta katseklaas statiivilt, täita ta veerandini aluselise vaskkarbonaadi pulbriga, sulgeda katseklaas gaasitoruga varustatud korgiga ja kinnitada uuesti statiivile peaaegu horisontaalsesse asendisse (nii, et katseklaasi korgiga varustatud ots oleks umbes 0,5 cm madalamal vastasotsast).
4. Kerge koputamisega vastu katseklaasi saavutada seda, et vaskkarbonaat asetuks võimalikult õhukese kihina katseklaasi seinale.
5. Gaasitoru otsa alla paigutada papitükiga kaetud keeduklaas.
6. Joonestada kogu seadis laboratooriumipäevikusse, märkides sinna ka vaskkarbonaadi värvuse.
7. Kuumutada aeglaselt vaskkarbonaati, hoides põletit käes ja liigutades teda piki katseklaasi, kuni see on muutunud kuumaks. Seejärel kuumutada tugevamalt ainult neid kohti, kus asetseb vaskkarbonaat (kuumutamist tuleb alustada korgipoolsest otsast).
8. Kui kogu vaskkarbonaat on muutunud mustaks, lõpetada kuumutamine. Proovida klaasis olevat gaasi põleva pirruga. Kas pird jätkab põlemist? Valada klaasi veidi läbipaistvat lubjavett ja loksutada. Missuguse gaasi olemasolule viitavad kaks teostatud katset (põleva pirruga ja lubjaveega)?
9. Pöörata tähelepanu vedelikule, mis on kogunenud katseklaasi korgi juurde. Mis vedelik see on?
10. Mida kujutab enesest katseklaasi jäänud must aine?

Teostatud töö tulemusena anda lagunemisreaktsiooni lühike iseloomustus ja skemaatiliselt kujutada aluselise vaskkarbonaadi lagunemise reaktsiooni.

3. töö. Asendusreaktsioon.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

raua ja vase laastud, vasevitrioli ja elavhõbenitraadi lahused, raudnael.

b) *Nõud ja seadised:*

klaas, kaks portselankaussi, filtreerimisseadis, mõned katseklaasid alusel, põleti, kolmjalg võrguga.

Töö teostamise kord:

a) *Vase väljatõrjumine rauaga.*

1. Katseklaasi valada veidi vasevitriolilahust ja sellesse lasta smirgelpaberiga puhastatud raudnael. Natukese aja pärast nael välja võtta. Millega on nael kattunud?
2. Valada katseklaasi poolest saadik vasevitriolilahust, puistata sellesse raualaaste, katta katseklaas sõrmega ja tugevasti loksutada. Mis toimub lahusega? Kas ta säilitas oma sinise värvuse? Kas raualaastude värvus jäi endiseks? Missuguse ainega nad kattusid?
3. Filtreerida lahus katseklaasist portselankaussi. Missuguse aine lahus see on?
4. Kirjutada teostatud reaktsiooni skeem.

b) *Elavhõbeda väljatõrjumine vasega.*

1. Valada katseklaasi veidi elavhõbenitraadi-lahust ja puistata sinna veidi vaselaaste. Mis toimub?
2. Kirjutada teostatud reaktsiooni skeem.

II peatükk

ATOMISTLIK-MOLEKULAARNE TEOORIA

§ 1. Mateeria diskreetsus ja pidevus. Real juhtudel näib aine ehitus olevat pidev. Vedelikke ja gaase näiteks saab hoida klaasnõus. Klaasnõu seinad takistavad antud juhul ka kõige pisemate vedeliku ja gaasi osakeste läbiminekut ja klaasi loetakse praktiliselt pidevaks, katkematuks aineks. Üksikud nähtused, mida õpitakse tundma näiteks füüsikas, võimaldavad vaadelda vett-kui midagi pidevat, mis täidab ruumi täielikult. Samuti vaadeldakse füüsikas mehaanika elementaarsel käsitlemisel tahkeid kehi tinglikult nii, nagu oleksid nad pidevad.

Füüsikas ja keemias esineb aga rida fakte, mis veenvalt kinnitavad, et aine tegelikult ei täida ruumi pidevalt. Niisuguste faktide hulka kuuluvad: tahkete, vedelate ja eriti gaasiliste kehade kokkusurutavus, kehade soojuspaisumine ja kahanemine, kehade üleminek ühest olekust teise jne. Eriti iseloomulikuks selles suhtes on lahustumise nähtus, mis tõestab aine ehituse katkelisust. Tõepoolest, lahustades näiteks vees tüki suhkrut, me näeme, et suhkru aine nagu kaoks lahustumisel ära: suhkru lahus on niisama läbipaistev kui puhas vesi. Ükskõik missuguse osa sellest lahusest me võtame, ikka sisaldab ta suhkrut. See tõestab, et suhkur laguneb lahustudes niivõrd väikesteks osakesteks, et nad muutuvad täiesti nähtamatuks ja jagunevad ühtlaselt kogu lahusesse. Kuidas saavad suhkru osakesed vees selliselt paigutuda? Nähtavasti paigutuvad nad mingisugustesse veeosakeste vahelistesse tühikutesse. Järelikult ei ole lahustumise nähtus kooskõlas kujutlusega vee pidevusest.

Missugusteks osakesteks laguneb suhkur lahustumisel? Kui suured on need osakesed? Et saada kujutlust nende suurusest, toome järgmised andmed. Juba 0,01 g kaaliumpermanganaadi lahustamisel ühes liitris vees värvub lahus märgatavalt roosaks. Selle lahuse 1 ml sisaldab 0,00001 g nimetatud ainet. Iga milliliiter vett sisaldab umbes 30 tilka. Järelikult iga lahusetilk sisaldab 0,0000003 g kaaliumpermanganaati. Klaasile saab sadestada läike tõttu veel märgatava kullakihi, mille paksus on keskmiselt 0,000000005 cm

jne. Seega laguneb suhkur lahustumisel osakesteks, mille mõõtmed väljenduvad miljondikes sentimeetrites.

Määratu hulk teaduslikke fakte tõestab veenvalt aine atomistlik-molekulaarse ehituse materialistliku teooria õigsust. Vastavalt sellele teooriale koosneb aine üksikutest materiaalsetest osakestest, mida nimetatakse molekulideks (ladinakeelsest sõnast *molecula* — väga väike mass). Molekuli all mõistetakse antud aine väikseimat hulka, mis saab eksisteerida iseseisvalt. Suhkru peenestamisel näiteks saadakse järjest väiksemate mõõtmetega terakesed, kuid iga niisugune terake, nii väike kui ta ka oleks, kujutab endast siiski teatud piirini suhkrut, mitte aga mingisugust muud ainet. Sellise mehaanilise peenestamise piiriks (kui seda oleks tehniliselt võimalik teostada) oleks ilmselt suhkru molekul. Niisugune peenestumine kuni üksikute molekulideni esineb suhkru lahustumisel. Suhkru molekulide edasisel peenestamisel tekiksid juba nende e l e m e n t i d e väikseimad osakesed, milledest suhkur koosneb, nimelt süsiniku, vesiniku ja hapniku osakesed.

Ühe ja sama keemiliselt puhta ühtlase aine molekulid on omavahel sarnased, kuid erinevad teiste ainete molekulidest.

Molekulid on mõõtmetelt väga väikesed. Otseselt ei ole neid võimalik näha ka kõige täiuslikumate mikroskoopide abil. Molekuli läbimõõt (kui teda leppeliselt lugeda kerakujuliseks) väljendub sajamiljondikes sentimeetrites. Niisuguste suuruste tähistamiseks on võetud kasutamisele eri mõõtühik — ongström (tähistatakse märgiga Å). Ongström võrdub ühe sajamiljondiku sentimeetriga (10^{-8}). Toome andmed vesiniku, lämmastiku ja hapniku molekulide läbimõõtude kohta:

Aine	Molekulide läbimõõt	
	sentimeetrites	ongströmites
Vesinik	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$*	2,1
Lämmastik	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	2,5
Hapnik	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	2,7

Molekulide massid on samuti väga väikesed. Neid suurusi ei ole võimalik kindlaks määrata otsese kaalumisega. Neid arvutatakse kaudsel teel. Vesiniku ja hapniku molekulide massid on näiteks:

Aine	Aine ühe molekuli mass (grammides)
Vesinik	$33 \cdot 10^{-25}$
Hapnik	$528 \cdot 10^{-25}$

* Mingi arvu korrutamine arvuga 10^{-8} on sama, kui selle arvu jagamine arvuga, mis väljendub ühega ja kaheksa nulliga. Näiteks $2{,}1 \cdot 10^{-8} = \frac{2{,}1}{100\,000\,000}$.

Mingi aine ühes grammis sisalduvate molekulide arv on väga suur. Üks gramm vesinikku näiteks sisaldab $3 \cdot 10^{23}$ molekuli.

Aine tavalised kaalulised kogused sisaldavad määratu suurt arvu molekule, milledest igaüks eraldi kaalub väga vähe. Nii näiteks tükk suhkrut, mis kaalub 10 grammi, koosneb 18 000 000 000 000 000 000 000 üksikust molekulist, millest igaüks kaalub umbes

$$\frac{56}{100\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}\ \text{g}.$$

Ainete molekulid koosnevad veel väiksematest osakestest — aatomitest.

Aatom kujutab endast aine koostisse kuuluva elemendi väikseimat kogust. Samal ajal on, nagu eespool märgitud, väikseimaks iseseisvalt eksisteeriva aine (liht- või liitaine) koguseks molekul. Vee väikseim osake näiteks on tema molekul (vee aatomeid ei ole olemas); gaasilise vesiniku (s. o. lihtaine) väikseimaks osakeseks on vesiniku molekul. Elemendi vesiniku väikseimaks osakeseks aga on tema aatom. Suhkru molekuli koostisse näiteks kuuluvad elementide süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomid (mitte aga molekulid).

Aatomit loeti kaua aega absoluutselt jagamatuks. Käesoleval ajal aga on täielikult tõestatud aatomi ehituse keerukus. Nagu selgub, koosnevad aatomid veel väiksematest materiaalsetest osakestest — elektronidest, prootonitest jt.

„Elektron on niisama *ammendamatu* kui aatomgi," ütleb V. I. Lenin („Materialism ja empiriokritiitsism").

Siit järeldub, et ainel on katkeline, nagu teraline ehitus, kusjuures see teralisus ilmneb mateeria kõigil peenestusastmetel: maailm koosneb üksikutest taevakehadest (galaktikad, tähed, Päike, planeedid, maakera); taevakehad koosnevad üksikutest kehadest, mis omakorda koosnevad molekulidest; molekulid koosnevad aatomitest, aatomid elektronidest, prootonitest jne. Seda aine ehituse iseärasust — tema teralisust — nimetatakse diskreetsuseks.

Eesrindlik materialistlik teadus on kindlaks teinud, et iga diskreetse aatomiosakesega on seotud teatav pidevat ruumi hõlmav laineline materiaalne protsess. See tõestab aine diskreetsuse ja pidevuse ühtsust.

Niisiis on aine samaaegselt katkeline (diskreetne) ja pidev. Molekulid ja aatomid on diskreetsed mateeriaosakesed. Et keemiateadus tegeleb molekulide ja aatomite liikumise uurimisega, siis tuleb meil tegemist teha peamiselt aine nende omadustega, mis on tingitud tema diskreetsusest.

Esimesed teadaolevad kujutlused aatomite kohta kuuluvad hindu filosoofiasse (1000 aastat enne meie ajaarvamist). Seejärel arendasid atomistlikke kujutlusi Vana-Kreeka filosoofid Demokritos, Leukippos ja Epikuros, kes elasid mõned sajandid enne meie ajaarvamist. Need katsetega kontrollimata kujutlused olid aga naiivsed ja primitiivsed.

Eesrindlikud mõtlejad pöörasid kogu ajaloo vältel tähelepanu atomistikale. Nii kaitses seda hüpoteesi XVII sajandi esimesel poolel prantsuse teadlane Gassendi. 1672. aastal rääkis aatomitest kui üksikutest osakestest tuntud inglise teadlane Isaac Newton. Nende teadlaste vaated aga olid ebatäiuslikud ja ebaselged.

Atomistlik-molekulaarse teooria tegelikuks rajajaks oli M. V. Lomonossov. Oma töös „Matemaatilise keemia elemendid", mis ilmus 1741. aastal, kirjutas ta, et element on keha osa, mis ei koosne enam teistest, veel väiksematest kehadest, ja et elemendid erinevad üksteisest. Täiesti selge on, et Lomonossovi termin „element" langeb ühte praeguse aatomi mõistega. Lomonossov märkis, et korpusklid on elementide väikese massiga kogumikud. Korpuskli all tuleb mõista molekuli. Edasi kirjutas Lomonossov, et korpusklid on erinevad, kui nende elemendid on erinevad ja erineval viisil ühendatud või esinevad erineval arvul, ja et sellest on tingitud kehade lõpmatu mitmekesisus. Niisiis formuleeris Lomonossov juba kaua aega enne välismaa teadlasi selgesti atomistlik-molekulaarse teooria põhilised seadused.

Vaatamata Lomonossovi poolt antud täiesti selgetele ja täpsetele kujutlustele valitses välismaa teaduses veel palju aastaid ebamäärasus. Niisuguseid mõisteid, nagu aatom, molekul, ekvivalent, liht- ja liitaine ei eritletud omavahel. 1860. aastal kutsuti kokku rahvusvaheline keemikute kongress, kus täpsustati keemia tähtsamad mõisted. Selle kongressi töödest võttis aktiivselt osa D. I. Mendelejev.

Võiks arvata, et pärast 1860. aastat atomistika saavutas täieliku võidu. Leidus siiski reaktsionääre, kes igati püüdsid eitada aatomite ja molekulide olemasolu. Kõige silmapaistvam neist oli juba eespool nimetatud saksa keemik-idealist W. Ostwald, kes kinnitas, et käsitletud diskreetsed osakesed ei ole tunnetatavad ja on ettekujutuse vili ega eksisteeri tegelikkuses. Alles XX sajandi alguses olid Ostwald ja tema jüngrid sunnitud silmanähtavate faktide survel alla andma ning tunnistama aatomite ja molekulide teaduslikku autentsust.

Mateeria ehituse diskreetsuse (teralisuse) mõiste maksvuselepääsuni jõudis teadus võitluses idealistide valede ebateaduslike vaadetega. Need vaated on nüüd täielikult ümber lükatud uute teaduslike avastustega füüsikas ja keemias.

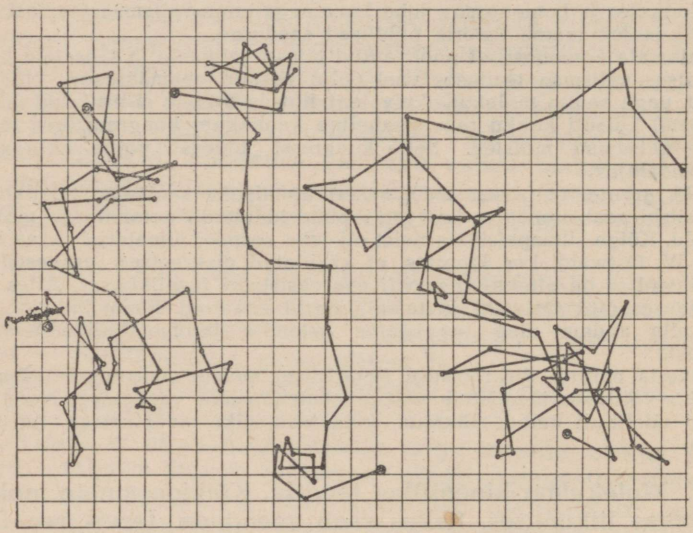
§ 2. Molekulaar-kineetiline teooria. Kõikide ainete molekulid on pidevas liikumises. Selles saab veenduda terve rea faktide najal. Niisuguste faktide hulka kuulub näiteks lillede ja parfüümi lõhna levimine jne. Kui tiiglisse valada veidi broomi ja katta tiigel kõrge klaaskupliga, siis mõne aja pärast täidab broomi aur kogu kuplialuse ruumi, segunedes seal oleva õhuga. Broomi aur on 5,5 korda õhust raskem, kuid sellest hoolimata liigub ta üles ja levib tiiglist igas suunas. See tõestab, et broomi molekulid on alalises liikumises. Ühe gaasi sissetungimist teise gaasi keskkonda, mis on tingitud selle gaasi molekulide liikumisest, nimetatakse d i f u s i o o n i k s (ladinakeelsest sõnast *diffusio*, mis tähendab aeglast segunemist).

Gaaside difusiooni võib märgata ka metallides ja teistes ainetes, kusjuures siin esineb valivus. Nii näiteks tuline pallaadium laseb väga kergesti läbi vesinikku, sula hõbedast aga pääseb läbi ainult hapnik; tuline kvarts laseb kergesti läbi heeliumi.

Difusiooni võib täheldada ka vedelikes. Selle vaatlemiseks valame veega täidetud silindri põhjale lehtriga varustatud pika toru abil näiteks kontsentreeritud vasevitriolilahust. Et selle lahuse erikaal on suurem kui 1 (s. o. suurem kui vee erikaal), siis

ta jääb silindri põhjale. Aja jooksul tungib vasevitriol järjest kõrgemale ja kõrgemale, mille üle saab otsustada selle aine lahusele iseloomuliku sinise värvuse levimise järgi. Vaatamata sellele, et silinder on täiesti liikumatu ja vedelikke temas mehaaniliselt ei segata, jaguneb vasevitriol teatava aja vältel ühtlaselt kogu vee massis. See toimub ainult selle tõttu, et vasevitrioli ja vee osakesed on kaootilises liikumises.

Eriti veenvalt tõestab vedeliku molekulide liikumist nähtus, mille avastas 1828. aastal botaanik Brown. See nähtus seisab selles, et vedelikus hõljuvad mikroskoopiliselt väikesed osakesed on alalises korrapäratus liikumises. Mingis suunas liikuv tahke



Joon. 6. Browni liikumine.

osake (näiteks vees olev tolmuterake) muudab järsku oma liikumise suunda, liigub teatud aja vältel uues suunas, seejärel muudab jälle suunda ja nii lõputult. Joonisel 6 on kujutatud üksikute osakeste liikumised võrdsete ajavahemike jooksul. Seda nähtust nimetatakse „B r o w n i l i i k u m i s e k s".

„Browni liikumist" ei katkesta jahutamine ega soojendamine (need vastavalt ainult aeglustavad või kiirendavad seda) jne.

Varem loeti „Browni liikumise" põhjustajaks elektrilisi jõude, ebaühtlase soojenemise tõttu tekkivaid voolusid jne. Praegu on tõestatud nende seletuste põhjendamatus. On kindlaks tehtud, et „Browni liikumine" on tingitud just vedeliku molekulide liikumisest. Vees hõljuva tahke osakese (näiteks tolmuterakese) keerukas liikumine on seletatav vee molekulide ebaühtlaste löökidega selle osakese pihta.

Molekulid liiguvad ka tahketes kehades. Sellele viitavad tahkete ainete (näiteks külma käes oleva jää) aurumise ning paljude tahkete ainete (näiteks kampri, mentooli, tümooli jt.) lõhna levimise faktid. Metalli molekulide difusioonivõimet saab tõestada järgmise katsega: kui valmistada varb, mille üks ots sisaldab puhast seatina, teine ots aga on seatina ja kulla sulam, siis mõne aasta pärast leidub kulda varva kõikides osades.

Kõik toodud faktid tõestavad vaieldamatult molekulide katkestamatut liikumist tahketes, vedelates ja gaasilistes ainetes.

Molekulide liikumise kiirus oleneb põhiliselt aine iseloomust, tema olekust (tahke, vedel või gaasiline) ja temperatuurist.

Tahke keha molekulid võnguvad oma keskmise asendi ümber. Soojendamisel molekulide võnkeamplituudid suurenevad järjest rohkem ja rohkem, mille tõttu võnkumise tsenter kaob ja molekulid nagu rebitakse oma kohalt ära. Nad hakkavad liikuma korrapäratult (keha sulamine) või lendavad kehast hoopis välja (tahke keha aurumine — sublimeerumine).

Vedelates kehades liiguvad võnkuvad molekulid mitmes suunas. Mõned molekulid võivad üksteisega kokku põrgates omandada nii suure kiiruse, et nad on suutelised ületama molekulaarseid kohesioonijõude. Niisugused molekulid lendavad vedeliku kohal olevasse ruumi (vedeliku aurumine). Mida kõrgem on temperatuur, seda suurem on molekulide liikumise kiirus ja seda rohkem lendab neid vedelikust välja (aurumise kiirus suureneb temperatuuri tõusuga). Keemistemperatuuril muutub see protsess eriti intensiivseks.

Gaasiliste ainete molekulide liikumine on korrapäratu — nad liiguvad kõikides suundades. Molekulaarsed kohesioonijõud on seejuures äärmiselt väikesed. Seepärast gaas, nii vähe kui teda ka on, täidab kogu nõu, milles ta asub.

Ühe ja sama aine molekulid ei liigu samal temperatuuril sama kiirusega. Seepärast mõistame molekulide liikumise kiiruse all teatud keskmist kiirust. Näitena võib tuua järgmisi andmeid:

Gaas	Molekulide liikumise keskmine kiirus normaaltingimustes (m/sek)
Vesinik	1692
Hapnik	425,1
Süsihappegaas	362,5

Gaaside molekulide liikumise keskmiste kiiruste erinevused on seotud nende molekulide masside erinevusega: mida suurem on mass, seda väiksem on molekuli liikumise kiirus (loetletud gaasidest on väikseim molekuli mass vesinikul, suurim süsihappegaasil).

Nagu eespool märgitud, on molekulide arv ruumalaühikus väga suur. Molekulide liikumise suur kiirus ja korrapäratus põhjustab gaasis määratu suure arvu kokkupõrkeid molekulide vahel, nagu nähtub järgmistest andmetest mõningate gaaside kohta normaaltingimustes:

Gaas	Molekulide kokkupõrgete arv sekundis
Vesinik	15 100 000 000
Hapnik	6 550 000 000
Kloor	9 960 000 000

Iga kokkupõrge muudab molekuli liikumise suunda. Selle tulemusena ei lenda näiteks õhku lastud gaasi pilv momentaanselt igale poole laiali (nagu seda võiks oodata molekulide liikumise suure kiiruse tõttu), vaid levib aeglaselt (difusiooni teel).

Gaasi poolt anuma seinale avaldatav rõhk on tingitud selle gaasi molekulide löökidest vastu seina. Kui võtta mingi gaas ja suruda ta kahekordselt kokku, siis peab sama arv molekule mahtuma kaks korda väiksemasse ruumi. Molekulide löökide arv vastu anuma seina ajaühiku vältel suureneb samuti kaks korda, mille tõttu ka gaasi rõhk kahekordistub (Boyle'i-Mariotte'i seadus).

Temperatuuri tõusuga suureneb ka molekulide liikumise keskmine kiirus, näiteks:

Gaas	Molekulide liikumise keskmine kiirus (m/sek)		
	—100°	0°	+100°
Kloor	227	285	334
Hapnik	338	425	497
Vesinik	1354	1692	1987

Vesiniku osakeste kiirus Päikese pinnal valitseva temperatuuri (umbes 6000°) juures on 8000 m/sek, temperatuuril 20 000° aga oleks see umbes 16 000 m/sek. Võrdluseks märgime, et püssikuuli kiirus on umbes 800 m/sek ja rongi kiirus 20 m/sek.

Molekulide liikumise kiiruse suurenemine põhjustab tahkete kehade vedelaks ja gaasiliseks muutumist, kehade ruumala suurenemist soojendamisel ja rida teisi füüsikalisi nähtusi.

§ 3. Molekulid ja aatomid. Molekuli sisemuses liiguvad omakorda aatomid. Viimased teaduslikud avastused on vaieldamatult tõestanud ka aatomisisese liikumise olemasolu. Kõikide ainete molekulid sisaldavad täisarvu aatomeid. Nagu eespool märgitud, nimetatakse aatomiks väikseimat keemilise elemendi kogust, mida

saavad sisaldada mitmesuguste ainete molekulid, mille koostisosaks on see element.

Ühe ja sama elemendi aatomid on praktiliselt ühesugused, kuid erinevad teiste elementide aatomitest. Aatomite mõõtmed ja massid on väga väikesed. Ühe vesinikuaatomi mass näiteks on 0,000000000000000000000000167 g = $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g, hapnikuaatomi mass aga $26{,}4 \cdot 10^{-24}$ g. Kui vesinikuaatom lugeda leppeliselt kerakujuliseks, siis on tema läbimõõt umbes 1 ongström (10^{-8} cm).

Mitmesuguste ainete molekulide koostisse kuuluvate aatomite arv on mitmesugune. On molekule, mis koosnevad ainult ühest aatomist. Niisuguseid molekule omavate ainete hulka kuuluvad heelium, neoon, argoon jt. Ka metallide aurud koosnevad molekulidest, mis sisaldavad ühtainsat aatomit (näiteks elavhõbeda, tsingi, kaaliumi jt. aurud). Paljude lihtgaaside (vesiniku, hapniku, kloori, lämmastiku jt.) molekulid koosnevad kahest vastava elemendi aatomist. Vingugaasi molekul koosneb samuti kahest aatomist, kuid need on erinevate elementide aatomid: üks on süsiniku ja teine hapniku aatom. Vee molekul koosneb kahest vesinikuaatomist ja ühest hapnikuaatomist. On molekule, mis koosnevad mitmekümnest erisugusest aatomist. Suhkru molekul näiteks sisaldab 12 süsinikuaatomit, 22 vesinikuaatomit ja 11 hapnikuaatomit (kokku järelikult koosneb suhkru molekul 45 aatomist). Mitmesuguste valkude molekulide koostises on sadu ja tuhandeid aatomeid.

Atomistlik-molekulaarne teooria võimaldab sügavamalt käsitleda I peatükis toodud põhimõisteid. Keemiliselt puhtad ained koosnevad ühesugustest molekulidest. Keemiliselt puhas vesi näiteks sisaldab ainult vee molekule ja mitte mingisuguseid teisi molekule.

Atomistlik-molekulaarse teooria põhjal on kerge kindlaks määrata erinevust liht- ja liitainete vahel. Lihtainete molekulid koosnevad ühesugustest aatomitest, s. t. ühe ja sama elemendi aatomitest. Vesiniku molekul näiteks sisaldab 2 aatomit, mis mõlemad on ühesugused. Just seepärast ei anna tulemusi katsed lagundada lihtaineid harilike keemiliste meetoditega: me ei saa seejuures mingeid uusi aineid. Liitainete molekulid koosnevad erisugustest aatomitest — nende elementide aatomitest, mis kuuluvad antud liitaine koostisse. Vee molekul näiteks sisaldab vesiniku ja hapniku aatomeid, suhkru molekul süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomeid, jne. Liitaine lagundamisel me lahutame ühe elemendi aatomid teise elemendi aatomitest. Üksikute elementide aatomid ühinevad seejuures omavahel ja moodustavad vastavate lihtainete molekulid. Vee lagundamisel elektrivooluga näiteks lagunevad vee molekulid vesiniku ja hapniku aatomiteks, mis omavahel ühinedes moodustavad reaktsiooni saaduste — vesiniku ja hapniku — molekulid. Seejuures tekib ühest lähteainest kaks erinevat reaktsiooni saadust. Niisiis võime teha järgmised järeldused:

1. *Segud ja lahused koosnevad erinevatest molekulidest.*
2. *Keemiliselt puhtad ained koosnevad ühesugustest molekulidest.*
3. *Lihtained koosnevad ühesuguseid aatomeid (ühe ja sama elemendi aatomeid) sisaldavatest molekulidest.*
4. *Liitained koosnevad erisuguseid aatomeid (erinevate elementide aatomeid) sisaldavatest molekulidest.*

§ 4. Keemilised nähtused atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt. Elemendid on mitmesuguste liitainete koostises üksikute aatomitena, mitte aga tervete molekulidena. Vesi näiteks sisaldab kaks aatomit vesinikku, kuid ei sisalda ühtki vesiniku molekuli (gaasilist vesinikku vesi ei sisalda). Samuti ei ole ühtki vesiniku molekuli suhkru molekulis, mis sisaldab 22 aatomit vesinikku. Vee külmumisel, tema aurumisel ja auru kondenseerumisel vedelaks veeks selle aine koostis ei muutu. Niisugused nähtused on füüsikalised. Kui aga visata vette tükike metallilist naatriumi, siis toimub hoopis teise iseloomuga nähtus: naatriumiaatomid tõrjuvad vesinikuaatomid veest välja ja asuvad ise nende asemele. Selle tulemusena tekivad naatriumhüdroksüüdi molekulid, millel on vee molekulist erinev aatomiline koostis: vee molekul koosneb kahest vesinikuaatomist ja ühest hapnikuaatomist, naatriumhüdroksüüdi molekul aga ühest naatriumiaatomist, ühest vesinikuaatomist ja ühest hapnikuaatomist. Naatriumi toime veesse on keemiline nähtus. Järelikult:

1. *Füüsikaliste nähtuste puhul molekulide aatomiline koostis ei muutu.*
2. *Keemiliste reaktsioonide puhul toimub molekulis aatomite ümberrühmitumine, kusjuures reaktsiooni saaduste molekulid erinevad lähteainete molekulidest oma aatomilise koostise poolest.*

Keemia on niisiis teadus, mis käsitleb kehade koostise kvantitatiivse muutumise tulemusena toimuvaid kvalitatiivseid muutusi.

Aatomil, nagu juba eespool märgitud, on keerukas struktuur. Keemiliste reaktsioonide puhul see struktuur põhiliselt siiski ei muutu. Seepärast loetakse aatomeid keemiliselt jagamatuteks (aatomite purustamiseks tuleb kasutada hoopis teistsuguseid meetodeid, mis täielikult erinevad keemias tavaliselt kasutatavatest meetoditest).

Reaktsioonist osa võtvate ainete koostisse kuuluvate elementide üldine aatomite arv on enne ja pärast reaktsiooni sama: lähteainete molekule moodustavad aatomid rühmituvad ainult ümber, kusjuures tekivad uued (reaktsiooni saaduste) molekulid.

Et elementide aatomite üldine arv reaktsiooni käigus ei muutu, siis on selge, et lähteainete kaalude summa võrdub reaktsiooni saaduste kaalude summaga (Lomonossovi seadus).

§ 5. Aatomi mass ja gramm-aatom. Arvud, mis väljendavad elementide aatomite massi grammides, on väga väiksed murrud. Nii on vesinikuaatomi mass

$$0{,}00000000000000000000001670 \text{ g},$$

ühe kõige raskema aatomi — uraaniaatomi — mass aga

$$0{,}00000000000000000000392 \text{ g}.$$

Mitmesuguste arvutuste puhul on niisuguste arvudega opereerimine väga ebamugav. Seoses sellega oli tarvis kasutusele võtta uus massiühik, mis oma suuruselt oleks lähedane üksikute aatomite ja molekulide massile. Pärast pikki otsinguid ja teaduslikke diskussioone otsustati võtta aluseks eriline keemiline massiühik (k.m.ü.), mis võrdub ühe kuueteistkümnendikuga hapnikuaatomi massist. Seda ühikut nimetatakse ka „hapnikuühikuks" (h. ü.). Seega loetakse ühe hapnikuaatomi massiks leppeliselt 16 k.m.ü. (16 h.ü.). Sel juhul ühe vesinikuaatomi mass väljendub arvuga 1,008 h. ü.; väävliaatomi mass on hapnikuaatomi massist kaks korda suurem, seega 32 h.ü. jne. Samad arvud väljendavad ka nimetatud elementide aatomkaalusid.

Mitmesuguste elementide aatomite masside väljendused grammides ja hapnikuühikutes ei erine omavahel põhimõtteliselt millegi poolest. Igasugust massi, mis on väljendatud grammides, saab väljendada ka hapnikuühikutes ja vastupidi. Selleks on ainult tarvis teada suhteid grammi ja hapnikuühiku vahel. Need suhted on:

$$1 \text{ h.ü.} = 0{,}00000000000000000000001660350 \text{ g}$$

või ümardatult

$$1 \text{ h.ü.} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ g};$$

$$1 \text{ g} = 602\,283\,000\,000\,000\,000\,000 \text{ h. ü.}$$

või ümardatult

$$1 \text{ g} = 6 \cdot 10^{23} \text{ h.ü.}$$

Ajalooliselt on kujunenud nii, et keemias on laialdaselt kasutusele võetud termin „aatomkaal". Seejuures esialgselt käsitleti seda mõistet kui antud elemendi aatomi kaalu ja ühe kuueteistkümnendiku hapnikuaatomi kaalu suhet. Nüüd saab anda sellele mõistele konkreetsema sisu:

Aatomkaal on elemendi aatomi mass (kaal) hapnikuühikutes.

Möödunud sajandi esimesel poolel, kui atomistlik-molekulaarsed kujutlused olid ebaselged, kasutati keemias laialdaselt empiirilisi suurusi, mida nimetati ekvivalentideks. Tehti kindlaks ekvivalentide seadus, mille järgi elemendid reageerisid omavahel ekvivalent ekvivalendiga. Ühikuks võeti vesiniku ekvivalent, s. t. 1 g. Teiste elementide ekvivalendid, mis leiti katselisel teel, olid: hapnikul 8 g, magneesiumil 12 g jne. Keemilise reaktsiooni puhul 1 g

vesinikku ühines ühe ekvivalendi, s. o. 8 g hapnikuga, andes vee; 1 ekvivalent magneesiumi (12 g) ühines põlemisel 1 ekvivalendi, s. o. 8 g hapnikuga (seejuures tekkis magneesiumoksüüd) jne.

Mõned elemendid võtsid erinevatest reaktsioonidest osa erinevate ekvivalentidega. Väävli ekvivalent näiteks oli ühendites vesinikuga 16 g, ühendites hapnikuga aga 8 g (vääveldioksüüdis) ja 5,33 g (väävelhappe anhüdriidis).

Atomistlikele kujutlustele üleminekul hakati aatomkaalusid kindlaks määrama ekvivalentide suuruste võrdlemise teel. Edasi võeti tarvitusele valentsi mõiste ning leiti seos aatomkaalu, ekvivalendi ja valentsi suuruste vahel. See seos osutus väga lihtsaks:

$$E = \frac{A}{V},$$

kus E — ekvivalent, A — aatomkaal, V — elemendi valents. Nii on hapnikul $A = 16$, $V = 2$ ja $E = 8$. Toodud seose abil parandati keemias paljude aatomkaalude suurused ja täpsustati elementide valentsid. Eriti suure panuse andis selles küsimuses D. I. Mendelejev, kes oma tabelit kasutades täpsustas paljude elementide aatomkaale.

Suure vaidluse kutsus esile küsimus, mida võtta aatomkaalude aluseks. Esitati palju mitmesuguseid ettepanekuid. Tähtsamad neist on kaks järgnevat. Dalton tegi ettepaneku võtta lähtesuuruseks vesinikuaatomi kaal (vesinikuühik). Hapniku aatomkaal oleks sel juhul olnud 15,87. „Vesinikuskaala" osutus aga vähe otstarbekohaseks, sest vesinikuga reageerib vähe teisi elemente, see reaktsioon oleks aga olnud väga tähtis elemendi ekvivalendi määramisel, mis omakorda on aatomkaalu arvutamise aluseks. Viljakamaks osutus Stassi ettepanek, mille järgi tuli aluseks võtta hapnik. See element reageerib peaaegu kõikide teiste elementidega. Teades hapniku ekvivalenti (8 g), saab katselisel teel (ekvivalentide seaduse põhjal) leida teiste elementide ekvivalendid ning järelikult ka nende aatomkaalud.

Selleks, et vesiniku ja hapniku „skaalaga" väljendatud aatomkaalude suurused eriti ei erineks üksteisest ja et need suurused ei oleks väiksemad kui 1, leiti otstarbekohaseks ümardada hapniku aatomkaal täisarvuni 16 (enne oli ta 15,87). Siit saadigi keemiline massiühik (hapnikuühik), mis võrdub ühe kuueteistkümnendikuga hapnikuaatomi massist.

Käesoleval ajal on üldiselt kasutusel aatomkaalude „hapnikuskaala". Seoses sellega, et praegu on välja töötatud meetodid üksikute aatomite massi määramiseks grammides, osutus võimalikuks arvutada eespool märgitud seost kahe massiühiku — grammi ja hapnikuühiku — vahel. See asjaolu omakorda võimaldab loobuda aatomi massi kui teatud suhte abstraktsest käsitlemisest ja annab võimaluse väljendada neid masse konkreetsetes, reaalsetes massiühikutes — hapnikuühikutes.

Keemias on mitmesuguste arvutuste puhul suure tähtsusega eriline elementide kaaluline kogus, mida nimetatakse gramm-aatomiks.

Gramm-aatomiks nimetatakse elemendi kogust grammides, mis arvuliselt võrdub selle elemendi aatomkaaluga.

Väävli aatomkaal näiteks on 32 h.ü.; väävli gramm-aatom kaalub 32 g. Elavhõbeda aatomkaal on 200 h.ü.; elavhõbeda gramm-aatom kaalub 200 g jne.

Kõikide elementide gramm-aatomid sisaldavad võrdse arvu ja nimelt $6 \cdot 10^{23}$ üksikut aatomit.

Suurust $6 \cdot 10^{23}$ (täpsemalt $6{,}02 \cdot 10^{23}$) nimetatakse Avogadro arvuks ja tähistatakse tähega N (N trükitakse siin kursiivis, et

teda eristada harilikust tähest N, mis on element lämmastiku keemiline märk).

Et meil ei ole võimalust üksikute elementide aatomite arvu otseselt loendada, siis gramm-aatomi abil saame reguleerida omavahel reageerivate elementide aatomite arvu. Kui näiteks on teada, et väävli ja raua vahel toimuva ühinemisreaktsiooni puhul 1 aatom rauda ühineb 1 aatomi väävliga (andes reaktsiooni saadusena väävelraua molekuli), siis reaktsiooniks tuleb võtta 1 gramm-aatom kumbagi elementi, s. t. 56 g rauda ja 32 g väävlit (1 raua-aatom kaalub 56 h.ü. ja 1 väävliaatom 32 h.ü.). Raua- ja väävliaatomite vajalik suhe jääb muidugi püsima, kui nende ainete kaalulisi koguseid võrdeliselt suurendada või vähendada. Nii võib võtta:

56 kg	raua kohta	32 kg	väävlit
28 g	„ „	16 g	„
112 „	„ „	64 „	„
1 „	„ „	0,57 „	„
7 mg	„ „	4 mg	„ jne.

Gramm-aatomid võimaldavad otsustada aatomite arvu üle mitmesuguste ainete molekulides. Näiteks on katseliselt kindlaks tehtud, et 27 g alumiiniumi ühineb 106,5 g klooriga, kusjuures tekib liitaine alumiiniumkloriid. Alumiiniumi aatomkaal on 27; järelikult 27 g alumiiniumi on selle elemendi 1 gramm-aatom. Kloori aatomkaal on 35,5; järelikult 106,5 g kloori on selle elemendi 3 gramm-aatomit (106,5 : 35,5 = 3). Nii tuleb alumiiniumkloriidi tekkimisel 1 gramm-aatomi alumiiniumi kohta 3 gramm-aatomit kloori. See tähendab, et nimetatud liitaine molekulides sisaldub iga alumiiniumiaatomi kohta 3 klooriaatomit. Analoogiliselt saab katseliste andmete põhjal otsustada ka teiste liitainete molekulide koostise üle.

Analoogiliselt gramm-aatomiga võib kasutusele võtta milligramm-aatomi, kilogramm-aatomi jne. mõisted. Väävli puhul näiteks oleks gramm-aatom 32 g, kilogramm-aatom 32 kg, milligramm-aatom 32 mg jne. Selge on, et

1 kilogramm-aatom = 1000 gramm-aatomit,
1 gramm-aatom = 1000 milligramm-aatomit.

§ 6. Molekuli mass ja gramm-molekul. Molekuli mass grammides, nagu me juba teame, kujutab endast samuti väga väikest murdu, mida on ebamugav kasutada. Seepärast väljendatakse seda massi samades ühikutes nagu üksiku aatomi massi, s. t. hapnikuühikutes. Samades ühikutes väljendatakse ka molekulkaalu.

Arvu, mis näitab, mitu hapnikuühikut kaalub antud aine üks molekul, nimetatakse selle aine molekulkaaluks.

Vee molekulkaal näiteks on 18 h. ü., suhkru molekulkaal 342 h. ü. jne. Teiste sõnadega, 1 vee molekul kaalub 18 h. ü., 1 suhkru molekul aga 342 h. ü.

Nagu eespool märgitud, ei ole üksikud molekulid otseselt vaadeldavad. Seoses sellega kasutatakse keemia praktikas erilisi ainete kaalulisi koguseid, mida nimetatakse gramm-molekulideks ehk lühendatult m o o l i d e k s.

Gramm-molekuliks (ehk mooliks) nimetatakse aine kogust grammides, mis arvuliselt võrdub selle aine molekulkaaluga.

Vee molekulkaal näiteks on 18 h. ü. ja vee gramm-molekul (mool) kaalub 18 g; väävelhappe molekulkaal on 98 h. ü. ja väävelhappe gramm-molekul (mool) kaalub 98 g jne.

Molekulkaalu tähistatakse leppeliselt tähega *M*. Järelikult vee puhul $M = 18$ h. ü. ja mool = 18 g.

Iga aine gramm-molekul sisaldab määratu suure arvu üksikuid molekule:

kõikide ainete gramm-molekulid sisaldavad sama arvu molekule ja nimelt $6 \cdot 10^{23}$ üksikut molekuli.

Seega sisaldab mistahes aine gramm-molekul niisama palju molekule, kui palju aatomeid sisaldab mistahes elemendi gramm-aatom, ja nimelt Avogadro arvu $N = 6 \cdot 10^{23}$.

Avogadro arvu arvuline suurus on määratud rea erinevate meetoditega. Kõik määramised andsid hästi ühtelangevaid suurusi ja käesoleval ajal võib Avogadro arvu lugeda täiesti kindlaksmääratuks.

Arv $6 \cdot 10^{23}$ on määratu suur. Nii suur arv rukkiteri näiteks kaaluks umbes 100 000 000 000 000 tonni.

Kui elemendi aatomkaal on teada, siis on Avogadro arvu kasutades lihtne arvutada selle elemendi aatomi kaalu grammides. Kaltsiumi aatomkaal näiteks on 40; gramm-aatom kaltsiumi kaalub 40 g; 40 g kaltsiumi sisaldab $6 \cdot 10^{23}$ aatomit. Siit saame ühe kaltsiumiaatomi kaalu:

$$40 \text{ g} : (6 \cdot 10^{23}) = 6{,}7 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Analoogiliselt sellega saab Avogadro arvu kasutades antud molekulkaalu järgi arvutada molekuli kaalu grammides. Vee molekulkaal näiteks on 18. Vee gramm-molekul (18 g) sisaldab $6 \cdot 10^{23}$ molekuli. Siit saame ühe vee molekuli kaaluks

$$18 \text{ g} : (6 \cdot 10^{23}) = 3 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Analoogiliselt gramm-molekuliga on kasutusel ka kilogramm-molekul (ehk kilomool) = 1000 mooli ja milligramm-molekul (ehk millimool) = 0,001 mooli.

§ 7. Ruumalaliste suhete seadus. Mööduvad sajandi alguses (1805—1808) tegi Gay-Lussac kindlaks keemiliselt omavahel reageerivate gaaside ruumalade kvantitatiivsed suhted ning suhted reaktsioonist osa võtvate lähtegaaside ja reaktsiooni gaasiliste saaduste ruumalade vahel. Need suhted on lihtsad:

1. *Gaasid ühinevad omavahel lihtsates ruumalalistes suhetes (omavahel võrdsetes või kordsetes).*
2. *Reaktsiooni gaasiliste saaduste ruumalad on lihtsates suhetes lähtegaaside ruumaladega.*

Näiteid.

1. Kaks ruumalaühikut vesinikku ja üks ruumalaühik hapnikku annavad ühinedes kaks ruumalaühikut veeauru.
2. Üks ruumalaühik kloori ja üks ruumalaühik vesinikku annavad ühinedes kaks ruumalaühikut kloorvesinikku.
3. Kolm ruumalaühikut vesinikku ja üks ruumalaühik lämmastikku annavad kaks ruumalaühikut ammoniaaki.

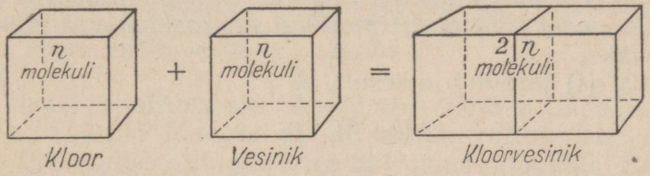
Toodud seaduspärasust nimetatakse Gay-Lussac'i ruumalade seaduseks (ka Gay-Lussac'i teiseks seaduseks).

§ 8. Avogadro seadus. Gaasilises olekus ilmutavad ained mõningate omaduste tähelepanuväärset ühtsust. Kui näiteks ühesuguselt muuta rõhku, siis muudavad tahked ja vedelad ained oma ruumala erinevalt, kõik gaasid aga praktiliselt ühesuguselt (Boyle'i-Mariotte'i seadus). Sama arvu temperatuurikraadide võrra soojenedes paisuvad tahked ja vedelad ained erinevalt, kõik gaasid aga praktiliselt ühesuguselt (Gay-Lussac'i esimene seadus).

Nende ja terve rea teiste faktide seletamiseks püstitas itaalia füüsik A. Avogadro 1811. aastal hüpoteesi, mis praegu on üheks põhilisemaks keemia seaduseks. Avogadro seadus ütleb:

> *antud füüsikaliste tingimuste juures* a) on kõikide gaaside võrdsetes ruumalades võrdne arv molekule, ja vastavalt b) mitmesuguste gaaside sama arv molekule asub võrdsetes ruumalades.*

Käesoleval ajal on õnnestunud kindlaks teha gaasi molekulide arvu ruumalaühikus. Nii sisaldab 1 cm^3 gaasi normaalsetes füüsikalistes tingimustes (0° C ja 760 mm Hg) $2{,}69 \cdot 10^{19}$ molekuli.



Joon. 7. Gaaside ruumala vahekord kloori ja vesiniku vahelises reaktsioonis.

Toetudes Avogadro seadusele, saab kindlaks määrata mõnede gaaside molekulide koostisse kuuluvate aatomite arvu. Katseliselt näiteks on kindlaks tehtud, et 1 liiter vesinikku annab 1 liitri klooriga ühinemisel 2 liitrit kloorvesinikku. Tähistame 1 liitris gaasis sisalduvate molekulide arvu tähega *n*. Siis sisaldab 2 liitrit kloorvesinikku 2*n* molekuli, kusjuures iga kloorvesiniku molekul koosneb kloorist ja vesinikust (elementidena); võetud 1 liiter

* Füüsikaliste tingimuste all mõistetakse gaasi temperatuuri ja rõhku.

vesinikku aga sisaldas ainult n vesiniku molekuli. Siit järeldub, et vesiniku ja kloori ühinemise reaktsiooni puhul iga vesiniku molekul nagu lõhestub kaheks osaks.

Käesoleva ajani ei ole teada ühtegi fakti, kus vesiniku molekul lõhestuks mõneks teiseks arvuks osadeks. See annab õiguse järeldada, et vesiniku molekul koosneb kahest aatomist. Sama järeldust kinnitab rida teisi fakte. Analoogiliselt on kindlaks tehtud, et ka paljude teiste lihtgaaside (hapniku, lämmastiku, kloori jne.) molekulid koosnevad kahest aatomist.

Gaasi (või auru) erikaal D vesiniku suhtes näitab, mitu korda näiteks 1 liiter seda gaasi on raskem 1 liitrist vesinikust (kui mõlemad gaasid on samades füüsikalistes tingimustes). Kui süsihappegaasi erikaal D on 22, siis see tähendab, et 1 liiter seda gaasi on 22 korda raskem 1 liitrist vesinikust. Avogadro seaduse kohaselt aga nii 1 liiter vesinikku kui ka 1 liiter süsihappegaasi sisaldavad võrdse arvu molekule. Järelikult on 1 liiter süsihappegaasi 1 liitrist vesinikust 22 korda raskem sellepärast, et süsihappegaasi molekul on 22 korda raskem vesiniku molekulist.

Tähistame antud gaasi molekulkaalu tähega M, vesiniku molekulkaalu aga tähega M_v. 1 liitris sisalduvate gaasi molekulide arvu tähistame endiselt n. Siis kaalub 1 liiter antud gaasi $M \cdot n$ ja 1 liiter vesinikku $M_v \cdot n$. Vastavalt eeltoodule on gaasi erikaal

$$D = \frac{\text{antud gaasi 1 liitri kaal}}{\text{1 liitri vesiniku kaal}} = \frac{M \cdot n}{M_v \cdot n},$$

kust saame:

$$D = \frac{M}{M_v}, \tag{1}$$

s. t.

gaasi (või auru) erikaal vesiniku suhtes näitab, mitu korda selle gaasi (või auru) molekul on raskem vesiniku molekulist.

Valemist (1) järeldub otseselt, et

$$M = M_v \cdot D. \tag{2}$$

Vesiniku molekul, nagu eespool öeldud, koosneb kahest aatomist ja selle elemendi iga aatom kaalub 1,008 h. ü. Järelikult vesiniku molekul kaalub $1{,}008 \cdot 2 = 2{,}016$ h. ü. Asetades selle suuruse M_v asemele valemisse (2), saame

$$M = 2{,}016 \cdot D \text{ (h. ü.)} \tag{3}$$

või ümardades

$$M = 2D. \tag{4}$$

Niisiis:

aine molekulkaal gaasilises olekus või auruna võrdub selle aine kahekordse erikaaluga vesiniku suhtes.

Näiteks 1 liiter metaani kaalub 0,72 g; 1 liiter vesinikku kaalub 0,09 g; $D = 0{,}72 : 0{,}09 = 8$; $M = 2D = 16$ h. ü. Järelikult metaani molekulkaal $M = 16$. Nii näeme, et Avogadro seadus võimaldab katseliselt leida gaaside molekulkaalu.

Tehnikas väljendatakse gaasi erikaalu sageli mitte vesiniku, vaid õhu suhtes (tähistus D'). Oletame, et 1 liiter gaasi kaalub m grammi. 1 liiter õhku kaalub 1,293 g ja 1 liiter vesinikku 0,09 g. Siis antud gaasi erikaal õhu suhtes on

$$D' = \frac{m}{1{,}293}, \tag{a}$$

sama gaasi erikaal vesiniku suhtes aga

$$D = \frac{m}{0{,}09}. \tag{b}$$

Jagades avaldise (b) avaldisega (a), saame

$$\frac{D}{D'} = \frac{1{,}293}{0{,}09} = 14{,}4, \tag{c}$$

kust $D = 14{,}4 \cdot D'$. Asetades viimase avaldise D asemele valemisse (3), saame (ümardades 28,8 kuni 29-ni):

$$M = 29D', \tag{5}$$

s. t. gaasi molekulkaal on 29 korda suurem tema erikaalust õhu suhtes.

Viimast valemit kasutatakse sageli küsimuse lahendamisel, kas üks või teine gaas on õhust kergem või raskem. Valemist (5) järeldub, et

$$D' = \frac{M}{29}. \tag{6}$$

Suurus D' näitabki, mitu korda on antud gaas õhust kergem või raskem. Järelikult eespool püstitatud küsimuse lahendamiseks piisab, kui jagada gaasi molekulkaal 29-ga. Vääveldioksüüdi puhul näiteks $M = 64$, $D' = 64 : 29 = 2{,}2$. Järelikult on vääveldioksüüd 2,2 korda raskem kui õhk. Üldiselt järeldub valemist (6), et kõik gaasid ja aurud, millel $M > 29$, on õhust raskemad, gaasid ja aurud aga, millel $M < 29$, on õhust kergemad.

§ 9. Gaasi moolruumala. Avogadro seaduse teine osa räägib sellest, et kõikide gaaside puhul täidab võrdne arv molekule samades füüsikalistes tingimustes ühesuguse ruumala. Sâmal ajal kõikide ainete (sealhulgas ka gaaside) gramm-molekulid sisaldavad võrdset arvu molekule. Järelikult peavad kõikide gaaside ja aurude gramm-molekulid samades füüsikalistes tingimustes omama võrdseid ruumalasid. Seda ruumala (nn. moolruumala) on võimalik arvutada näiteks järgmiselt. Katseliselt on kindlaks tehtud, et 1 liiter hapnikku kaalub normaalsetes füüsikalistes tingimustes 1,429 g. Hapniku molekulkaal on 32. Järelikult nimetatud gaasi gramm-molekul kaalub 32 g ja tema ruumala on normaalsetes tingimustes $32 : 1{,}429 = 22{,}4$ liitrit. Sama arvu saaksime ka siis, kui me arvutaksime 1 mooli vesiniku ruumala, 1 mooli süsihappegaasi ruumala jne. (kõik normaalsetes füüsikalistes tingimustes, s. t. temperatuuril 0° C ja rõhul 760 mm Hg).

Niisiis:

kõikide gaaside ja aurude gramm-molekulid (moolid) omavad normaalsetes füüsikalistes tingimustes võrdseid ruumalasid, ja nimelt 22,4 liitrit.

Gaasi moolruumala täpsem suurus on 22,412 liitrit. Praktikas aga kasutatakse enamasti ümardatud suurust 22,4 liitrit.

Kasutades gaasi moolruumala, saab gaaside kohta teostada rea arvutusi. Seejuures on soovitav arvesse võtta, et gaasi kilomooli ruumala on 22,4 m^3 ja millimooli ruumala 22,4 ml.

Näide 1. 1 liiter heeliumi kaalub normaalsetes füüsikalistes tingimustes 0,18 g. Arvutada selle gaasi molekulkaal.

Lahendus. Iga gaasi gramm-molekuli ruumalaks on normaalsetel füüsikalistel tingimustel 22,4 liitrit. See ruumala heeliumi kaalub $0{,}18 \cdot 22{,}4 = 4$ g. See ongi heeliumi gramm-molekuli kaal. Järelikult nimetatud gaasi molekulkaal on 4.

Näide 2. Arvutada 600 kg lämmastiku ruumala, kui selle gaasi molekulkaal on 28.

Lahendus. Lämmastiku gramm-molekul kaalub 28 g. Selle gaasi kilomool kaalub 28 kg ja tema ruumala on 22,4 m^3. Siit

$$\begin{array}{l} 28 \text{ kg} - 22{,}4 \text{ m}^3 \\ 600 \text{ „} - x \end{array} \qquad x = \frac{22{,}4 \cdot 600}{28} = 480 \text{ m}^3.$$

Näide 3. Arvutada 200 milliliitri vääveldioksüüdi kaal, kui tema molekulkaal on 64.

Lahendus. Gaasi millimool kaalub 64 mg ja tema ruumala on 22,4 ml. Järelikult

$$\begin{array}{l} 22{,}4 \text{ ml gaasi kaalub } 64 \text{ mg} \\ 200 \text{ „ „ „ } x \end{array} \qquad x = \frac{64 \cdot 200}{22{,}4} = 571{,}4 \text{ mg}.$$

§ 10. Gaasi oleku võrrand. Eespool oli toodud andmeid normaalsetes füüsikalistes tingimustes (temperatuur 0° C, rõhk 760 mm Hg) olevate gaaside kohta. Praktikas esineb neid tingimusi harva; enamikul juhtudel tuleb töötada gaasidega, mis on teistsugustes temperatuuri ja rõhu tingimustes.

Normaalsest erinevates füüsikalistes tingimustes olevate gaaside kohta arvutuste teostamiseks kasutatakse gaasi oleku võrrandit. See võrrand määrab matemaatilise seose gaasi olekut iseloomustavate suuruste — temperatuuri, rõhu ja ruumala — vahel.

Tähistame normaaltemperatuuri (0° C) tähega t_0, normaalrõhu tähega p_0 ($p_0 = 1$ at $= 760$ mm Hg) ja ühe mooli gaasi ruumala neis tingimustes tähega V_0 ($V_0 = 22{,}412$ liitrit).

Kui rõhku p_0 muutmata soojendada gaasi temperatuurilt t_0 temperatuurini t, siis omandab ta algruumalast erineva ruumala V_1; Gay Lussac'i seaduse järgi

$$V_1 = V_0 (1 + \alpha t), \qquad \text{(a)}$$

kus α on gaasi ruumpaisumise tegur ($\alpha = \frac{1}{273}$).

Kui nüüd samal temperatuuril t muuta rõhku p_0-st kuni p-ni, siis gaas omandab uue ruumala V. Vastavalt Boyle'i-Mariotte'i seadusele on ruumalad V_1 ja V teineteisega seotud järgmiselt:

$$pV = p_0V_1. \quad (b)$$

Asetades avaldisse (b) V_1 asemele tema väärtuse valemist (a), saame

$$pV = p_0V_0(1 + \alpha t), \quad (c)$$

kust

$$\frac{pV}{1 + \alpha t} = p_0V_0. \quad (d)$$

Kui viimasesse valemisse α asemele asetada tema arvuline väärtus ($\alpha = \frac{1}{273}$), siis pärast ühise nimetaja alla viimist saame

$$\frac{pV}{273 + t} = \frac{p_0V_0}{273}. \quad (e)$$

Avaldis $273 + t$ annab gaasi absoluutse temperatuuri, mida tähistame tähega T ($T = 273 + t$; t — gaasi temperatuur Celsiuse skaala järgi). Suuruse 273 tähiseks võib võtta T_0. Asetades need suurused valemisse (e), saame

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}. \quad (f)$$

Avaldis $\frac{p_0V_0}{T_0}$ on püsiv suurus, mida tähistatakse ühe mooli puhul tähega R ($R = \frac{p_0V_0}{T}$) ja nimetatakse universaalseks gaasikonstandiks. Viies selle tähistuse valemisse (f), saame gaasi oleku võrrandi ühe mooli gaasi kohta:

$$pV = RT. \quad (1)$$

Gaasi oleku võrrand n mooli gaasi kohta on:

$$pV = nRT. \quad (2)$$

Kui gaasi kogus on antud grammides, siis $n = \frac{m}{M}$, kus m on gaasi kaal grammides ja M tema gramm-molekul. Sel juhul omandab gaasi oleku võrrand järgmise kuju:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT. \quad (2a)$$

Kui gaasi on V_0 liitrit (normaalsetes füüsikalistes tingimustes), siis $n = \frac{V_0}{22,4}$ ja gaasi oleku võrrandil on järgmine kuju:

$$pV = \frac{V_0}{22,4} \cdot RT. \quad (2b)$$

Gaasikonstandi R arvuline suurus oleneb sellest, missugustes ühikutes on väljendatud gaasi mooli ruumala ja rõhk. Kui ruumala on väljendatud liitrites ($V_0 = 22,412$ liitrit), rõhk aga atmosfäärides ($p_0 = 1$ at), siis gaasikonstant

$$R = \frac{V_0p_0}{T_0} = \frac{22,412 \cdot 1}{273} = 0,082 \ \frac{1 \cdot \text{at}}{^\circ\text{K}}. \quad (3)$$

Kui gaasi ruumala on endiselt väljendatud liitrites, rõhk aga elavhõbedasamba millimeetrites ($p_o = 760$ mm Hg), siis

$$R = \frac{V_o p_o}{T_o} = \frac{22{,}412 \cdot 760}{273} = 62{,}3 \frac{1 \cdot \text{mm Hg}}{^\circ\text{K}}. \quad (4)$$

Näiteid gaasi oleku võrrandi rakendamise kohta.

1. ülesanne. Gaasi molekulkaal on 28. Arvutada, kui palju kaalub 400 liitrit seda gaasi 27° C ja 6 at juures.

Lahendus. Et ülesandes on gaasi ruumala antud liitrites ja rõhk atmosfäärides, siis $R = 0{,}082$. Edasi on antud $M = 28$; $V = 400$; $T = 273 + t = 273 + 27 = 300$. Tundmatu suurusena esineb gaasi kaal m. Leiame selle suuruse valemist (2a):

$$m = Vp \cdot \frac{M}{RT}.$$

Asetades viimasesse avaldisse ülesandes antud andmed, saame

$$m = \frac{400 \cdot 6 \cdot 28}{0{,}082 \cdot 300} = 2732 \text{ g} \approx 2{,}7 \text{ kg}.$$

2. ülesanne. 400 cm³ gaasi kaalub 17° C ja 580 mm Hg juures 0,25 g. Leida gaasi molekulkaal.

Lahendus. Leiame M valemist (2a):

$$M = \frac{mRT}{Vp}.$$

Ülesandes antud tingimuste puhul on $V = 0{,}4$; $p = 580$; $m = 0{,}25$; $R = 62{,}3$; $T = 273 + 17 = 290$. Asetades need suurused viimasesse valemisse, saame

$$M = \frac{0{,}25 \cdot 62{,}3 \cdot 290}{0{,}4 \cdot 580} = 19{,}4.$$

3. ülesanne. 10 kg hapnikku on paigutatud kindlasse nõusse, mille maht on 80 liitrit. Arvutada gaasi rõhk temperatuuril 27° C. Hapniku molekulkaal on 32.

Lahendus. Valemist (2a) leiame, et

$$p = \frac{mRT}{VM}.$$

Vastavalt ülesande tingimustele $m = 10$ kg $= 10\,000$ g; $R = 0{,}082$; $T = 273 + 27 = 300$; $V = 80$; $M = 32$. Asetades need suurused valemisse, saame

$$p = \frac{10\,000 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{80 \cdot 32} = 96 \text{ at}.$$

4. ülesanne. 200 liitrit gaasi on temperatuuril 47° C ja rõhu all 800 mm Hg. Leida gaasi ruumala normaaltingimustes.

Lahendus. Valemist (2b) saame

$$V_o = \frac{22{,}4\ Vp}{RT} = \frac{22{,}4 \cdot 200 \cdot 800}{62{,}3 \cdot 320} \approx 180 \text{ liitrit}.$$

III peatükk

KEEMILISED VALEMID, VÕRRANDID JA ARVUTUSED

§ 1. Elementide keemilised märgid. Keemias tähistatakse kõiki elemente eriliste märkidega. Need märgid kujutavad endast elementide ladinakeelsete nimetuste algtähti (kas ühte või kahte). Vesinikku näiteks nimetatakse ladina keeles *Hydrogenium*; vesiniku keemiline märk on H. Hapnik on ladina keeles *Oxygenium*; selle elemendi keemiline märk on O.

Mõnikord algavad mitmete elementide ladinakeelsed nimetused ühe ja sama tähega, näiteks süsinik — *Carboneum*, kaltsium — *Calcium*, vask — *Cuprum* jne. Sel juhul võetakse elemendi leppeliseks tähistamiseks ladinakeelse nimetuse esimene täht ja kirjutatakse sellele juurde üks järgnevatest tähtedest (igale elemendile erinev). Nii näiteks said oma tähistuse järgmised elemendid:

Süsinik	C	*Carboneum*
Kaltsium	Ca	*Calcium*
Vask	Cu	*Cuprum* jne.

Tähtsamate elementide loetelu koos nende ladinakeelsete nimetustega ja keemiliste märkidega on toodud leheküljel 48.

§ 2. Keemiline (molekulaarne) valem. Kõigil keemiliselt puhta aine molekulidel on ühesugune aatomiline koostis. Kui on teada, missuguste elementide aatomid ja missugusel arvul on antud aine molekuli koostises, siis on võimalik aine molekuli koostist kirjutada valemi kujul. Selleks kirjutatakse vastavate elementide märgid üksteise kõrvale ja iga märgi juurde paremale alla kirjutatakse väikese arvuga molekulis sisalduvate antud elemendi aatomite arv. Nii näitab suhkru valem $C_{12}H_{22}O_{11}$, et selle aine iga molekul sisaldab 12 süsinikuaatomit, 22 vesinikuaatomit ja 11 hapnikuaatomit. Niisuguseid valemeid nimetatakse molekulaarseteks valemiteks.

Mõningate elementide keemiliste märkide tabel

Element	Keemiline märk	Elemendi ladinakeelne nimetus	Keemilise märgi hääldamine valemis
		I. Metallid.	
Alumiinium	Al	*Aluminium*	Alumiinium
Baarium	Ba	*Barium*	Baarium
Elavhõbe	Hg	*Hydrargyrum*	Hüdrárgirum
Hõbe	Ag	*Argentum*	Argentum
Kaalium	K	*Kalium*	Kaalium
Kaltsium	Ca	*Calcium*	Kaltsium
Kuld	Au	*Aurum*	Aurum
Liitium	Li	*Lithium*	Liitium
Magneesium	Mg	*Magnesium*	Magneesium
Mangaan	Mn	*Manganum*	Mangaan
Naatrium	Na	*Natrium*	Naatrium
Nikkel	Ni	*Niccolum*	Nikkel
Raud	Fe	*Ferrum*	Ferrum
Seatina	Pb	*Plumbum*	Plumbum
Tina	Sn	*Stannum*	Stannum
Tsink	Zn	*Zincum*	Tsink
Vask	Cu	*Cuprum*	Kuprum
Vismut	Bi	*Bismuthum*	Vismut
		II. Metalloidid.	
Arseen	As	*Arsenicum*	Arseen
Boor	B	*Boracium*	Boor
Broom	Br	*Bromum*	Broom
Fluor	F	*Fluorum*	Fluor
Fosfor	P	*Phosphorus*	Pe
Hapnik	O	*Oxygenium*	O
Jood	J	*Jodum*	Jood
Kloor	Cl	*Chlorum*	Kloor
Lämmastik	N	*Nitrogenium*	En
Räni	Si	*Silicium*	Siliitsium
Süsinik	C	*Carboneum*	Tse
Vesinik	H	*Hydrogenium*	Ha
Väävel	S	*Sulfur*	Es

Niisiis:

molekulaarne valem näitab, missuguste elementide aatomid ja missugusel arvul esinevad antud aine molekuli koostises.

Keemiliste valemitega väljendatakse ka lihtainete koostist. Nii näitab vesiniku valem H_2, et selle gaasi iga molekul koosneb kahest sama elemendi — vesiniku — aatomist.

Kui liitaine molekulis soovitakse esile tõsta kaks või rohkem ühesugust aatomirühma, siis paigutatakse nad sulgudesse ja sulgude taha märgitakse indeksiga nende rühmade arv. Nii näitab kaltsiumfosfaadi valem $Ca_3(PO_4)_2$, et selle aine molekuli koostisse kuuluvad kolm kaltsiumiaatomit ja kaks aatomirühma PO_4, mille-

dest kumbki koosneb ühest fosforiaatomist ja neljast hapnikuaatomist. Sama valemi võib kirjutada ka ilma sulgudeta:

$$Ca_3(PO_4)_2 = Ca_3P_2O_8.$$

Tervete molekulide märkimiseks kasutatakse arvulist tegurit. Vee valem näiteks on H_2O; $10H_2O$ tähendab 10 molekuli vett.

§ 3. Arvutused keemiliste valemite järgi. Keemiline valem väljendab mitte ainult aine kvalitatiivset, vaid ka kvantitatiivset koostist. See võimaldab valemite järgi teostada rida arvutusi.

1. Aine molekulkaalu arvutamine. Teades aine molekulaarset valemit, s. t. teades, missuguste elementide aatomid ja missugusel arvul kuuluvad antud aine molekuli koostisse, ei ole raske arvutada selle aine molekulkaalu: see võrdub kõikide molekuli koostisse kuuluvate aatomite kaalude summaga. Süsinikuaatom näiteks kaalub 12 h. ü., vesinikuaatom 1 h. ü. ja hapnikuaatom 16 h. ü. Suhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekulkaal on järelikult

$$(12 \cdot 12) + (1 \cdot 22) + (16 \cdot 11) = 342 \text{ h. ü.}$$

2. Aine protsentuaalse koostise arvutamine valemi järgi. Arvutada aine protsentuaalne koostis tähendab kindlaks teha, mitu antud elemendi kaaluosa sisaldub ühendi 100 kaaluosas. Vastavat arvutust on kerge teostada võrrete reegli abil. Valem H_2O näitab, et iga vee molekul sisaldab 2 vesinikuaatomit ja 1 hapnikuaatomi. Kaalulistes ühikutes annab see iga 18 h. ü. vee kohta 2 h. ü. vesinikku ja 16 h. ü. hapnikku. Nende andmete alusel koostame näiteks vesiniku jaoks järgmise suhte:

$$\begin{array}{l} 18 \text{ h. ü. vett} \quad — \quad 100\% \\ 2 \text{ h. ü. vesinikku} \quad — \quad x\% \end{array} \qquad x = 11{,}11\%.$$

3. Näitena arvutame veel, kui palju lämmastikku sisaldab 200 g tšiili salpeetrit.

Tšiili salpeetri koostist väljendab valem $NaNO_3$. Valem näitab, et selle aine molekul sisaldab 1 naatriumiaatomi, 1 lämmastikuaatomi ja 3 hapnikuaatomit. Järelikult iga gramm-aatomi naatriumi kohta sisaldab salpeeter 1 gramm-aatomi lämmastikku ja 3 gramm-aatomit hapnikku. Naatriumi gramm-aatom kaalub 23 g, lämmastiku gramm-aatom 14 g ja 3 gramm-aatomit hapnikku $16 \cdot 3 = 48$ g. Summas annab see

$$23 + 14 + 48 = 85 \text{ g};$$

85 g kaalub üks mool nimetatud ainet. Niisiis:

mistahes aine gramm-molekul kujutab endast tema koostisse kuuluvate elementide gramm-aatomite summat.

Arvutame, kui palju lämmastikku sisaldab 200 g salpeetrit:

$$\begin{array}{l} 85 \text{ g salpeetrit sisaldab } 14 \text{ g lämmastikku} \\ 200 \text{ „ „ „ } x \text{ „ „} \end{array} \qquad x = \frac{200 \cdot 14}{85} = 32{,}94 \text{ g.}$$

4. Kui on teada g a a s i l i s e aine valem, siis saab Avogadro seadust kasutades teostada peale eeltoodute ka teisi arvutusi. Süsihappegaasi valem näiteks on CO_2. Tema molekulkaal on 44. Gaasi erikaalu D ja tema molekulkaalu M vahel valitseb seos $M = 2D$. Siit saame süsihappegaasi erikaalu $D = 44 : 2 = 22$.

Edasi, kasutades gaasi keemilist valemit, on lihtne arvutada selle gaasi 1 liitri kaalu. Seda arvutust saab teostada kahel viisil. Süsihappegaasi puhul toimuks see järgmiselt:

a) CO_2 erikaal on 22; see tähendab, et 1 liiter süsihappegaasi on 22 korda raskem 1 liitrist vesinikust; 1 liiter vesinikku kaalub 0,09 g, järelikult 1 liiter CO_2 kaalub $0{,}09 \cdot 22 = 1{,}98$ g;

b) normaalsetes tingimustes on mistahes gaasi ühe mooli ruumala 22,4 liitrit. Üks mool CO_2 kaalub 44 g. Järelikult 22,4 liitrit CO_2 kaalub 44 g, 1 liiter CO_2 aga kaalub $44 : 22{,}4 = 1{,}96$ g (saadud tulemuste teatav lahkuminek ei oma praktilist tähtsust).

§ 4. Aine keemilise valemi tuletamine tema kaalulise koostise järgi. Et tuletada aine keemilist valemit, on tarvis kindlaks määrata selle aine molekuli koostisse kuuluvate elementide aatomite arv. Näitena tuletame naatriumsulfaadi valemi tema protsentuaalse koostise järgi, mis on: 32,39% Na, 22,54% S, 45,07% O. Järelikult tuleb naatriumsulfaadis iga 32,39 g naatriumi kohta 22,54 g väävlit ja 45,07 g hapnikku. Väljendame need kogused vastavate ainete gramm-aatomites:

32,39 g naatriumi moodustavad $\frac{32{,}39}{23} = 1{,}408$ gramm-aatomit Na

22,54 „ väävlit „ $\frac{22{,}54}{32} = 0{,}704$ „ „ S

45,07 „ hapnikku „ $\frac{45{,}07}{16} = 2{,}816$ „ „ O

Naatriumsulfaadi koostisse kuuluvad naatriumi-, väävli- ja hapnikuaatomite kogused suhtuvad järelikult omavahel nagu $1{,}408 : 0{,}704 : 2{,}816$.

Et aine molekuli koostisse saab kuuluda ainult täisarv aatomeid, siis asendame toodud murdarvude suhte vastavate väikseimate täisarvude suhtega. Kui näiteks suurus 0,704 võtta ühikuks, siis Na, S ja O aatomite suhe väljenduks arvudega $2 : 1 : 4$. See võimaldab otsitavat naatriumsulfaadi valemit kirjutada Na_2SO_4. Tavaliselt antakse niisugused arvutused tabeli kujul (vt. lk. 51).

Kasutatavate aatomkaalude ümardatuse ja aine protsentuaalse koostise määramisel esinevate ebatäpsuste tõttu ei saada eelviimases lahtris tavaliselt täisarve, vaid neile lähedasi murde, mis tuleb ümardada lähemate täisarvudeni.

Elemendid	Protsentuaalne koostis	Aatomkaal	Elementide gramm-aatomite arv	Väikseimad täisarvud aatomite arvu suhte väljendamiseks	Keemiline valem
Na	32,39	23	$\frac{32,39}{23} = 1,408$	2	Na_2SO_4
S	22,54	32	$\frac{22,54}{32} = 0,704$	1	
O	45,07	16	$\frac{45,07}{16} = 2,816$	4	

Sel meetodil aine molekulaarse valemi tuletamiseks tema kaalulise koostise järgi on väga oluline puudus: gramm-aatomite abil me määrame kindlaks ainult aatomite arvude s u h t e aines, see aga ei anna veel lõplikke andmeid selle kohta, mitu ühe või teise elemendi aatomit kuulub aine iga molekuli koostisse. Selleks on tarvis veel arvesse võtta aine molekulkaalu, mida, nagu me teame, määratakse katselisel teel. Bensoolil ja atsetüleenil näiteks on üks ja sama protsentuaalne koostis: 92,3% C ja 7,7% H, mis pärast vastavat arvutust annab aatomite suhte C : H = 1 : 1. Niisugusele süsiniku- ja vesinikuaatomite suhtele vastab terve rida valemeid, millest igaühele omakorda vastab kindel molekulkaal.

Valem	CH	C_2H_2	C_3H_3	C_4H_4	C_5H_5	C_6H_6	C_7H_7
Vastav molekulkaal	13	26	39	52	65	78	91

1 liiter atsetüleeni kaalub 1,17 g; atsetüleeni molekulkaal on järelikult 26 ja tema koostisele vastab valem C_2H_2. Bensooliauru 1 liiter kaalub 3,51 g, mis vastab molekulkaalule 78 ja valemile C_6H_6.

Kui on teada aine molekulkaal ja tema protsentuaalne koostis, siis on molekulaarset valemit võimalik arvutada ka teisel teel, nagu nähtub järgmisest näitest.

U l e s a n n e. Lämmastikdioksüüdi molekulkaal on 46. See aine sisaldab 30,43% N ja 69,57% O. Leida lämmastikdioksüüdi molekulaarne valem.

Ülesande tingimustest järeldub, et üks lämmastikdioksüüdi molekul kaalub 46 h. ü. Sellest on 30,43% lämmastikku, mis moodustab $\frac{46 \cdot 30,43}{100} = 14$ h. ü. Hapnikku on järelikult 46 — 14 = 32 h. ü.

1 lämmastikuaatom kaalub 14 h. ü. (vt. lisa 4 raamatu lõpus) ja 1 hapnikuaatom 16 h. ü. Järelikult kuulub lämmastikdioksüüdi koostisse 1 lämmastikuaatom ja 2 hapnikuaatomit. Siit saame lämmastikdioksüüdi valemiks NO_2.

Keemilist valemit, mille tuletamisel on arvestatud ainult aine kaalulist koostist, nimetatakse e m p i i r i l i s e k s v a l e m i k s, valemit aga, mille koostamisel on arvesse võetud aine molekulkaalu, m o l e k u l a a r s e k s v a l e m i k s. Empiiriline valem langeb sageli ühte molekulaarsega.

TRÜ Raamatukogu

§ 5. Reaktsioonide keemilised võrrandid. Senini me kirjutasime reaktsioone skemaatiliselt sõnadega, kasutades lähteainete ja reaktsiooni saaduste nimetusi. Aluselise vaskkarbonaadi lagunemisreaktsiooni näiteks kujutasime skeemiga:

aluseline vaskkarbonaat → vaskoksüüd + süsihappegaas + vesi.

Niisugune reaktsiooni kujutamine ei anna ettekujutust ei reageerivate ainete ega reaktsiooni saaduste koostisest ega koguselistest suhetest. Samal ajal aga teame, et lähteainete ja reaktsiooni saaduste koostist saab väljendada keemiliste valemitega, millel on täiesti kindel kvalitatiivne ja kvantitatiivne tähendus. Edasi teame, et kõik ained reageerivad üksteisega rangelt kindlates kaalulistes vahekordades. Kõik see võimaldab keemilise reaktsiooni sõnalist väljendust asendada keemilise võrrandiga. Aluselise vaskkarbonaadi valem on $Cu_2H_2CO_5$, vaskoksüüdi valem CuO, süsihappegaasi valem CO_2 ja vee valem H_2O. Asendades toodud reaktsiooni sõnalises skeemis ainete nimetused nende valemitega, saame järgmise keemilise võrrandi:

$$Cu_2H_2CO_5 \rightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O.$$

See võrrand näitab, et üks vaskkarbonaadi molekul annab lagunedes kaks vaskoksüüdi molekuli, ühe süsihappegaasi molekuli ja ühe vee molekuli.

Selleks, et antud keemilist reaktsiooni väljendada võrrandiga, ei ole vajadust ära näidata reageerivate aatomite ja molekulide üldist kogust. Piisab, kui seda protsessi üles kirjutada minimaalse ainekoguse, näiteks ühe molekuli kohta. Täpselt samuti toimub reaktsioon ka teise, kolmanda jne. molekuliga. Võrrandites kujutatakse keemilisi reaktsioone alati nii, nagu toimuksid nad üksikute molekulide vahel, ja seetõttu nimetatakse neid võrrandeid *molekulaarseteks võrranditeks*.

Moole ja gramm-aatomeid kasutades on molekulidelt ja aatomitelt kerge üle minna grammidele ja reageerivate ainete kaalulistele kogustele, mida täielikumalt käsitleme järgmises paragrahvis.

Et võrrand peegeldab mitte ainult keemilise reaktsiooni kvalitatiivset, vaid ka kvantitatiivset külge, siis peab iga võrrand olema koostatud ranges vastavuses Lomonossovi seadusega: lähteainete kaalude summa peab iga reaktsiooni puhul võrduma reaktsiooni saaduste kaalude summaga. Seepärast ühendatakse võrrandi parem pool vasaku poolega võrdusmärgi abil.

Reageerivate ainete molekulkaalud on määratud nende koostisse kuuluvate elementide aatomkaaludega. Ühe ja sama elemendi aatomite arv aga on paremal pool võrdusmärki niisama suur kui vasakul pool, kuigi need aatomid on erinevate ainete molekulide koostises. Nii saab reaktsiooni võrrandi vastavust nimetatud seadusele kontrollida ühe ja sama elemendi aatomite lihtsa kokkulugemise teel võrrandi vasakul ja paremal poolel.

Aluselise vaskkarbonaadi lagunemisreaktsiooni

$$Cu_2H_2CO_5 = 2CuO + H_2O + CO_2$$

puhul saame:

Elemendid	Antud elemendi üldine aatomite arv	
	võrrandi vasakul poolel	võrrandi paremal poolel
Vask Cu	2	2
Vesinik H	2	2
Süsinik C	1	1
Hapnik O	5	5

Järelikult tuleb toodud võrrand lugeda õigeks.

§ 6. Arvutused keemiliste võrrandite järgi. Nagu me nägime eelmises paragrahvis, näitab võrrand

$$Cu_2H_2CO_5 = 2CuO + H_2O + CO_2,$$

et ühe aluselise vaskkarbonaadi molekuli lagunemisel tekib kaks vaskoksüüdi molekuli, üks süsihappegaasi molekul ja üks vee molekul. Arvesse võttes seda, et kõikide ainete gramm-molekulid sisaldavad sama arvu molekule, võib ütelda, et ühe mooli aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel tekib kaks mooli vaskoksüüdi, üks mool süsihappegaasi ja üks mool vett. Nende ainete keemiliste valemite järgi on kerge arvutada, kui palju kaalub üks mool aluselist vaskkarbonaati, vaskoksüüdi, süsihappegaasi ja vett. Arvutame need kaalud ja kirjutame nad vastavate valemite alla reaktsiooni võrrandis:

$$\underset{222\ g}{Cu_2H_2CO_5} = \underset{160\ g}{2CuO} + \underset{44\ g}{CO_2} + \underset{18\ g}{H_2O}.$$

Täpselt samuti võib reageerivate ainete koguseid väljendada kilogrammides, tonnides, milligrammides jne., nagu nähtub järgnevast võrdlustabelist:

Reaktsiooni võrrand	$Cu_2H_2CO_5$ =	2CuO +	CO_2 +	H_2O
Ainete kogused:				
a) moolides	1	2	1	1
b) grammides	222	160	44	18
c) kilogrammides	222	160	44	18

jne.

Kasutades neid andmeid, saab reaktsiooni võrrandi järgi teostada mitmesuguseid arvutusi.

Näitena lahendame järgmised ülesanded:

1. Kui palju vaskoksüüdi tekib 100 g aluselise vaskkarbonaadi lagunemisel?

Toodud võrdlustabelist nähtub, et 160 g vaskoksüüdi saamiseks tuleb lagundada 222 g aluselist vaskkarbonaati. Selle põhjal saame:

222 g — 160 g
100 „ — x

$$x = \frac{160 \cdot 100}{222} = 72{,}1 \text{ g CuO}.$$

2. Kui palju aluselist vaskkarbonaati tuleb võtta, et tema lagunemisel tekiks 250 g vaskoksüüdi?

Samast võrdlustabelist näeme, et 160 g vaskoksüüdi saamiseks tuleb võtta 222 g vaskkarbonaati. Selle soola otsitava koguse saame järgmiselt:

$$\begin{array}{l} 160 \text{ g} - 222 \text{ g} \\ 250 \text{ „} - x \end{array} \qquad x = \frac{222 \cdot 250}{160} = 346{,}9 \text{ g}.$$

Kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, siis saab Avogadro seadust kasutades teostada rida arvutusi, mis on seotud nende gaaside ruumaladega. Metaani (soogaasi) CH_4 põlemine näiteks toimub järgmise võrrandi järgi:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Arvesse võttes seda, et kõikide gaaside moolruumala on normaalsetes tingimustes 22,4 liitrit, saab koostada järgmise võrdlustabeli (vee ruumala pole näidatud seepärast, et vesi on normaalsetes tingimustes vedelik ega allu seetõttu Avogadro seadusele):

Võrrand	CH_4	+	$2O_2$	=	CO_2	+	$2H_2O$
Ainete kogused:							
a) moolides	1		2		1		2
b) grammides . . .	16		64		44		36
c) liitrites	22,4		44,8		22,4		—
d) kilomoolides . .	1		2		1		2
e) kilogrammides . .	16		64		44		36
f) kuupmeetrites . .	22,4		44,8		22,4		—

Kasutades neid suhteid, võib gaasidesse puutuvaid arvutusi teostada ruumalaühikutes. Näiteks:

3. Arvutada, mitu liitrit süsihappegaasi CO_2 tekib 200 g metaani CH_4 põlemisel.

Arvutame järgmise skeemi järgi:

16 g metaani põlemisel tekib 22,4 liitrit CO_2
200 „ „ „ „ x „ „

Siit

$$x = \frac{22{,}4 \cdot 200}{16} = 280 \text{ l}.$$

4. Arvutada, mitu kuupmeetrit hapnikku O_2 on tarvis kulutada 336 m^3 metaani põletamiseks.

Selle ülesande lahendame järgmiselt:

22,4 m^3 metaani põletamiseks kulub 44,8 m^3 hapnikku
336 m^3 „ „ „ x „ „

Siit saame

$$x = \frac{336 \cdot 44{,}8}{22{,}4} = 672 \text{ m}^3.$$

IV peatükk

HAPNIK JA VESINIK

Hapnik

§ 1. Hapniku levik. Hapnik on üks levinumaid elemente maakeral: tema kogus moodustab 49% maakera koore, hüdrosfääri ja atmosfääri summaarsest kaalust (vt. joon. 2). Hapnik kuulub kõigi tähtsamate kivimite koostisse: teda sisaldavad graniidid, savid, liivad, lubjakivid, kiltkivid jne. Vesi sisaldab 88,89% hapnikku. Hapnik kuulub ka nende ainete koostisse, millest koosnevad inimeste, loomade ja taimede kehad (ta moodustab elusorganismi kaalust kuni 65%). Tunduv kogus hapnikku on vabas olekus õhus, mis sisaldab hapnikku 23% kaalu järgi või 21% ruumala järgi.

§ 2. Hapniku saamine. Hapniku laboratoorseks saamiseks kasutatakse tavaliselt bertolee soola $KClO_3$ lagunemisreaktsiooni. Bertolee sool sisaldab kaaluliselt 39,2% hapnikku, mis eraldub soojendamisel. Reaktsiooni võrrand:

$$\underset{\text{bertolee sool}}{2KClO_3} = \underset{\text{kaalium-kloriid}}{2KCl} + \underset{\text{hapnik}}{3O_2}.$$

Rea ainete lisamine bertolee soolale soodustab viimase kiiremat ja täielikumat lagunemist. Niisuguste ainete hulka kuuluvad näiteks mangaandioksüüd MnO_2, liiv, raudoksüüd Fe_2O_3 jne.

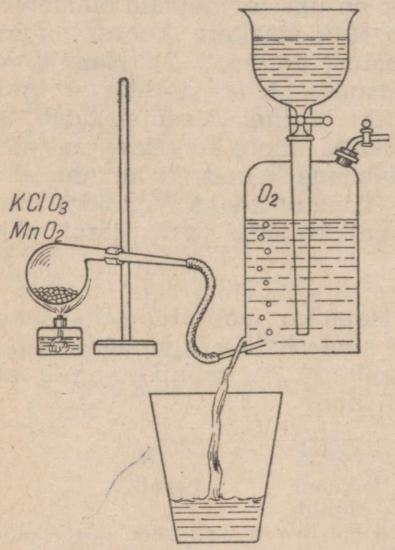
Mangaandioksüüdi osa selles protsessis on kerge selgitada järgmise katse abil. Kui katseklaasis soojendada puhast bertolee soola, siis hapnik eraldub aeglaselt ja katseklaasi viidud hõõguv pird ei löö põlema. Kui aga samasse katseklaasi puistata veidi mangaandioksüüdi, muutub hapniku eraldumine energilisemaks ja katseklaasi viidud hõõguv pird lööb heleda leegiga põlema. Peale selle on katseliselt tõestatud, et mangaandioksüüdi juuresolekul alaneb ka reaktsiooniks vajalik temperatuur: puhas bertolee sool laguneb nõrgalt oma sulamistemperatuuril (368°C), mangaan-

dioksüüdi juuresolekul aga toimub reaktsioon võrdlemisi hästi juba 280° C juures.

Bertolee soola lagunemisreaktsiooni saaduste analüüs näitab, et mangaandioksüüd on katse vältel jäänud muutumatuks. Järelikult see aine mängib antud reaktsioonis kasulikku osa ainult oma juuresolekuga.

Aineid, mis oma juuresolekuga oluliselt mõjustavad reaktsiooni kiirust, ise aga jäävad reaktsiooni lõpuks muutumatuks, nimetatakse katalüsaatoriteks. Reaktsioone, mis toimuvad katalüsaatorite osavõtul, nimetatakse katalüütilisteks.

Bertolee soolast hapniku saamise reaktsioon mangaandioksüüdi osavõtul on katalüütiline reaktsioon.



Joon. 8. Hapniku saamine bertolee soolast.



Joon. 9. Metallist hapnikuballoon.

Varem arvati, et katalüüsi nähtuse avastas rootsi teadlane Berzelius (1835. a.). Tegelikult aga märkas seda nähtust esimesena Peterburi (praegune Leningrad) professor K. Kirchhoff (1811. a.).

Hapniku saamiseks puistatakse retorti bertolee soola ja mangaandioksüüdi segu. Retordi suue ühendatakse kummivooliku abil klaastoruga, mille ots viiakse veega täidetud gasomeetri alumisest avast sisse (joon. 8). Retordi soojendamisel eraldub hapnik, mis läheb gasomeetrisse ja surub sealt vee välja.

Gasomeetrisse kogutud gaasi kättesaamiseks valatakse gasomeetri lehtrisse vett ja avatakse mõlemad ülemised kraanid: vesi surub gaasi kraaniga varustatud ülemise külgtoru kaudu välja.

Käesoleval ajal toodetakse hapnikku tehniliseks otstarbeks peaaegu eranditult õhust.

Valmis hapnik surutakse kompressori abil 100—150 at rõhu all erilistesse terasballoonidesse (joon. 9), milles ta läheb tehasest tarbija kätte.

§ 3. Hapniku omadused. Hapniku valem on O_2. Valem näitab, et selle gaasi iga molekul koosneb element hapniku kahest aatomist.

Füüsikaliste omaduste poolest on hapnik värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Paksudes kihtides omandab ta sinaka värvuse. 1 liiter hapnikku kaalub normaaltingimustes (s. t. 0°C ja 760 mm Hg) 1,43 g. Üks ruumala vett lahustab 0° juures neli ruumala, 20° juures aga kolm ruumala hapnikku. Normaalrõhul ja temperatuuril —183° C hapnik veeldub.

Vedel hapnik on kahvatusinine vedelik erikaaluga 1,14. Vedela hapniku jahutamisel vedela vesiniku joas (mille temperatuur on umbes —250°) on saadud tahket hapnikku lumega sarnaneva kahvatusinise massina. Tahke hapniku sulamistemperatuur on —218,4° C.

Keemiliselt on hapnik väga aktiivne: ta ühineb peaaegu kõikide tuntud lihtainetega. Hapniku tähtsamaks omaduseks on mitmesuguste ainete põlemise põhjustamine. Hõõguv pird lööb hapniku atmosfääris heledalt põlema. See on hapnikku iseloomustav tundemärk. Küünal, süsi, väävel, fosfor jne. põlevad hapnikus väga energiliselt. Terve rida metalle põleb samuti hapnikus. Õhus tuliseks aetud raudtraat näiteks põleb hapniku atmosfääris ragisedes ning igale poole heledaid sädemeid pildudes.

Toome mõnede lihtainete hapnikus põlemise reaktsioonide võrrandid ja reaktsiooni saaduste nimetused.

1. Söe põlemine:

$$\underset{\text{süsi}}{C} + O_2 = \underset{\text{süsihappegaas}}{CO_2}.$$

Kui purki, milles on põletatud sütt, valada veidi läbipaistvat lubjavett ja purki loksutada, siis lubjavesi muutub sogaseks. Lubjavees lahustunud olekus sisalduva lubja koostis on $Ca(OH)_2$. Süsihappegaasi toimel lubjasse $Ca(OH)_2$ tekib valge, vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$:

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

(märk ↓ valemist paremal näitab, et antud aine kui vees lahustumatu sadestub lahusest välja). Nii on lubjavee abil võimalik avastada süsihappegaasi olemasolu.

2. Väävli põlemine:

$$\underset{\text{väävel}}{S} + O_2 = \underset{\substack{\text{väävel-}\\\text{dioksüüd}}}{SO_2}.$$

3. Fosfori põlemine:

$$\underset{\text{fosfor}}{4P} + 5O_2 = \underset{\substack{\text{fosforhappe}\\ \text{anhüdriid}}}{2P_2O_5}.$$

Fosforhappe anhüdriid eraldub fosfori põlemisel valge suitsuna.

4. Magneesiumi põlemine:

$$\underset{\text{magnee-sium}}{2Mg} + O_2 = \underset{\substack{\text{magneesium-}\\ \text{oksüüd}}}{2MgO}.$$

5. Raua põlemine:

$$\underset{\text{raud}}{3Fe} + 2O_2 = \underset{\text{rauatagi}}{Fe_3O_4}.$$

§ 4. Hapniku tähtsus. Hapnikul on määratu suur tähtsus reas looduslikes ja tehnilistes oksüdeerumisprotsessides (hingamise, mädanemise, roostetamise, põlemise jne. protsessid). Ilma hapnikuta ei ole mõeldav orgaaniline elu, sest hapnik kuulub loomsetes ja taimsetes organismides sisalduvate ainete koostisse.

Hapnikku kasutatakse laialdaselt tööstuses, eriti kõrgete temperatuuride saamiseks. Selleks kasutatakse erilise ehitusega põleteid. Hapniku-atsetüleenileegi temperatuur on kuni 3000° C, hapniku-vesinikuleegi temperatuur aga umbes 2500° C. Valgustusgaasi leek hapnikus annab umbes 2600° C. Seepärast kasutatakse hapniku-atsetüleenileeki (või hapniku-vesinikuleeki) metallide lõikamiseks ja keevitamiseks (autogeenne lõikamine ja keevitamine).

Edasi kasutatakse hapnikku laialdaselt oksüdeerijana paljudes keemilistes reaktsioonides, klaasimassi sulatamisel ja valgendamisel jne. Arstiteaduses kasutatakse hapnikku raskendatud hingamise puhul, kopsuhaiguste ravimisel jne.

§ 5. Põlemine ja oksüdeerumine. Reaktsioone, mille tulemusena tekivad mitmesuguste elementide ühendid hapnikuga, nimetatakse o k s ü d e e r u m i s r e a k t s i o o n i d e k s (hapendumisreaktsioonideks). Kui oksüdeerumisreaktsioon kulgeb kiiresti ning tema käigus eraldub suuremal määral soojust ja valgust, siis nimetatakse seda p õ l e m i s e k s.

Kaugeltki mitte iga oksüdeerumisprotsess ei ole põlemine. Paljud oksüdeerumisprotsessid toimuvad aeglaselt, sageli tunduva niiskusehulga juuresolekul. Niisuguste protsesside hulka kuuluvad hingamine, mädanemine ja roostetamine.

Olenevalt oksüdeeruva aine keemilisest koostisest võivad oksüdeerumisel tekkida mitmesugused ained. Küünla, puidu, turba, piirituse jne. koostisse näiteks kuuluvad teiste hulgas ka

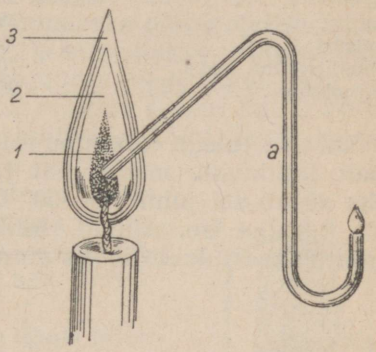
elemendid süsinik ja vesinik. Just selle tõttu esinevad nimetatud materjalide põlemisel teiste põlemisproduktide hulgas alati vesi H_2O (vesiniku oksüüd) ja süsihappegaas CO_2 (süsiniku oksüüd).

Kõiki liitaineid, mis tekivad mitmesuguste elementide ühinemisel hapnikuga, nimetatakse üldiselt *oksüüdideks* (hapenditeks).

Oksüdeerumisprotsesside puhul eraldub soojust. Järelikult on need protsessid kõik *eksotermilised*. Paljud täielikult oksüdeerunud ained on vastupidavad kõrgetele temperatuuridele, sest nad ei saa enam mingisugusel temperatuuril edasi oksüdeeruda. Niisuguseid aineid nimetatakse tulekindlateks. Nende hulka kuuluvad näiteks asbest, tellis, tsement ja rida teisi. Neid materjale kasutatakse tulekindlate ehitiste püstitamiseks.

§ 6. Leek. Mõningate ainete, näiteks fosfori, magneesiumi jt. ühinemisel hapnikuga tekib suurema või väiksema heledusega leek.

Selleks et vastata küsimusele, mis on leek ja missugune on tema ehitus, vaatleme järgmist näidet. Kui küünal põleb rahulikult, siis on tema leek koonusekujuline ja selles saab eristada kolme osa: sisemist tumedat osa *1*, heledat osa *2* ja lõpuks välimist kahvatut osa *3* (joon. 10). Kui leegi sisemisse ossa viia klaastoru *a* ots, siis seda toru läbivad aurud, mida saab toru teises otsas põlema süüdata. See katse näitab, et küünla leegi sisemine osa koosneb aurudest ja gaasidest, mis tekivad küünla sulanud materjalist (vahast, steariinist, parafiinist jne.). Leegi keskmine osa 2 koosneb hõõguvatest tahketest süsinikuosakestest. Puutudes leegi pinnal kokku õhu hapnikuga, põlevad need osakesed süsihappegaasiks CO_2. See põlemine toimub leegi välises, kahvatus osas *3*, mille temperatuur on kõige kõrgem.



Joon. 10. Küünla leegi ehitus.

Hõõguvate tahkete osakeste olemasolu leegi keskmises osas *2* on kerge tõestada: kui viime leegi sellesse ossa mingisuguse külma eseme (portselantassi, klaasi), siis kattub see tahmaga, mis on suure peenestusastmega süsinik.

Mitmesuguste ainete põlemisel ei eraldu kaugeltki ühesugusel hulgal valgust. Magneesium näiteks annab põlemisel palju valgust, vesinik aga põleb peaaegu värvusetu leegiga. Nagu selgub, oleneb leegi heledus temas olevatest hõõguvatest tahketest osakestest. Seda tõestab asjaolu, et heledaima leegi annavad need ained, mille põlemisel tekivad tahked põlemissaadused. Nii tekib fosfori põlemisel fosforhappe anhüdriid P_2O_5 — tahke aine, mag-

neesiumi põlemisel magneesiumoksüüd MgO — samuti tahke aine, jne. Vesinik aga põleb värvusetu leegiga, sest tema põlemise ainukeseks saaduseks on veeaur. Põleva vesiniku leeki on võimalik helendavaks teha, viies temasse mingisugust tahket ainet, näiteks tükikese kustutamata lupja CaO. Lubjatükike kuumeneb seejuures ja annab heledat valgust.

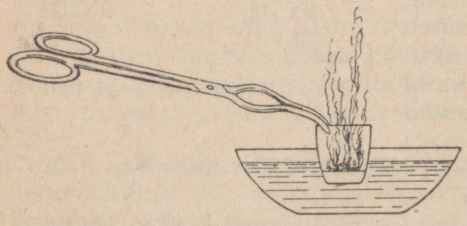
§ 7. Süttimistemperatuur. Põlemisel eralduv soojus kuumendab põlemissaadusi kõrge temperatuurini. Lisaks peab selle soojuse arvel ka põleva aine pind õhuga kokkupuute kohal kuumenema teatud temperatuurini, millest allpool põlemist ei toimu. Seda temperatuuri nimetatakse süttimistemperatuuriks. Süttimistemperatuuri saab määrata katseliselt.

Mitmesuguste põlevate ainete süttimistemperatuurid erinevad üksteisest tunduvalt. Valge fosfori süttimistemperatuur näiteks on umbes 50° C (teda on võimalik süttima panna kuuma veega täidetud katseklaasi abil).

Mõningate põlevate materjalide süttimistemperatuurid

	(°C)		(°C)
Turvas	umbes 225	Valgustusgaas	umbes 600
Puit	„ 295	Süsinikoksüüd	„ 650
Kivisüsi	„ 470	Metaan	„ 537
Metallurgiline koks . .	„ 700	Vesinik	„ 590
Petrooleum	„ 295		

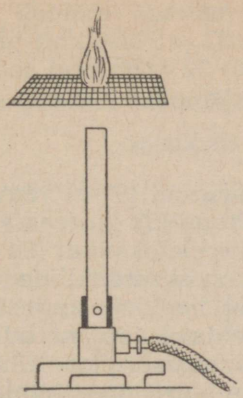
Lahtise tulega kokkupuutumisel süttib põleva aine aur tavaliselt tunduvalt madalamal temperatuuril. Petrooleumiaur näiteks süttib sel juhul 45—50° C juures. Põlevast aurust võib süttida ka aine ise. Aineid, mille süttimistemperatuur on madal, nimetatakse tuleohtlikeks aineteks. Niisuguste ainete hulka kuuluvad eeter, bensiin, väävelsüsinik, atsetoon, petrooleum, piiritus jt.



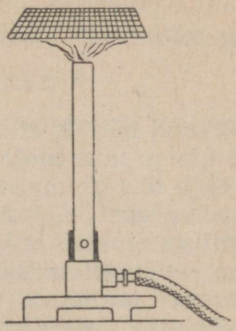
Joon. 11. Põleva tärpentini kustutamine jahutamisega.

Süttinud aine põleb edasi selle soojuse arvel, mis eraldub tema põlemisel.

Põlemisprotsessi saab siiski peatada, kui põleva aine temperatuuri ühel või teisel viisil alandada. Kui näiteks metalltiiglis süüdata tärpentin ja seejärel asetada tiigel külma vette, siis tärpentin jahtub alla süttimistemperatuuri ja põlemine lakkab (joon. 11). Veega üle valatud puuhalg kustub seetõttu, et vesi jahutab teda ja samaaegselt katkestab õhu juurdevoolu põlevale puidule. Küünla leegi kustutamine puhumisega põhineb samuti küünla põleva materjali jahutamisel süttimistemperatuurist madalama temperatuurini.



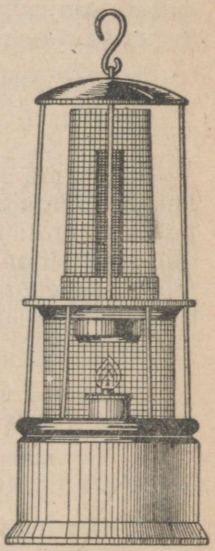
Joon. 12. Leek võrgu peal.



Joon. 13. Leek võrgu all.

Põlevat gaasi või auru (näiteks piirituseauru) on võimalik jahutada metallvõrguga. Selles veendumiseks paigutatakse teatud kõrgusele põleti kohale metallvõrk ja süüdatakse võrgust läbi tulev gaas põlema. Võrk peatab seejuures leegi (joon. 12). See toimub sellepärast, et gaasi põlemisel eralduv soojus kulub võrgu soojendamisele. Metalli hea soojusjuhtivuse tõttu levib soojus kiiresti mööda võrku ja kandub üle ümbritsevale õhule. Gaasi temperatuur langeb seejuures alla süttimistemperatuuri ja leek ei saa läbida võrku. Esineb ka vastupidine nähtus — kui süüdata gaas võrgu all, siis leek ei saa levida võrgu peale (joon. 13).

Metallvõrk mitte üksnes ei peata gaasi põlemist, vaid on ka suuteline ära hoidma gaasi ja õhu segu plahvatust. Sellele printsiibile on rajatud erilise kaevanduslambi ehitus. Seda lampi kasutatakse kaevandustes, kus esineb plahvatuste oht (joon. 14). Selle lambi ülemine osa on varustatud võrguga. Põlevad gaasid võivad läbida võrgu ja süttida, kuid plahvatus toimub sel juhul ainult lambi sees ega levi väljapoole. Niisuguste lampide kasutuselevõtmine kaevandustöödel suurendas tugevasti nende tööde ohutust (nüüd kasutatakse kaevandustes sagedamini elektrivalgustust).



Joon. 14. Spetsiaalne kaevanduslamp.

§ 8. Reaktsioonide termokeemilised võrrandid. Soojushulk, mis keemiliste reaktsioonide puhul eraldub või neeldub, on täpselt mõõdetav. See on iga reaktsiooni puhul rangelt

kindel suurus. 1 g väävli põlemisel näiteks eraldub 2,156 kcal soojust. Väävli gramm-aatom kaalub 32 g. Järelikult ühe gramm-aatomi väävli põlemisel eraldub $2{,}156 \cdot 32 = 69$ kcal soojust. Seda arvestades võib väävli põlemise reaktsiooni kirjutada järgmiselt:

$$S + O_2 = SO_2 + 69 \text{ kcal.}$$

See võrrand näitab, et üks gramm-aatom (32 g) väävlit ühineb põlemisel ühe gramm-molekuli hapnikuga (32 g); reaktsiooni tulemusena tekib üks gramm-molekul vääveldioksüüdi (64 g) ja eraldub 69 kcal soojust. Väävli põlemine on eksotermiline reaktsioon. Kui keemilise reaktsiooni toimumisel neeldub soojust, s. t. kui reaktsioon on endotermiline, siis neelduva soojuse hulk kirjutatakse võrrandi paremale poolele miinusmärgiga. Ühe gramm-aatomi süsiniku ühinemisel kahe gramm-aatomi väävliga näiteks tekib üks gramm-molekul väävelsüsinikku CS_2, kusjuures neeldub 15,5 kcal soojust. Seda reaktsiooni väljendatakse järgmiselt:

$$C + 2S = CS_2 - 15{,}5 \text{ kcal.}$$

Reaktsioonide võrrandeid, milles on ära näidatud mitte ainult reageerivad ained ja reaktsiooni saadused, vaid ka eralduv või neelduv soojushulk, nimetatakse termokeemilisteks võrranditeks.

Kui *A* ja *B* abil tähistada lähteaineid, *C* abil reaktsiooni saadust, *q* abil aga reaktsiooni puhul eralduvat (või vastavalt neelduvat) soojushulka, siis saame termokeemiliste võrrandite jaoks järgmise skeemi:

eksotermiliste reaktsioonide puhul: $A + B = C + q$ kcal,
endotermiliste reaktsioonide puhul: $A + B = C - q$ kcal.

Senini me ei toonud reaktsioonide termokeemilisi võrrandeid. Sellest muidugi ei järeldu, et eespool käsitletud reaktsioonide puhul ei eraldunud või ei neeldunud soojust. Me ainult ei näidanud reaktsiooni soojuslikku külge ning ei tee seda lihtsustamise mõttes ka edaspidi (tavaliselt kirjutatakse termokeemilisi võrrandeid ainult seal, kus reaktsiooni soojuslik efekt on erilise tähtsusega).

Toome veel mõned meie poolt varem käsitletud reaktsioonid koos nende soojusliku efektiga.

1. Vee tekkimine (vedelas olekus) vesinikust ja hapnikust:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal.}$$

2. Väävelraua tekkimine rauast ja väävlist:

$$Fe + S = FeS + 23{,}1 \text{ kcal.}$$

3. Söe põlemine hapnikus, mille tulemusena tekib süsihappegaas:

$$C + O_2 = CO_2 + 96{,}7 \text{ kcal.}$$

4. Magneesiumoksüüdi tekkimine magneesiumi ja hapniku ühinemisel, s. t. magneesiumi põlemisel:

$$2Mg + O_2 = 2MgO + 291{,}6 \text{ kcal.}$$

5. Fosfori põlemine hapnikus, mille tulemusena tekib fosforhappe anhüdriid P_2O_5:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 + 740 \text{ kcal.}$$

6. Punase elavhõbeoksüüdi lagunemine elavhõbedaks ja hapnikuks:

$$2HgO = 2Hg + O_2 - 43 \text{ kcal.}$$

§ 9. Osoon. Osoon on sinaka värvusega ja iseloomuliku lõhnaga gaas. Isegi osooni jälgi võib õhus lõhna järgi ära tunda. Vees lahustub osoon väga vähe. Ta mõjub ärritavalt silmade, nina jne. limaskestadele. Suuremates kogustes on ta mürgine. Väikeste osoonikoguste sisaldumine õhus on kasulik (osoon tapab kahjulikke mikroorganisme). 1 liiter osooni kaalub 2,15 g, 1 liiter hapnikku 1,43 g ja 1 liiter õhku 1,293 g (normaalsetes tingimustes). Järelikult osoon on 1,5 korda raskem hapnikust ja 1,66 korda raskem õhust. Vedela osooni keemistemperatuur on —112° C. Temperatuuril —251° C osoon tahkub.

Väikestes kogustes tekib osooni looduslikes tingimustes pidevalt, eriti aga äikese ajal. Teatud kogus osooni tekib ka suuremate veehulkade aurumisel päikesekiirte toimel. Väikesed osoonikogused tekivad vaikainete oksüdeerumisel, millega peamiselt ongi seletatav osooni leidumine okaspuumetsade õhus. Osooni tõttu on see õhk bakteritevaba ja seepärast eriti tervislik.

Kunstlikult võib osooni saada puhtast hapnikust, kui temas tekitada elektrilahendus. Selleks kasutatakse erilisi seadmeid, mida nimetatakse osonaatoriteks. Mida madalam on katse temperatuur, seda rohkem osooni sisaldab osonaatorist väljuv gaasisegu: temperatuuril +22° C sisaldab see segu umbes 12% osooni, temperatuuril —24°C aga umbes 20%. Täielikult ei ole hapnikku võimalik osooniks muuta. Tekkinud osooni saab hapnikust eraldada sügavkülmutamisega (kuni —200° C), kusjuures kogu segu veeldub. Kui saadud vedelikku lasta aeglaselt auruda, siis —183° C juures lahkub ainult hapnik, osoon aga jääb rukkilillesinise vedelikuna järele (osooni keemistemperatuur, nagu juba märgitud, on —112° C). Osooni molekul koosneb kolmest hapnikuaatomist: osooni valem on O_3. Osooni tekkimine hapnikust on endotermiline protsess:

$$3O_2 = 2O_3 - 68 \text{ kcal.}$$

Kuumutamisel kuni 300° C osoon laguneb täielikult, kusjuures tekib puhas hapnik:

$$2O_3 = 3O_2 + 68 \text{ kcal.}$$

Keemiliselt on osoon väga tugev oksüdeerija: hõbe mustub osooni toimel kiiresti, kattudes oksüüdiga (Ag_2O). Valgustusgaas,

tärpentin ja fosfor süttivad osooni atmosfääris ning kautšuk laguneb temas tükkideks. Osooni oksüdeeriv toime avaldub ka selles, et ta valastab paljusid värvaineid, nagu indigot, lakmust jt.

Osooni tugevasti väljenduvad oksüdeerivad omadused on seletatavad järgmiselt. Osooni molekulid lagunevad aeglaselt ka tavalisel temperatuuril, kusjuures tekib hapnik järgmise võrrandi järgi:

$$O_3 = O_2 + \underset{\substack{\text{atomaarne}\\ \text{hapnik}}}{O}.$$

Koos hapniku molekulidega O_2 eralduvad üksikud hapniku aatomid, mis on keemiliselt väga aktiivsed: nad oksüdeerivad metalle, valastavad värvaineid jne.

Atomaarne hapnik läheb üsna kiiresti üle molekulaarseks ($O + O = O_2 + 117$ kcal/mool), kusjuures tema aktiivsus väheneb.

Elemendi eriline aktiivsus tema tekkimise momendil (seni, kuni ta püsib üksikute aatomitena) on kindlaks tehtud mitte ainult hapniku, vaid ka mõnede teiste elementide puhul.

Osooni kui tugeva oksüdeerija omadustele rajaneb tema kasutamine kangaste pleegitamisel ning õlide, rasvade ja siirupite valgendamisel. Edasi kasutatakse osooni joogivee puhastamiseks haigusitekitavatest mikroorganismidest. Osooni eelis teiste desinfitseerimisvahenditega võrreldes seisab selles, et ta teatud aja pärast muutub täielikult hapnikuks, nii et vette ei jää ebasoovitavaid lisandeid.

Hapniku ja osooni kui gaaside omaduste kirjeldusest selgub, et need kaks ainet erinevad oluliselt teineteisest. Samal ajal aga koosnevad nad mõlemad ühest ja samast elemendist — hapnikust. Seega on osoon hapniku allotroopne kuju. Millest on siis tingitud niisugused sügavad erinevused hapniku ja osooni vahel? Nähtavasti sellest, et hapniku molekul koosneb kahest aatomist, osooni molekul aga kolmest aatomist (hapniku valem on O_2, osooni valem O_3). Aatomite arvu muutumine molekulis ja nende aatomite vastastikune mõju põhjustab aine omaduste olulist muutumist. Samal viisil seletab atomistlik-molekulaarne teooria allotroopia nähtust ka paljude teiste lihtainete puhul.

Vesinik

§ 10. Vesiniku leidumine. Vesinikku leidub looduses tunduvates kogustes. Üheks tähtsamaks vesiniku ühendiks on vesi, mis sisaldab teda kaaluliselt 11,11%. Peale selle on kõik taimed ja loomad ehitatud liitainetest, mille vältimatuks koostisosaks on vesinik. Mulla huumus, mis koosneb peamiselt surnud ja muutunud taimejäätmetest, sisaldab samuti vesinikku. Tunduvaid kogu-

seid vesinikku leidub kivimites (hüdrosilikaadid), naftas, petrooleumis, bensiinis, kivisöes, turbas jne.

Vabal kujul leidub vesinikku vulkaanilistes gaasides ning naftaallikatest väljuvates gaasides. Atmosfääri õhu alumistes kihtides leidub vesinikku vähesel määral (keskmiselt 1 ruumala 100 000 ruumala õhu kohta).

Vesinikku tekib mõningate orgaanilise aine bakteriaalse lagunemise protsesside toimumisel õhu ebaküllaldasel juurdepääsul. Seetõttu võib teda leiduda lisandina soolte gaasides, mädanemisel tekkivates gaasides jne.

Vesinik on kõige levinum element maailmas. Maailmaruumis leidub vesinikuaatomeid umbes 100 korda rohkem kui kõikide teiste elementide aatomeid kokku.

§ 11. Vesiniku saamine. Väikeste vesinikukoguste laboratoorseks saamiseks kasutatakse reaktsiooni happe ja metalli vahel. Tavaliselt võetakse selleks väävelhape ja tsink. Reaktsiooni võrrand on järgmine:

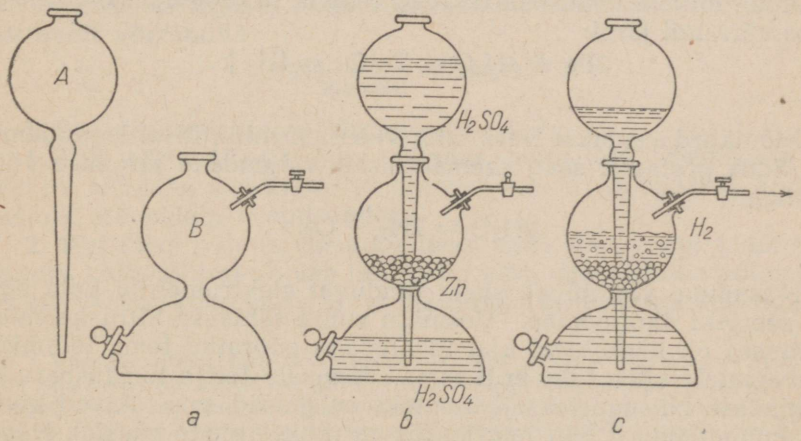
$$\underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4} + \underset{\text{tsink}}{Zn} = \underset{\text{tsinksulfaat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow .$$

(märk ↑ pannakse nende ainete valemite järele, mis reaktsioonil eralduvad gaasilistena).

Vesinikku võib saada ka teiste hapete toimel mitmesugustesse metallidesse, näiteks:

$$\underset{\text{soolhape}}{2HCl} + \underset{\text{tsink}}{Zn} = \underset{\text{tsinkkloriid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow ;$$

$$\underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4} + \underset{\text{magnee-sium}}{Mg} = \underset{\text{magnee-siumsulfaat}}{MgSO_4} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow$$



Joon. 15. Laboratoorne gaasigeneraator.

Vesiniku saamiseks kasutatakse laboratooriumides tavaliselt automaatset gaasigeneraatorit.

Laboratoorne gaasigeneraator (joon. 15, *a*) koosneb kolmest kerast, mis on paigutatud üksteise peale. Kaks alumist moodustavad ühe terviku. Ülemine kera koos pika toruga on lehtriks, millest hape läheb otse alumisse nõusse. Järelikult keskmisse kerasse satub hape altpoolt. Joonisel 15, *b* on gaasigeneraator kujutatud kokkupanduna. Keskmisse reservuaari on paigutatud metalliline tsink. Kui kraan on suletud, siis hape ei saa tungida keskmisse reservuaari ja reaktsiooni ei toimu. Kui kraan on avatud, siis voolab hape ülemisest reservuaarist alumise kaudu keskmisse ja satub kontakti tsingiga. Algab reaktsioon, mille tulemusena läbi kraani hakkab voolama gaasiline vesinik (joon. 15, *c*). Kui vesinikku pole enam vaja, siis suletakse kraan, kusjuures reaktsioon tsingi ja happe vahel jätkub veel teatud aja vältel. Et kogu tekkiv vesinik jääb seejuures keskmisse reservuaari, siis hakkab ta rõhuma happele, mille tõttu hape surutakse keskmisest reservuaarist läbi alumise reservuaari ja toru ülemisse reservuaari. Happe ja tsingi kontakt katkeb ja reaktsioon lõpeb. Kui vajatakse uuesti vesinikku, tarvitseb ainult avada kraan: hape voolab ülemisest reservuaarist läbi toru ja alumise reservuaari keskmisse reservuaari ja satub uuesti kontakti tsingiga; algab jälle vesiniku eraldumine jne.

Tehnikas saadakse tunduvaid koguseid vesinikku vee lagundamisel. Kui veeauru juhtida kõrgel temperatuuril üle tuliste süte, siis vees leiduv hapnik ühineb söega, mille tulemusena tekib süsinikoksüüd ehk vingugaas CO. Vesinik eraldub seejuures gaasilisena. Reaktsiooni võrrand:

$$\underset{\text{vesi}}{H_2O} + \underset{\text{süsi}}{C} = \underset{\text{süsinik-oksüüd}}{CO} + \underset{\text{vesinik}}{H_2}\uparrow .$$

Tekkinud vesinik eraldatakse saadud gaasisegust.

Teine tehniline viis vesiniku saamiseks veest seisab selles, et veeaur lastakse kõrgel temperatuuril üle tulise raua (auru-raua meetod), mille tulemusena tekivad vesinik ja rauatagi Fe_3O_4 järgmise võrrandi järgi:

$$3Fe + 4H_2O = \underset{\text{rauatagi}}{Fe_3O_4} + 4H_2\uparrow .$$

Mõnikord saadakse vesinikku vee elektrolüütilisel lagundamisel. Seda protsessi saab skemaatiliselt väljendada järgmise võrrandiga:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2.$$

Niisugune viis nõuab siiski tunduvat elektrienergia kulu ega ole seetõttu ökonoomne. Vesiniku suure tähtsuse tõttu keemiatööstuses on käesoleval ajal tähelepanu pööratud tema tootmise odavamatele allikatele, eriti tema saamisele teiste tööstusharude jäätmetest. Niisugusteks jäätmeteks on gaasid, mis tekivad kivisöe kuumutamisel õhu juurdepääsuta (koksiahjude gaasid). Need gaasid sisaldavad umbes 50% vesinikku.

§ 12. Vesiniku füüsikalised omadused. Vesinik on lõhnata, värvuseta ja maitseta gaas. 1 liiter vesinikku kaalub normaalsetes tingimustes 0,08987 g; 1 liiter õhku kaalub 1,293 g. Järelikult on vesinik 14,4 korda õhust kergem. 1 g vesiniku ruumala on normaalsetes tingimustes 11 130 cm^3. Järelikult on vesinik 11 130 korda kergem veest. Vesinik on kergem kõikidest tuntud gaasidest.

Vesinikku on väga raske veeldada. Kaua aega loeti teda veeldamatuks gaasiks ja alles 1898. aastal õnnestus luua tingimused, mis on vajalikud vesiniku veeldamiseks. Vedel vesinik on värvuseta kerge vedelik, mille erikaal on vee suhtes 0,070. Tema keemistemperatuur on —253° C. Kui vedelasse vesinikku lasta katseklaas, siis selles leiduv õhk muutub tahkeks. On saadud ka tahket vesinikku, mille sulamistemperatuur on —259° C.

Vesiniku lahustuvus vees on väike: 100 ruumalas vees lahustub 0° C juures 2 ruumala vesinikku.

§ 13. Vesiniku keemilised omadused. Vesinik põleb õhus, kuid ta ei põhjusta küünla, piirituse jne. põlemist.* Nendes vesiniku omadustes saab veenduda järgmise katse abil. Täidame silindri vesinikuga ja viime sellesse traadi külge kinnitatud põleva küünla. Küünla kokkupuutumisel vesinikuga hakkab viimane põlema. Küünla edasisel laskumisel silindrisse, s. t. vesiniku atmosfääri, kustub küünla leek. Silindrist välja tõmbamisel on küünalt võimalik vesiniku leegist uuesti süüdata.

Gaasigeneraatorist väljuvat vesinikku saab põlema süüdata, kusjuures ta põleb nõrgalt kollaka leegiga (kollase värvuse annab leegile väljalasketoru suudmiku klaas; kui vesinikku välja lasta plaatinast suudmikuga torust, siis on leek värvuseta). Vesiniku leegi temperatuur on kõrge — umbes 1000° C.

Vesiniku valem on H_2; selle gaasi iga molekul koosneb kahest element vesiniku aatomist.

Vesiniku põlemisel õhus või hapniku atmosfääris tekib vesi vastavalt võrrandile

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O. \quad (1)$$

Selles veenavad meid järgmised katsed:

1. Kui võtta täiesti kuiv silinder, täita see vesinikuga ja vesinik süüdata, siis kattuvad silindri seinad sel määral, kuidas vesinik ära põleb, veepiiskadega.

2. Kui õhus põleva vesiniku leegi sisse viia mingi külm ese, näiteks kolb, millest voolab läbi külm vesi, siis vesiniku põlemisel tekkiv veeaur kondenseerub ja tekkinud vee saab kokku koguda.

---

* Vesiniku atmosfääris põlevad hapnik, õhk ja kloor. Me näeme, et antud aine omadused on suhtelised ja olenevad sellest keskkonnast ja neist tingimustest, milles me neid omadusi uurime. Nii põhjustab hapnik vesiniku põlemist ja põleb ise vesiniku atmosfääris. On võimalik saada hapniku või kloori leeki vesinikus.

Eespool märkisime, et elementide ühendeid hapnikuga nimetatakse oksüüdideks. Järelikult vesi on oma keemilise koostise poolest vesiniku oksüüd.

Vesinik on harilikul temperatuuril inertne gaas. Temperatuuri tõusuga kasvab tema aktiivsus. Kõrgel temperatuuril omandab vesinik võime mõningatelt metallide oksüüdidelt hapnikku ära võtta. Kui näiteks lasta vesinikku üle tulise vaskoksüüdi, siis viimase koostises olev hapnik ühineb vesinikuga järgmise võrrandi järgi:

$$\underset{\text{vask-oksüüd}}{CuO} + H_2 = Cu + H_2O. \qquad (2)$$

Seejuures tekivad metalliline vask ja vesi.

Niisugust reaktsiooni nimetatakse redutseerumisreaktsiooniks (taandumisreaktsiooniks). Redutseerumisreaktsioon on järelikult oksüdeerumisreaktsiooni vastand: oksüdeerumisreaktsiooni puhul hapniku hulk aines suureneb, redutseerumisreaktsiooni puhul aga väheneb.

Vaadeldes reaktsiooni (2), näeme, et vaskoksüüdi redutseerumise kõrval toimub ka vesiniku oksüdeerumine (vesinikust tekib vesi, viimane aga, nagu juba märgitud, on vesiniku oksüüd). Nii on üks ja sama reaktsioon vaskoksüüdi suhtes redutseerumisreaktsioon, vesiniku suhtes aga oksüdeerumisreaktsioon, kusjuures vesinik on redutseerijaks, hapnik aga oksüdeerijaks.

Analoogiliselt hapnikuga tuntakse ka aktiivset, atomaarsel kujul esinevat vesinikku. Vesiniku aktiivne vorm esineb peamiselt tema tekkimise (eraldumise) momendil. Viimasel ajal on õnnestunud atomaarset vesinikku saada tunduvas kontsentratsioonis.

Atomaarne vesinik on suure redutseerimisvõimega: ta redutseerib paljude metallide oksüüde metallini, muudab väävli väävelvesinikuks H_2S ning ühineb külmalt hapnikuga ja teiste elementidega.

Vesinikuaatomite ühinemisel molekulideks, s. t. reaktsiooni $H + H = H_2$ puhul, eraldub 104 kcal soojust ühe mooli H_2 kohta.

Molekulaarse ja üksikute aatomitena esineva vesiniku erinevas toimes on võimalik veenduda järgmise katse abil. Kahte silindrisse valatakse väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadi-lahust. Ühes silindris olevast lahusest juhitakse läbi gaasigeneraatorist saadavat gaasilist vesinikku, teise puhul saadakse vesinik silindris eneses. Selleks visatakse teise silindrisse mõned tükid tsinki. Esimeses silindris mõjub kaaliumpermanganaadile gaasiline (molekulaarne) vesinik. Isegi pärast mitmetunnist vesiniku läbijuhtimist ei ole selles silindris oleva lahuse värvuses märgata mingisugust muudatust. Samal ajal mõjub teises silindris kaaliumpermanganaadile aktiivne vesinik (mis tekkis samas silindris väävelhappe toimel tsingisse) ja lahuse lilla värvus kaob varsti.

§ 14. Vesiniku kasutamine. Oma kerguse tõttu leidis vesinik varem laialdast kasutamist dirižaablite ja õhupallide täitegaasina. Vesinik on aga väga kergesti süttiv gaas. Seepärast kasutatakse

nüüd lennuasjanduses vesiniku ja heeliumi tuleohutut segu (heelium ei põle üldse). Tunduvaid koguseid vesinikku kulutatakse kõrgete temperatuuride saamiseks (hapniku-vesinikuleek). Vesiniku abil muudetakse vedelad rasvad väärtuslikeks tahketeks rasvadeks. Seda protsessi nimetatakse rasvade hüdrogeniseerimiseks (vesiniku ladinakeelsest nimetusest *Hydrogenium*). Edasi on vesinik leidnud laialdast kasutamist sünteetilise vedelkütuse tootmisel kivisöest. Selleks mõjustatakse kivisütt vesinikuga temperatuuril 450°—500° C ja suure rõhu all, kusjuures saadakse loodusliku naftaga sarnanev produkt. Niisugusest kunstlikust naftast on nagu looduslikust naftastki võimalik saada bensiini, petrooleumi, määrdeõlisid ja teisi saadusi.

Lõpuks on vesinik omandanud suure tähtsuse lämmastikutööstuses. Õhu lämmastik ühendatakse vesinikuga, kusjuures tekib ammoniaak NH_3. Viimasest saadakse rida väärtuslikke väetisaineid ja teisi tööstusliku, põllumajandusliku ja riigikaitselise tähtsusega aineid.

Laboratoorsed tööd

4. töö. Hapniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

bertolee soola pulber, mangaandioksüüd, tükike sütt traadi küljes, väävel, punane fosfor, pirrud, lubjavesi.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaas gaasi ärajuhtimise toruga, vann või kristallisaator, kolm silindrit või purki ja klaasplaadid nende katmiseks, põletamislusikad, statiiv klambriga, põleti, katseklaasid, katseklaasihoidjad.

Töö teostamise kord:

a) *Mangaandioksüüdi osa selgitamine.*

1. Katseklaasi põhja puistata veidi bertolee soola ja paigutada katseklaas puidust hoidjasse. Ettevaatliku soojendamisega sulatada bertolee sool.

2. Niipea kui sulanud bertolee soolas hakkavad tekkima väikesed mullikesed (mille?), lasta katseklaasi peaaegu bertolee soolani hõõguv pird. Kas pird lööb põlema? Kas katseklaasis tekib palju hapnikku?

3. Võtta pird katseklaasist välja ning puistata sinna veidi mangaandioksüüdi pulbrit. Mis toimub seejuures katseklaasis?

4. Pärast mangaandioksüüdi lisamist lasta uuesti katseklaasi hõõguv pird. Kas ta lööb põlema? Kas on suur vahe pirru põlemahakkamises enne ja pärast mangaandioksüüdi lisamist?

5. Teostatud katsete põhjal teha järeldus mangaandioksüüdi osa kohta bertolee soola lagunemisreaktsioonis.

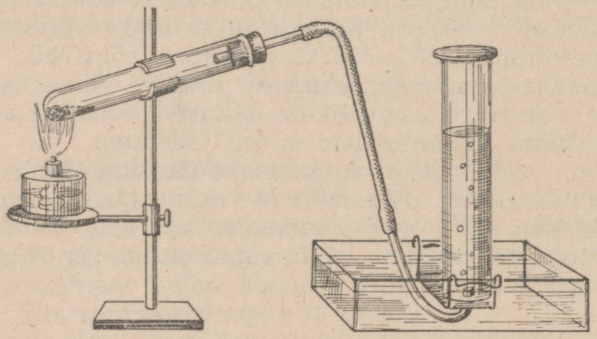
b) *Hapniku saamine bertolee soolast.*

1. Valmistada segu, mis koosneb 10 kaaluosast bertolee soolast ja 1 kaaluosast mangaandioksüüdist.

Märkus. Bertolee sool on aine, mis nõuab ettevaatlikku käsitsemist: väikseimgi põlevate ainete lisand (näiteks paberitükikesed, süsi, väävel) võib hõõrdumisel, eriti aga soojendamisel põhjustada tugeva ja ohtliku plahvatuse. Seepärast tuleb töötada ainult täiesti puhta bertolee soolaga ning ka töötamisel hoida teda puhtana (mitte hõõruda paberil, uhmris hõõruda mitte suuri koguseid korraga jne.). Bertolee sool on mürgine.

2. Valmistada joonisel 16 kujutatud seadis. Kontrollida, kas ta „peab".

3. Puistata katseklaasi mitte üle $^1/_3$ mahust bertolee soola ja mangaandioksüüdi segu ning kinnitada katseklaas peaaegu horisontaalselt statiivi klambrisse. Katseklaasile koputamisega jaotada selles olev segu võimalikult ühtlase õhukese kihina katseklaasi seinale. Gaasi ärajuhtimise toru ots viia veega täidetud vanni. Täita silindrid veega ja paigutada nad lahtise otsaga vette nii, et vesi neist välja ei voolaks.



Joon. 16. Hapniku saamise seadis.

4. Viia gaasi ärajuhtimise toru ots esimese silindri alla ja soojendada ettevaatlikult katseklaasis olevat segu, soojendamise intensiivsust järjest suurendades.

5. Niipea kui silinder on täitunud hapnikuga, viia gaasi ärajuhtimise toru ots järgmise silindri alla, eelmine silinder aga katta vee all klaasplaadiga ja tõsta veest välja. Nii toimida seni, kui kõik silindrid on hapnikuga täidetud.

6. Kui niiviisi kõik kolm silindrit on hapnikuga täidetud, tuleb gaasi ärajuhtimise toru ots tõsta veest välja ja alles siis lõpetada soojendamine (miks pärast?).

Märkus. Mõnikord on saadav gaas segatud valge suitsuga. See on tunnemärgiks, et bertolee sool või mangaandioksüüd ei olnud küllaldaselt puhas. Tavaliselt valge suits kaob varsti (lahustub vees).

7. Joonestada seadis laboratooriumipäevikusse. Lühidalt kirjeldada teostatud katset ja kirjutada bertolee soola lagunemisreaktsiooni võrrand (reaktsiooni saadusteks on hapnik ja kaaliumkloriid).

c) *Katsed hapnikuga.*

1. Ühte silindrisse lasta hõõguv pird. Mis toimub? Tõsta pird ruttu välja. Samasse silindrisse lasta traadi külge kinnitatud hõõguv söetükk. Mis toimub? Kui söe põlemine lõpeb, tõsta ülejäänud söetükike välja, valada silindrisse läbipaistvat lubjavett ja loksutada. Mis toimub lubjaveega? Missuguse gaasi olemasolu silindris tõestab katse lubjaveega?

Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugune on tekkinud hägu keemiline koostis? Anda valem.

2. Kirjutada söe hapnikus põlemise reaktsiooni võrrand.

3. Panna põletamislusikasse veidi väävlit, süüdata see ja lasta kiiresti teise hapnikuga täidetud silindrisse. Kas väävli põlemine hapnikus erineb tema põlemisest õhus? Missugune gaas tekib selle katse tulemusena? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

4. Teise põletamislusikasse panna veidi punast fosforit, süüdata see põletil, vaadelda, kuidas põleb fosfor õhus, ja seejärel lasta ta kiiresti kolmandasse hapnikuga täidetud silindrisse. Võrrelda fosfori põlemist õhus ja hapnikus. Mida kujutab enesest valge suits, mis tekib fosfori põlemisel? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. töö. Vesiniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

granuleeritud tsink, lahjendatud (1 : 6) väävelhape, vaskoksüüd, kuiv tsinksulfaat, vasksulfaadilahus.

b) *Nõud ja seadised:*

vesiniku saamise seadis (joon. 17), katseklaasid alusel, filtreerimisseade, portselankauss, kolmjalg võrguga, põleti, klaaspulk, klaastoru (vaskoksüüdi redutseerimiseks).

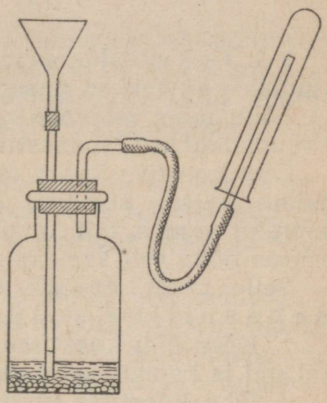
Töö teostamise kord:

a) *Vesiniku saamine ja tema puhtuse kontrollimine.*

1. Seadise purki (joon. 17) panna paar tükikest tsinki ning purk hästi sulgeda korgiga, mida läbivad pikk lehter ja gaasi ärajuhtimise toru.

2. Läbi lehtri valada purki nii palju väävelhapet, et lehtri ots oleks vedeliku sees (mispärast?). Kui teatud aja möödumisel vesiniku eraldumine on ikkagi nõrk, siis sama lehtri kaudu valada juurde mõni tilk vasksulfaadilahust ja loksutada.

3. Kontrollida eralduva vesiniku puhtust (õhu puudumist temas). Selleks asetada gaasi ärajuhtimise toru otsale katseklaas, hoida seda seal pool minutit ja siis katseklaasi torult ära võttes ning teda mitte ümber pöörates lähendada katseklaasi ava põleti leegile. Kui vesinik süttib kerge heliga „p-pa", siis pole temas õhku. Kui aga vesinik sisaldab veel teatud määral õhku, siis süttib ta suurema või väiksema vilega. Niisugust proovi tuleb korrata seni, kuni ollakse täielikult veendunud, et vesinik ei sisalda õhku.



Joon. 17. Vesiniku saamise seadis.

4. Pärast seda kui õhk on seadisest täielikult välja tõrjutud (vesiniku ja õhu segu võib ohtlikult plahvatada!), süüdata seadisest väljuv vesinik. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. Viia vesiniku leegisse külm ese (külma veega täidetud kolb, mis on hoolikalt väljastpoolt kuivaks hõõrutud). Mida võib tähele panna?

b) *Vaskoksüüdi redutseerimine vesinikuga.*

1. Asetada mõned tükid vaskoksüüdi klaastorusse. Vesiniku saamise seadise kummist ühendusvooliku otsast võtta ära klaastoru ja sama kummivoolik ühendada vaskoksüüdi sisaldava toruga. Veenduda seadisest väljuva vesiniku puhtuses.

2. Soojendada vaskoksüüdi põleti kohal. Jälgida värvuse muutumist. Mis toimub vaskoksüüdiga? Mispärast tekib torus niiskus?

3. Kirjutada vaskoksüüdi vesinikuga redutseerimise reaktsiooni võrrand.

c) *Tsinksulfaadi eraldamine.*

1. Kui tsingi ja väävelhappe vaheline reaktsioon lõpeb (peab olema tsingi ülehulk), siis osa lahust vesiniku saamise seadisest filtreerida portselankaussi.

2. Kausis olev lahus aurutada peaaegu kuivaks ja lasta jahtuda. Missugune aine tekkis?

3. Kirjutada tsingi ja väävelhappe vahel toimuva reaktsiooni võrrand.

V peatükk

ÕHK

§ 1. Õhk gaaside seguna. XVIII sajandi lõpul tehti täpselt kindlaks, et õhk on gaaside segu. Seejuures arvutati ligikaudselt ka õhku moodustavate gaaside kvantitatiivne suhe ja nimelt: 4 ruumalaühiku lämmastiku kohta tuleb 1 ruumalaühik hapnikku.

Õhu koostise kohta tehtud otsuse õigsust kinnitas ka vastupidine katse: samades vahekordades võetud lämmastiku ja hapniku segu, s. t. 4 ruumala lämmastikku ja 1 ruumala hapnikku, osutus põhiliselt samaks mis õhk.

Selle poolt, et õhk ei ole keemiline ühend, vaid gaaside mehaaniline segu, räägivad järgmised andmed.

1. Kõik õhu koostisse kuuluvad gaasid säilitavad oma füüsikalised ja keemilised omadused.

2. Õhu koostisse kuuluvate gaaside segamisel vastavas koguselises vahekorras ei teki keemilist reaktsiooni ja segu on täiesti identne õhuga.

3. Õhu koostisosad lahustuvad vees erinevalt (hapnik lahustub suhteliselt paremini kui lämmastik).

4. Vedela õhu aurumisel lendub alguses lämmastik ning järelejääv vedelik rikastub järk-järgult hapnikuga, kusjuures vedela õhu koostis ei allu koostise jäävuse seadusele.

5. Õhu hapnikku ja lämmastikku on võimalik teineteisest eraldada lihtsate füüsikaliste meetoditega.

Kaua aega arvati, et lämmastik ja hapnik on õhu ainukesed koostisosad. 1892. aastal aga põrkasid teadlased kokku tol ajal arusaamatu nähtusega: õhust saadud 1 liitri lämmastiku kaal erineb lämmastikuühendite lagundamisel saadud 1 liitri lämmastiku kaalust. Esimesel juhul on see kaal 1,2565 g, teisel juhul 1,2507 g. See asjaolu viis järeldusele, et õhust saadav lämmastik ei ole keemiliselt puhas aine, vaid on segatud ühe või isegi mitme teise gaasiga, mille erikaal on lämmastiku erikaalust suurem. Eriliste uurimiste tulemusel avastatigi õhus terve rida üksteisega väga sarnaseid gaase. Kõik need gaasid osutusid keemiliselt mitteaktiivseiks, mistõttu nad nimetati inertgaasideks. Inertgaa-

side rühma kuuluvad heelium, argoon jt. (neid gaase vaatleme lähemalt paragrahvis 4).

Süsihappegaasist ja veeaurust vabastatud õhu koostis on praeguste andmete kohaselt järgmine:

	Protsendid	
	kaalu järgi	ruumala järgi
Lämmastik N_2	75,55	78,05
Hapnik O_2	23,15	21,00
Inertgaasid	1,30	0,95

Peale nende gaaside kuuluvad õhu koostisse veel süsihappegaas CO_2 ja veeaur. Süsihappegaasi keskmine sisaldus õhus on 0,03% ruumala järgi, s. t. 10 000 liitri õhu kohta tuleb umbes 3 liitrit CO_2.

Süsihappegaasi kogus õhus võib mitmesugustel põhjustel kõikuda (suure hulga inimeste viibimisel halvasti ventileeritavates ruumides näiteks võib süsihappegaasi sisaldus õhus suureneda 5—6 korda). Kui õhus on üle 0,1% süsihappegaasi, siis muutub hingamine raskeks.

Veeauru kogus õhus kõigub samuti tunduvalt: ta oleneb õhu temperatuurist, suurte veekogude lähedusest ja teistest põhjustest. Meie laiuskraadidel kõigub veeauru sisaldus õhus 0,2—2,5 protsendi piires kaalu järgi.

Õhu koostisse kuulub väga väikestes kogustes veel mõningaid teisi gaase, näiteks vesinikku H_2 (umbes 0,001%), ammoniaaki NH_3, osooni O_3 jt. Õhku satub ka rida mitmesuguseid gaasilisi ja aurukujulisi lisandeid: väävelvesinikku H_2S suuremate orgaanilise aine koguste mädanemisel, metaani CH_4, vääveldioksüüdi SO_2 jt.

Peale gaasiliste ainete leidub õhus mehaanilisi lisandeid mitmesuguse keemilise koostisega mineraalse (anorgaanilise) ja orgaanilise päritoluga tolmu näol. Mineraalsetest ainetest leidub tolmuna nõge, mitmesuguseid soolasid (näiteks mere läheduses üliväikesi keedusoola kristalle), mineraalide tolmu jne.

Erilise tähtsusega on õhus leiduvad mikroorganismid (bakterid, eosed jne.), mis põhjustavad mitmesuguseid mädanemis-, käärimis- jne. protsesse, samuti ka rida taimede ja loomade haigusi. Õhuvoolud kannavad haigusitekitavaid mikroorganisme suurtele kaugustele.

Mikroorganismide hulk õhus kõigub tunduvates piirides nullist (mere- ja mäestikuõhk) kuni saja tuhandeni või isegi üle selle ühe cm^3 kohta (prügikastid jne.). Pärast vihma on õhk puhtam, sest vihmapiisad viivad tolmu ja bakterid õhust kaasa.

§ 2. Õhu füüsikalised omadused ja tähtsus. Füüsikalistelt omadustelt on puhas õhk läbipaistev, värvuseta ja lõhnata gaas. Paksudes kihtides on ta sinaka värvusega. 1 liiter süsihappegaasist ja veeaurust vabastatud õhku kaalub temperatuuril 0° C ja rõhul 760 mm Hg (s. t. normaalsetel tingimustel) 1,2926 g. Järe-

likult on õhk 14,4 korda raskem vesinikust ja 773 korda kergem 4° C juures võetud veest.

Vedela õhu keemistemperatuur on —192° C, vedela lämmastiku keemistemperatuur —195,7° C ja vedela hapniku keemistemperatuur —183° C; järelikult asub vedela õhu keemistemperatuur tema koostisse kuuluva kahe põhilise gaasi keemistemperatuuride vahel.

Õhu tähtsus on üldtuntud. Õhk on keskkond, milles toimuvad põhilised eluprotsessid. Õhk on vajalik loomade ja taimede hingamiseks, samuti ka põlemisprotsessideks.

Vees lahustunud õhuhapnikku tarvitavad kalad ja veetaimed hingamiseks. Tungides mulda, kindlustab hapnik surnud orgaanilise aine bakteriaalse lagunemise protsesside kulgemise (mineraliseerumisprotsessid), ilma milleta need jäänused ei ole taimedele toitumiseks kättesaadavad. Õhk (koos veega) mängib suurt osa kivimite lagunemise (porsumise) ning järelikult ka mulla tekkimise protsessides.

Õhu lämmastik aeglustab oma inertsuse tõttu looduslikke oksüdeerumisprotsesse ja vähendab nende ulatust. Õhus leiduv süsihappegaas on taimedele ainukeseks süsiniku allikaks (pikemalt räägime sellest XVII peatükis).

§ 3. Õhu tööstuslik kasutamine. Maakera atmosfäär sisaldab määratu suuri hapniku, lämmastiku, argooni ja teiste gaaside tagavarasid. Maakera gaasilise kesta (atmosfääri) üldine kaal väljendub umbkaudsete arvutuste järgi arvuga 5 500 000 000 000 000 tonni. Selline kaal oleks vasetükil, mille ruumala on 600 000 km^3.

Kui õhu üksikute koostisosade koguseid väljendada kaaluühikuis, siis saaksime järgmised ligikaudsed arvud (tonnides):

Lämmastikku	4 000 000 000 000 000
Hapnikku	1 300 000 000 000 000
Argooni	65 000 000 000 000
Süsihappegaasi	300 000 000 000

Niisugused on ülirikkalikud ja praktiliselt ammendamatud lämmastiku, hapniku, argooni ja süsihappegaasi tagavarad õhus. Käesoleval ajal kasutatakse õhku keemiatööstuse toorainena.

Esimesena leidis õhu koostisosadest tööstuslikku kasutamist hapnik, millest rääkisime IV peatükis. Õhu lämmastikku kasutatakse käesoleval ajal rea saaduste valmistamiseks, milledel on rahvamajanduses ja riigikaitses väga suur tähtsus (lämmastikhape, väetised, lõhkeained jm.).

Õhu lämmastiku kasutamist keemiatööstuses käsitletakse ulatuslikumalt XV peatükis.

Tehnikas on suur tähtsus vedelal õhul. Vedela õhu saamine ei tekita praegusel ajal raskusi ja teda toodetakse tööstuslikult.

Vedel õhk on helesinine muutuva koostisega vedelik.

Et vedela lämmastiku keemistemperatuur (—195,8° C) on vedela hapniku keemistemperatuurist madalam (—183° C), siis

vedel õhk rikastub võrdlemisi kiiresti hapnikuga. Keev vedel õhk sisaldab umbes 54 kaaluprotsenti hapnikku, atmosfääri õhk aga, nagu eespool märgitud, sisaldab hapnikku 23,15 kaaluprotsenti.

Kui vedel õhk muutub gaasiliseks, siis see toimub järk-järgult, vastavalt üksikute koostisosade keemistemperatuuridele. Vedel lämmastik keeb temperatuuril —195,8° C. Järelikult muutub ta esimesena gaasiks. Hapnik keeb temperatuuril —183,0° C; ta on teiseks saaduseks, mis eraldub vedelast õhust. Süsihappegaasi ja vee keemistemperatuurid on tunduvalt kõrgemad. Seetõttu need ained ei saa mõjuda hapniku eraldumisele lämmastikust.

Ühe aine teisest eraldamise meetodit, mis põhineb keemistemperatuuride erinevusel, nimetatakse fraktsioneerivaks destillatsiooniks.

Tehniliselt saadakse niisugusel meetodil vedelast õhust hapnikku ja lämmastikku.

Tehnikas vedela õhu fraktsioneerivaks destillatsiooniks kasutatavad seadmed võimaldavad saada hapnikku, mis sisaldab kõigest umbes 1—2% lämmastikku, ja lämmastikku, mis sisaldab umbes 1—2% hapnikku. Peale selle kogutakse hapniku ja lämmastiku lahutamisega ühel ajal eri kambrisse inertgaasid (argoon jt.).

Vedela õhu temperatuuril muutuvad järsult paljude ainete füüsikalised ja keemilised omadused. Nii näiteks piiritus ja eeter tahkuvad. Elavhõbe muutub sepistatavaks metalliks, tsink ja tina aga muutuvad rabedaks. Seatinast kelluke, mida on jahutatud vedela õhuga, annab puhta kõliseva heli. Keemiliste omaduste muutumine väljendub antud juhul näiteks järgmistes faktides: hapete ja aluste vahel ei toimu neutraliseerumisreaktsiooni, metalliline naatrium ei lagunda vett (õigemini jääd), happed ja alused ei muuda lakmuse värvust jne.

Toodud andmed näitavad veenvalt, et ainete omadused olenevad neid ümbritsevatest tingimustest; nende tingimuste muutumine põhjustab ka omaduste muutumist.

§ 4. Inertgaaside rühm. Kaua aega arvati, et õhu koostis on lõplikult kindlaks määratud ja midagi uut siin enam oodata ei ole. Teaduse ja tehnika arenemisega ning uurimistööde meetodite ja aparatuuri täiustumisega XIX sajandi vältel avanesid aga uued võimalused sügavamaks ja täpsemaks lähenemiseks õhu uurimise küsimusele. Me nägime, et XIX sajandi lõpul avastati õhus uus rühm üksteisega sarnanevaid gaase — inertgaase.

Nimetatud rühma kuuluvad järgmised gaasid (sulgudes on antud nende keemilised märgid): heelium (He), neoon (Ne), argoon (Ar), krüptoon (Kr), ksenoon (Xe) ja radoon (Rn). Neil on tähelepanuväärne omadus: nad ei reageeri keemiliselt mitte ühegi teise elemendiga ja on järelikult keemiliselt täiesti mitteaktiivsed (mittepõlevad jne.).

Heelium (He) on värvuseta, õhust kergem gaas (1 liiter

heeliumi kaalub normaaltingimustes 0,17845 g, 1 liiter õhku aga 1,293 g).

Huvitava ajaloolise faktina tuleb märkida, et heelium avastati esialgu astronoomide poolt (1868. a.) Päikesel (spektraalanalüüsi abil); sellega on seotud ka gaasi nimetus (kreekakeelsest sõnast *helios* — päike).

Alles 27 aastat hiljem (1895. a.) leiti see gaas maakera atmosfäärist.

Heeliumi sisaldus õhus on väga väike (vt. tabelit). Praktiliselt tähtsaks heeliumi allikaks on maa seest väljuvad looduslikud gaasid. Mõned neist sisaldavad heeliumi suhteliselt rikkalikult (kuni 8%).

Heeliumi kasutatakse tema täieliku tulekindluse tõttu lennuasjanduses (dirižaablite, aerostaatide jne. täitmiseks). Selleks valmistatakse vesiniku ja heeliumi segu, millel on maksimaalne tõstejõud ja mis on seejuures täiesti tuleohutu (niisuguse segu tõstejõud moodustab umbes 92% vesiniku tõstejõust).

Väga madal temperatuur, mille juures vedel heelium aurustub tühjuses, võimaldab saavutada madalaimat seni saadud temperatuuri: —272,1° C.

Argoon (Ar) on värvuseta, õhust peaaegu poolteist korda raskem gaas (1 liiter argooni kaalub normaaltingimustes 1,7837 g). Teda leidub õhus (mis on vabastatud veeaurust ja süsihappegaasist) kuni 1,3% kaaluliselt või 0,93% ruumalaliselt. Argooni kasutatakse praegu hõõglampide täitmiseks.

Õhust saadavat argooni loeti varem keemiliselt puhtaks aineks. Lähemal uurimisel aga avastati temas heelium ning seejärel veel kolm inertgaasi (neoon, krüptoon ja ksenoon). Lõpuks õnnestus avastada ka kuues inertgaas — radoon, mida õhus sisaldub äärmiselt vähesel hulgal.*

Inertgaaside mõningad füüsikalised omadused ja nende gaaside sisaldus õhus on toodud järgnevas tabelis.

Nimetus ja keemiline sümbol (märk)	Sisaldus 1000 liitris õhus (liitrites)	1 liitri gaasi kaal normaaltingimustes	Sulamistemperatuur (°C)	Keemistemperatuur (°C)
Heelium He	0,005	0,17845	—271,9**	—268,89
Neoon Ne	0,018	0,8985	—248,7	—245,93
Argoon Ar	9,323	1,7837	—190,0	—185,85
Krüptoon Kr	0,001	3,708	—157,0	—152,90
Ksenoon Xe	0,0001	5,851	—111,5	—107,10
Radoon Rn	umbes $5 \cdot 10^{-20}$	—	—71,0	— 61,80

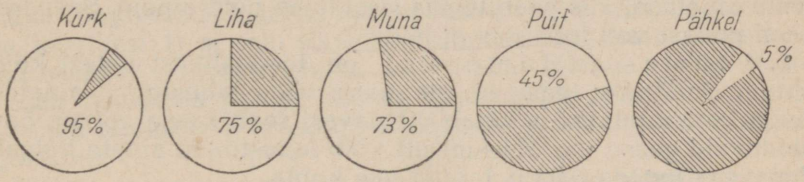
* Et näidata, missuguse ulatuse saavutas õhu uurimine inertgaaside suhtes, märgime, et 1923. aastal aurustati umbes 400 t vedelat õhku. Uuriti ka lämmastiku ja hapniku õhust tootmise jäätmeid mitme tuhande kuupmeetri ulatuses. Uusi inertgaase aga seejuures ei avastatud.

** Rõhul 26 at.

VI peatükk

VESI

§ 1. Vee leidumine looduses. Vesi kuulub meie planeedi levinumate ja elule tähtsamate ainete hulka. Maakeral on määratu suured veealad: ookeanid, mered, järved, jõed jne. Maakera üldine pindala on viimaste andmete järgi umbes 510 000 000 km^2. Sellest on kaetud veega 365 000 000 km^2. Järelikult on veega kaetud pindala 2,5 korda suurem maismaa pindalast. Peale selle katavad suured jäämassiivid Arktise ja Antarktise saari ja mandreid. Suuri veekoguseid leidub maa sees. Vett sisaldub mullas. Teda on pilvede ja auru kujul õhus, kust ta langeb vihma, udu ja kaste näol maapinnale. Üldine sademete hulk on tohutu suur. Ligikaudsete arvutuste põhjal on maakeral vett (vedelikuna, jääna, lumena jne.) umbes 10^{18} m^3.



Joon. 18. Vee sisaldus mitmesugustes objektides (viirutamata).

Vesi on loomade ja taimede kehade tähtis koostisosa (loomad sisaldavad umbes 60% vett, kalad umbes 80%, värsked taimed umbes 90% jne.) (joon. 18).

§ 2. Hügroskoopne vesi. Ei ole ühtegi eset, mis tavalises olukorras ei sisaldaks kas või väikeselgi hulgal vett. Isegi välimuselt täiesti kuivad ained (liiv, vatt, kuiv savi jne.) sisaldavad niiskust, mida on kerge kindlaks teha, soojendades neid kuivas katseklaasis: katseklaasi külmadele kohtadele ilmuvad veepiisakesed.

Aine pinnal ja poorides leiduvat vett, mis ei ole ainega keemilises ühenduses, nimetatakse *hügroskoopseks veeks*.

Niisugust vett sisaldavad kõik ained ja esemed, mida hoitakse lahtiselt õhu käes. Mõnedel ainetel on eriti suur kalduvus õhust niiskust imendada. Kui näiteks lahtisse purki jätta magneesiumkloriidi, siis teatud aja vältel ta imeb õhust endasse nii palju vett, et lahustub selles. Aineid, mis tugevasti imendavad hügroskoopset vett, nimetatakse hügroskoopseteks aineteks.

§ 3. Vee tähtsus. Vesi ja veeaur on tähtsaimad kliimat ja ilmastikku määravad tegurid. Õhu niiskus ja sademete hulk on olulisteks tingimusteks, mis mõjustavad elava looduse arenemist. Vesi on üheks tähtsamaks geoloogiliseks faktoriks, mis muudab maakera pinna välimust (purustab mägesid, moodustab orgusid, tekitab jäärakuid ühes kohas ja uhtlamme teises kohas). Vesi koos õhuga põhjustab rida keemilisi protsesse, mis purustavad kivimeid ja lagundavad neid lihtsamateks keemilisteks ühenditeks (porsumine).

Vesi on erakordse tähtsusega kogu orgaanilise elu suhtes maakeral. Vesi on iga elava organismi, iga looma- ja taimeraku vajalikuks koostisosaks, ilma milleta ei saa toimuda eluprotsessid.

Taimedel avaldub vee puudus kiiresti ja järsult. Seepärast on suurte saakide saamiseks vaja kultuurtaimi täiel määral kindlustada niiskusega. Niiskus tingib rea biokeemilisi muutusi seemnete idanemises ja taimede arenemises. Taimed kulutavad kasvamise vältel määratul hulgal vett (teraviljad näiteks kulutavad ligikaudsete arvutuste järgi umbes 300 kg vett 1 kg kuivaine kohta).

§ 4. Vee liigid looduses. Et looduslik vesi — jõgede, järvede, merede ja ookeanide vesi — puutub kokku mitmesuguste lahustuvate ainetega, siis peab temas sisalduma neid aineid. Seepärast täiesti puhast vett looduses ei leidu.

1. Vihma- ja lumevesi on looduslikest vetest kõige puhtam, kuid ka tema ei ole päris vaba lahustunud ainetest. Õhuga kokku puutudes võtab vihmavesi sealt kaasa tolmu, õhus sisalduvaid gaase jne. Keskmiselt võib lahustunud ainete hulgaks vihmavees lugeda 0,03 g 1 liitri vee kohta.

2. Jõevesi ehk nn. „mage" vesi sisaldab keskmiselt 0,5 g lahustunud aineid 1 liitri kohta. Peale selle on jõevees tunduval hulgal lahustumatuid aineid suspendeerunud (hõljuvas) olukorras.

Jõed kannavad meredesse ja ookeanidesse määratu suuri masse mitmesuguseid aineid. A. J. Fersmani andmete järgi viivad jõed igal aastal endaga kaasa lahustatuna umbes 2500 miljonit tonni ja suspendeerituna umbes 6000 miljonit tonni mitmesuguseid aineid.

3. Maa-alused veed jagunevad vastavalt nende asukoha sügavusele pinnaveteks, põhjaveteks ja süvaveteks. Pinnaveel on eriti suur tähtsus taimede elus. Maa-alused veed võivad maapinnale tulla näiteks allikate kujul. Olenevalt sellest, missuguste lahustuvate ainetega ta on kokku puutunud, võib allikavesi sisal-

dada väga mitmesuguseid lahustunud aineid. Kui niisuguses vees leidub palju kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid, siis nimetatakse teda karedaks. Väga kare vesi on joomiseks vähe kõlblik. Liha ja aedvili ei kee temas pehmeks. Seebiga annab niisugune vesi vähe vahtu: kaltsiumi- ja magneesiumisoolade toimel annab seep lahustumatu ühendi, mille tõttu seebi pesemisvõime kaob. Tehnilisteks otstarveteks on kare vesi samuti vähe kõlblik, sest tema tarvitamisel tekib katelde seintele ebasoovitav katlakivi (katlakivi vähendab soojusjuhtivust, rikub seina materjali jne.). Vähe kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid sisaldavat vett nimetatakse pehmeks veeks. Looduslikest vetest on kõige pehmem vihma- ja lumevesi.

Maa-alust vett kui omadustelt kõige paremat kasutatakse joogiveena; see vesi leiab kasutamist ka mitmesugustes tööstusharudes.

Sageli lahustavad põhjaveed oma teekonnal inimese organismile ravivalt mõjuvaid aineid. Niisuguseid vesi nimetatakse tervisveteks ehk mineraalveteks. Mineraalveeallikaid, mis annavad väärtuslikke tervisvesi, on NSV Liidus väga palju (Kaukasuses on neid näiteks umbes 400). Mineraalvett kasutatakse laialdaselt. Kaukasuse mineraalvett näiteks veetakse peale kohapeal tarvitamise miljonites pudelites kogu meie maale laiali.

4. Merevesi. Merevees sisaldub 19 kuni 35 g lahustunud aineid 1 liitri kohta. Lahustunud ainete koostis on väga mitmesugune, kuid peamise massi nendest moodustab keedusool.

§ 5. Joogivesi. Kaugeltki iga looduslik vesi ei kõlba joomiseks. Hea joogivesi 1) ei tohi sisaldada silmaga nähtavaid suspendeeritud osakesi; 2) peab olema värvuseta, lõhnata ja maitseta; 3) peab sisaldama paraja koguse lahustunud aineid; 4) ei tohi sisaldada lagunevaid orgaanilisi jäätmeid ega kahjulikke mikroorganisme.

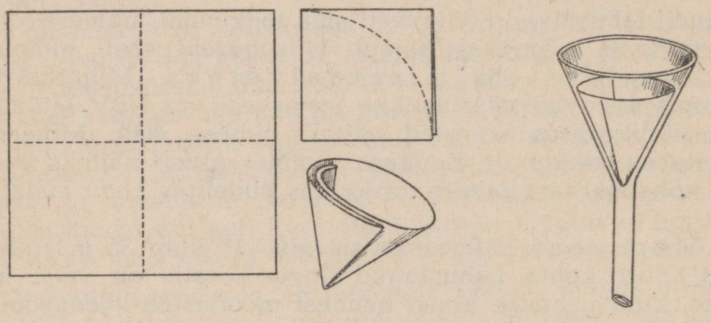
Täiesti puhas vesi, mis ei sisalda lahustunud aineid, on maitselt ebameeldiv. Teiselt poolt ka kare vesi, mis sisaldab liigset hulka lahustunud aineid, võib joogiveena olla inimestele ja loomadele kahjulik. Heaks joogiveeks loetakse vett, mis sisaldab mitte üle 0,3 g lahustunud aineid liitri kohta. Eriti kahjulik on tarvitada joogiks tiikide, väikeste järvede ja soode vett, sest see on tavaliselt tugevasti infitseeritud kahjulike mikroorganismidega. Üldiselt tuleb seisvat vett lugeda joomiseks kõlbmatuks. Parimaks joogiveeks loetakse allikavett ja puurkaevuvett. Jõevett võib samuti tarvitada joomiseks, kuid selleks tuleb teda enne puhastada.

Kaevuvesi võib, eriti siis, kui kaev asub väljakäikude ja prügikastide läheduses, olla rikutud mitmesuguste orgaaniliste lisanditega, mis loovad soodsad arenemistingimused haigusitekitavatele mikroorganismidele. Tüüfuse- ja kooleraepideemiate

ajal võib nakkus kergesti edasi kanduda kaevuvee kaudu. Eriti ohtlikud on selles suhtes madalad kaevud. Seepärast ei ole soovitav juua keetmata vett (keetmisel mikroorganismid hävivad).

§ 6. Vee puhastamine. Vees olevad lisandid võivad olla lahustuvad või lahustumatud.

Tahketest lahustumatutest lisanditest vabastamiseks filtreeritakse vett läbi mitmesuguste ainete: läbi söe, liiva, vati jne. Need ained peavad kinni vees leiduvad tahked lisandid. Väikeste veehulkade filtreerimiseks kasutatakse erilist liimita paberit, mida nimetatakse filterpaberiks. Niisugusest paberist lõigatakse välja ring, mis pannakse koonusekujuliselt kokku ja asetatakse klaaslehtrisse (joon. 19). Pärast seda valatakse lehtrisse filtreeritavat vett.



Joon. 19. Paberfiltri valmistamine.

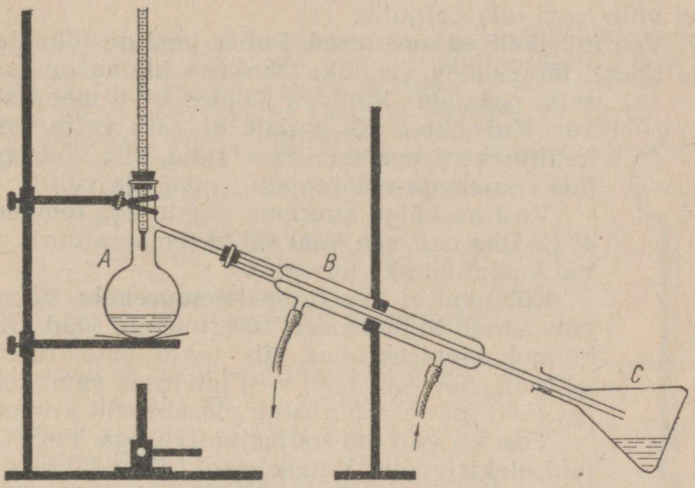
Filterpaberi pooride läbimõõt on 1,5 kuni 3,3 μ ja filtreerimisel peab ta kinni tahked osakesed, mille läbimõõt on pooride läbimõõdust suurem. Vee puhastamiseks veel väiksematest tahketest osakestest kasutatakse poorsest põletamata savist valmistatud erilisi filtreid, mille pooride läbimõõt on tunduvalt väiksem kui paberfiltritel (umbes 0,2 μ). Hästi filtreeritud vesi on täiesti selge.

Hea joogivee saamiseks filtreeritakse looduslikku vett läbi liivakihi.

Linnade filtrid on sageli suurte mõõtmetega (töötav pind 4000 m^2 ja üle selle).

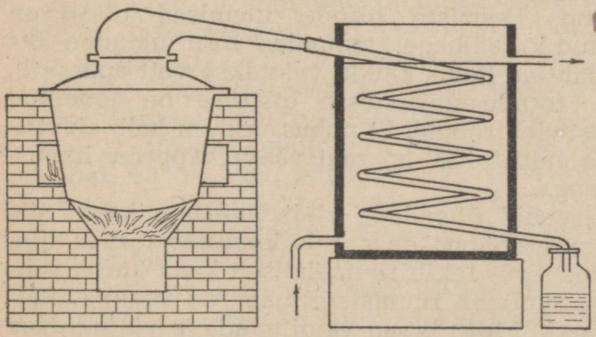
Tehniliseks otstarbeks kasutatavat vett tuleb samuti puhastada, kusjuures puhastamise iseloomu määravad vastava tööstuse iseärasused. Rauasooladega reostatud vesi näiteks on eriti kahjulik paberitööstusele. Tärklise- ja suhkrutööstuses vajatakse vett, mis on vaba orgaanilistest lisanditest, sest need rikuvad saadusi. Pärmitööstuses kasutatav vesi ei tohi sisaldada kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid. Kõikides tööstusharudes on vastuvõtmatu liiga kare vesi. Viimane nõue on eriti tähtis aurukatelde ja auto- ning traktoriradiaatorite veega toitmisel.

Vees lahustunud värvaineid ja soolasid filtreerimine ei kõrvalda. Niisugustest lisanditest vabastamiseks tuleb vett destilleerida. Väikeste veekoguste destilleerimiseks kasutatakse järgmist laboratoorset seadist (joon. 20). Kolb *A*, milles on destilleeritav



Joon. 20. Vee destilleerimine.

vedelik (seda kolbi nimetatakse destillatsioonikolviks), on toru abil ühendatud jahutajaga *B*. Jahutaja koosneb pikast seesmisest torust ja seda ümbritsevast lühemast ja jämedamast torust. Läbi jämedama toru lastakse voolata külma vett. Destillatsioonikolvis aetakse vesi keema. Veeaur läheb jahuti peenemasse torru. Läbides seda toru, jahtub aur välises torus voolava külma vee mõjul ja veeldub veeks, mis koguneb puhtasse kolbi *C* (vastuvõtjasse). Tahked lisandid (lahustunud ja lahustumatud), mis olid vees, jäävad destillatsioonikolbi ning vastuvõtjasse koguneb puhas vesi. Niisugusel viisil saadud vett nimetatakse d e s t i l l e e r i t u d v e e k s (ladinakeelsest sõnast *stilla* — tilk).



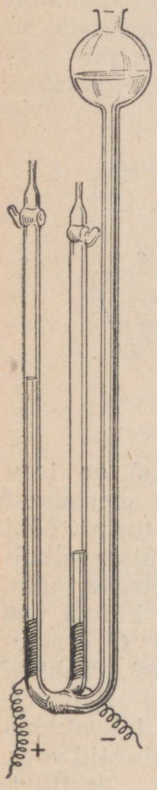
Joon. 21. Vee destilleerimise paak.

Suuremate vee-

koguste destilleerimiseks kasutatakse laboratooriumides destilleerimiskatlaid. Üks niisugune seadis on kujutatud joonisel 21.

Destilleeritud vesi on praktiliselt puhtaim. Teda kasutatakse laboratooriumides ja apteekides. Joomiseks destilleeritud vett ei tarvitata, sest ta on maitselt ebameeldiv ja pikemaajalisel tarvitamisel võib isegi olla kahjulik.

§ 7. Vee füüsikalised omadused. Puhas vesi on lõhnata, maitseta ja täiesti läbipaistev vedelik. Õhukese kihina on ta värvuseta, paksudes kihtides (alates 6—8 meetrist) sinakas. Kui õhust või mujalt ei satu vette baktereid, hallitusseeni ega teisi reostajaid, siis võib vesi säilida riknemata määramatult pika aja vältel.



Joon. 22. Vee elektrolüüsimise aparaat.

Vesi on kõige suurema tihedusega temperatuuril 4° C. Ühe cm^3 vee kaal sellel temperatuuril on võetud kaaluühikuks (gramm).

Külmumisel vee ruumala suureneb: 92 ruumala vett annab külmumisel 100 ruumala jääd. Kui vesi külmub kinnises nõus, siis tekib suur rõhk (kuni 2200 at). Seetõttu teeb vesi looduses suurt mehaanilist tööd (näiteks purustab massiivseid kivimeid).

Vesi on väikese soojusjuhtivusega. Puhas vesi ei juhi elektrivoolu. Väikseimadki lisandid aga võivad muuta vee heaks elektrijuhiks.

§ 8. Vee keemiline koostis. Hapniku tundmaõppimisel me juba veendusime selles, et vesi on liitaine ja et ta koosneb vesinikust ja hapnikust; me saime vett vesiniku põletamisel hapnikus, mistõttu iseloomustasime teda kui vesiniku hapendit. Need on andmed vee sünteesi kohta lihtainetest.

Vee koostist saab selgitada ka tema analüüsimise teel, s. t. tema lagundamisel lihtaineteks. Selleks võib kasutada vee elektrolüüsi aparaati, mis on kujutatud joonisel 22. Aparaat koosneb kolmest vertikaaltorust, mille alumised otsad on omavahel ühendatud. Eesmiste torude ülemised otsad on varustatud kraanidega, tagumise toru ülemine ots aga on lahtine (tema kaudu valatakse vett aparaati). Eesmiste torude alumistesse otstesse on joodetud plaatinast elektroodid. Et puhas vesi on halb elektrijuht, siis täidetakse aparaat väävelhappega hapustatud veega.

Kui seadme elektroodid ühendada alalisvoolu allikaga, siis hakkab mõlemas torus eralduma gaas, mis koguneb torude ülemistesse otstesse. Ühes torus tekib ruumalaliselt kaks korda rohkem gaasi kui teises. Suurema ruumalaga gaas on vesinik. Selles on kerge veenduda, kui toru kraan veidi avada ja väljuv gaas süüdata (gaas hakkab põlema). Teine gaas on hapnik. Selles veendumiseks ühendatakse seadme vastav toru kummivooliku

abil jämedama toruga, täidetakse viimane hapnikuga ja lastakse sellesse torusse hõõguv pird. Pirru põlemalöömine näitab, et tegemist on tõepoolest hapnikuga.

Kirjeldatud katsest selgub, et: 1) vesi on liitaine; 2) ta kujutab endast kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku keemilist ühendit.

Saadud andmete põhjal on võimalik arvutada vee kvantitatiivset koostist. Vee tekkimisel ühineb 2 liitrit vesinikku 1 liitri hapnikuga. 1 liitri vesiniku võimalikult täpselt määratud kaal on 0,08989 g, 2 liitri vesiniku kaal aga 0,17974 g; 1 liitri hapniku kaal on 1,42892 g. Järelikult ühineb vee tekkimisel 0,17974 g vesinikku 1,42892 g hapnikuga, kusjuures tekib 1,60866 g vett.

Vesiniku protsentuaalse sisalduse vees saame järgmise skeemi abil:

1,60866 g vett sisaldab 0,17974 g vesinikku
100,0 „ „ „ x „ „

$$x = \frac{0{,}17974 \cdot 100}{1{,}60866} = 11{,}1 \text{ g ehk } 11{,}1\%.$$

Hapniku sisalduse saame vahest:

$$100\% - 11{,}1\% = 88{,}9\%.$$

Nagu toodud arvutused näitavad, sisaldab vesi hapnikku kaaluliselt 8 korda rohkem kui vesinikku, kuigi gaasilist vesinikku tekkis vee lagundamisel r u u m a l a l i s e l t 2 korda rohkem kui gaasilist hapnikku.

Lähtudes vee protsentuaalsest koostisest, saab järgmisel viisil tuletada tema keemilise valemi:

Element	Protsentuaalne koostis	Aatomkaal	Elemendi grammaatomite arv	Väikseimad täisarvud, mis näitavad aatomite arvude suhet
H	11,1	1	$\frac{11{,}1}{1} = 11{,}1$	2
O	88,9	16	$\frac{88{,}9}{16} = 5{,}55$	1

Vesiniku- ja hapnikuaatomite arvude suhe vee molekulis on niisiis 2 : 1. Järelikult on vee puhul võimalikud valemid H_2O, H_4O_2, H_6O_3, H_8O_4 jne. Missugust nendest valemitest valida? Selle küsimuse otsustamiseks on tarvis teada vee molekulkaalu. Veeauru erikaal vesiniku suhtes $D = 9$. Siit leiame vastavalt valemile $M = 2D$ veeauru molekulkaalu $M = 18$. Sellele molekulkaalule vastab valem H_2O. Nii võime veeauru valemi lugeda kindlaksmääratuks. Vedel vesi aga, eriti madalamatel temperatuuridel, koosneb keerukamatest molekulidest. Oletatakse, et temperatuuril 0° C koosneb vesi peamiselt molekulidest koostisega H_6O_3 ehk $(H_2O)_3$. Temperatuuri tõusmisel lagunevad molekulid H_6O_3 järkjärgult molekulideks H_4O_2 ja viimased omakorda molekulideks H_2O. Jahtumisel toimub protsess vastupidises suunas: toimub vee molekulide ühinemine, assotsieerumine.

Selleks, et soojendada 1 g vett 1° C võrra, on tarvis kulutada keskmiselt 1 cal soojust. Raua puhul kulub 1 g soojendamiseks 1° C võrra 0,11 cal, alumiiniumi puhul 0,21 cal, vase puhul 0,09 cal jne. Järelikult on vee soojendamiseks tarvis kulutada suhteliselt rohkem soojust. Suhteliselt rohkem soojust tuleb kulutada ka vee aurustamiseks: selleks, et muuta 1 g vett auruks, tuleb kulutada 537 cal soojust, 1 g elavhõbeda aurustamiseks aga kulub ainult 63 cal, 1 g piirituse aurustamiseks 200 cal jne. See seletub vee molekulide assotsiatsiooni nähtusega: vee soojendamisel kulub soojust mitte ainult molekulide kineetilise liikumise suurendamiseks, vaid ka suhteliselt keerukate vee molekulide lõhkumiseks lihtsamateks molekulideks järgmise skeemi kohaselt:

$$2H_6O_3 \rightarrow 3H_4O_2 \rightarrow 6H_2O.$$

Kui vee molekulid ei assotsieeruks, siis vastavalt arvutustele oleks jää sulamistemperatuur —143° C ja vee keemistemperatuur —103° C. Niisugusel juhul esineks vesi maakeral ainult auru kujul.

§ 9. Paukgaas. Kui vee elektrolüütilist lagundamist teostada nii, et tekkivad gaasid seguneksid omavahel, siis saaksime gaasisegu, mis koosneks kahest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast hapnikust. Kui seda segu koguda väiksesse paksuseinalisse silindrisse ja seal süüdata, siis toimub tema põlemine sekundi murdosa jooksul plahvatusena. Niisugust vesiniku ja hapniku segu nimetatakse tema plahvatavuse tõttu p a u k g a a s i k s. Paukgaasi põlemise tulemusena tekib vesi. Järelikult:

1) paukgaas on kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku s e g u;
2) vesi on kahe ruumala vesiniku ja ühe ruumala hapniku k e e m i l i s e ü h i n e m i s e s a a d u s.

Paukgaasi võib muidugi valmistada ka varem saadud gaasilise vesiniku ja hapniku segamisel vastavas vahekorras.

Plahvatus levib paukgaasis väga kiiresti: kui pikas torus olev paukgaas ühest otsast süüdata, siis plahvatus levib torus kiirusega umbes 2000 m/sek (võrdluseks nimetame, et raudteerong liigub keskmiselt kiirusega 20 m/sek).

§ 10. Vee lagundamine metallide ja metalloididega. Vees sisalduvat vesinikku saab välja tõrjuda mõningate metallidega. Kui visata vette tükike metallilist naatriumi, siis ta lagundab sisinaga vett. Eralduvat vesinikku saab põlema süüdata (naatriumi aur värvib seejuures leegi kollaseks).

Aine, mis tekib naatriumi ja vee vahelise reaktsiooni tulemusena, lahustub vees. Lahuse kuivaksaurutamisel saadakse valge mass — nn. n a a t r i u m h ü d r o k s ü ü d. Selle aine analüüs näitab, et ta koosneb elementidest naatriumist, hapnikust ja

vesinikust. Naatriumhüdroksüüdi valem on NaOH. Reaktsiooni naatriumi ja vee vahel kujutab võrrand

$$2H_2O + 2Na = \underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{2NaOH} + H_2\uparrow + 88{,}6\ \text{kcal.}$$

Reaktsioon on eksotermiline. Vees ujuv naatriumitükike sulab eralduva soojuse toimel ja võtab kera kuju.

Kui vette visata mitte naatriumi, vaid kaaliumi tükike, siis reaktsioon kulgeb samal viisil, kusjuures tekib mitte naatriumhüdroksüüd, vaid kaaliumhüdroksüüd vastavalt võrrandile

$$2H_2O + 2K = \underset{\text{kaalium-hüdroksüüd}}{2KOH} + H_2\uparrow + 96{,}2\ \text{kcal.}$$

Reaktsioon vee ja kaaliumi vahel toimub energilisemalt, kusjuures, nagu nähtub toodud võrrandist, soojust eraldub rohkem. Seepärast reaktsiooni tulemusena eralduv vesinik süttib ise ja põleb violetse leegiga (vesiniku värvusetu leegi värvib violetseks kaaliumi aur).

Ka metalliline kaltsium lagundab vett. Seejuures tekivad vesinik ja kustutatud lubi (kaltsiumhüdroksüüd) järgmise võrrandi kohaselt:

$$2H_2O + Ca = \underset{\text{kaltsium-hüdroksüüd}}{Ca(OH)_2} + H_2\uparrow.$$

Selle reaktsiooni puhul tekkivat vesinikku on võimalik koguda silindrisse ja proovida teda põleva pirruga.

Kaltsiumhüdroksüüd lahustub vees väga halvasti, nii et vee ja kaltsiumi vahelise reaktsiooni tõttu vedelik muutub sogaseks. Kaltsium lagundab vett märgatavalt aeglasemalt kui naatrium ja kaalium.

Metalle võib vee lagundamise võime järgi järjestada teatavasse ritta. Järgnevalt toome mõningad metallid vee lagundamise võime nõrgenemise järjekorras:

K, Na, Ca	Mg, Al, Zn, Fe	Cu, Hg, Ag
lagundavad vett külmalt	lagundavad vett ainult soojendamisel	ei lagunda vett külmalt ega soojendamisel

Ka mõned metalloidid lagundavad vett. Reaktsiooni iseloom aga on seejuures teistsugune kui metallidega lagundamisel: metalloidid ühinevad ise vesinikuga, hapnik aga eraldub veest vabal kujul. Kui näiteks lahustada vees kloori, siis see võtab veelt aeglaselt vesiniku ära järgmise võrrandi järgi:

$$2H_2O + \underset{\text{kloor}}{2Cl_2} = \underset{\text{kloor-vesinik}}{4HCl} + O_2.$$

Tekkiv kloorvesinik lahustub vees, hapnik aga eraldub gaasina.

§ 11. Vesinikperoksüüd (vesinikülihapend). Peale vee võivad vesinik ja hapnik moodustada veel ühe ühendi, mis tugevasti erineb veest — vesinikperoksüüdi, värvusetu, kõrvetava maitsega vedeliku. Vesinikperoksüüdi kõrvetav maitse on tunda isegi väga lahjendatud lahustes. Puhta vesinikperoksüüdi erikaal on 1,5. Ta mõjub tugevasti nahale, jättes sellele valged plekid. Vees lahustub mistahes vahekorras.

Vesinikperoksüüdi keemiline analüüs näitab, et see aine nagu vesigi koosneb elementidest vesinikust ja hapnikust. Need elemendid aga esinevad siin teistsuguses kvantitatiivses vahekorras kui vees. Vee koostis: 1 kaaluosa vesinikku — 8 kaaluosa hapnikku; vesinikperoksüüdi koostis: 1 kaaluosa vesinikku — 16 kaaluosa hapnikku.

Järelikult sisaldab vesinikperoksüüd sama koguse vesiniku kohta kaks korda rohkem hapnikku kui vesi. Vesinikperoksüüdi valem on H_2O_2.

Vesinikperoksüüd on ebapüsiv aine: tavalisel temperatuuril laguneb ta aegamööda veeks ja hapnikuks, mis eraldub seejuures aktiivsel kujul:

$$H_2O_2 = H_2O + \underset{\text{aktiivne hapnik}}{O}.$$

See lagunemine kiireneb valguse toimel, samuti kõrgendatud temperatuuril või katalüsaatori (peenike plaatinapulber, mangaandioksüüd jt.) juuresolekul.

Vesinikperoksüüd on tugev oksüdeerija. Teda kasutatakse kangaste, siidi jne. pleegitamiseks. Kontsentreeritud lahused söövitavad nahka ja loomseid kudesid.

Vesinikperoksüüdi 30-protsendiline lahus on tuntud p e r h ü d r o o l i nime all. 3-protsendilist lahust kasutatakse desinfitseeriva vahendina.

§ 12. Lihtsate kordsete suhete seadus. Eelmises paragrahvis oli juttu sellest, et kaks elementi — vesinik ja hapnik — moodustavad omavahel kaks erinevat ühendit — vee ja vesinikperoksüüdi. Niisugune nähtus on väga levinud. Lämmastik näiteks moodustab hapnikuga viis erinevat ühendit, elavhõbe klooriga kaks ühendit jne.

Süsinikoksüüd CO ja süsihappegaas CO_2 koosnevad elementidest süsinikust ja hapnikust, kuid nende kvantitatiivne koostis on erinev: süsinikoksüüd sisaldab 42,86% C ja 57,14% O, süsihappegaas aga 27,27% C ja 72,73% O. Kui arvutada nendes ühendites ühe ja sama süsinikuhulga kohta (näiteks 12 g C kohta) tulevad hapnikuhulgad, siis selgub, et süsinikoksüüdis tuleb 12 g C kohta 16 g O, süsihappegaasis aga 32 g O, s. t. kaks korda rohkem. Nimetatud ühendeis ühe ja sama süsinikuhulga kohta tulevad hapnikuhulgad suhtuvad seega omavahel nagu 1 : 2. See on lihtne suhe. Samasugune lihtne suhe valitseb ka vees ja vesinik-

peroksüüdis sisalduvate hapnikuhulkade vahel, kui need hulgad võtta 1 g vesiniku kohta, nagu oli näidatud eelmises paragrahvis.

Terve rea ühendite uurimise tulemusena on kindlaks määratud järgmine seadus (lihtsate kordsete suhete seadus):

kui kaks elementi A ja B moodustavad omavahel mitu erinevat ühendit, siis nendes ühendites tulevad elemendi A ühe ja sama kaalulise koguse kohta niisugused elemendi B kaalulised kogused, mis on omavahel lihtsates kordsetes suhetes.

Laboratoorsed tööd

6. töö. Hügroskoopse vee avastamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kuiv muld, vatt, õled, liiv, paber.

b) *Nõud ja seadised:*

mõned kuivad katseklaasid, statiiv, puitklamber, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Panna kuiva katseklaasi veidi kuiva mulda ja katseklaasi klambriga viltu hoides soojendada kergelt tema alumist osa. Mis toimub katseklaasi ülemises osas?

2. Korrata katset vatitükikesega, liivaga, peeneks lõigatud õlgedega, paberiga.

Märkus. Soojendada tuleb väga ettevaatlikult, et soojendatavad esemed ei söestuks.

3. Teostatud katsete alusel teha otsus selle kohta, kas uuritavaid materjale saab lugeda täiesti kuivadeks. Missugune vesi eraldus soojendamisel?

7. töö. Metallilise kaltsiumi toime veesse.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

metalliline kaltsium laastudes, tükike marlit.

b) *Nõud ja seadised:*

kristallisaator, väike silinder gaasi vastuvõtuks, tiiglitangid, filtreerimisseade, põleti, katseklaasid, täisnurga all painutatud toru.

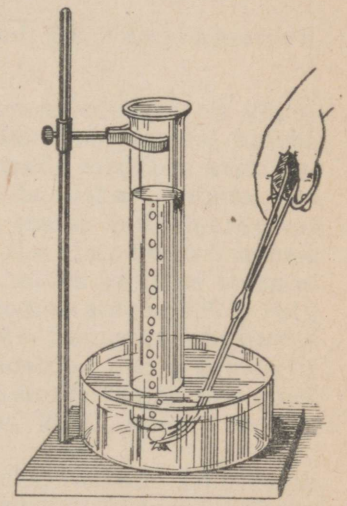
Töö teostamise kord:

1. Täita kristallisaator veega ja asetada temasse veega täidetud silinder (avausega allapoole).

2. Näputäis kaltsiumilaaste keerata marlisse, võtta tangide vahele ja viia silindri avause alla (joon. 23).

Märkus. Kui kaltsium reageerib veega liiga aeglaselt, võtta soe vesi.

3. Proovida tekkivat gaasi, viies silindri (mitte ümber pöörata!) põleti juurde. Mis gaas see on?



Joon. 23. Vee lagundamine metallilise kaltsiumiga.

4. Mida kujutab endast katse puhul vees tekkinud hägu?

5. Osa hägust vedelikku filtreerida katseklaasi, lasta sellesse painutatud toru ja suust aeglaselt puhuda läbi vedeliku süsihappegaasi sisaldavat õhku. Mis toimub?

Märkus. Senini me kasutasime lubjavett süsihappegaasi kindlaksmääramiseks. Muidugi võib ka süsihappegaasi abil kindlaks määrata lubjavett, mida me viimases katses tegimegi.

6. Kirjutada kaltsiumi ja vee vahelise reaktsiooni võrrand.

8. töö. Kuivaine määramine joogivees.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

destilleeritud vesi ja joogivee proov.

b) *Nõud ja seadised:*

kaks portselankaussi, kaks võrguga kolmjalga, kaks põletit.

Töö teostamise kord:

1. Kahte kaussi valada umbes võrdsed kogused vett — ühte destilleeritud vett, teise joogivett.

2. Aurustada mõlemas kausis olev vesi.

3. Pärast vee aurustamist pöörata tähelepanu kausside sisu erinevusele.

Märkus 1. 8. tööd on otstarbekohane aja kokkuhoiu mõttes teostada paralleelselt 7. tööga.

Märkus 2. Kui õpetaja käsutuses on kareda ja pehme vee proove, siis on soovitav aurustada kolm veeproovi (pehme, kareda ja destilleeritud vee proovid).

4. Teostatud katse alusel anda otsus selle kohta, kas joogivesi on keemiliselt puhas või kujutab endast mitmesuguste ainete (kuigi väga lahjendatud) lahust vees.

VII peatükk

LAHUSED (I osa)

§ 1. Lahuste tähtsus. Lahustel on määratu suur tähtsus teaduses, tehnikas ja igapäevases elus. Keemilised reaktsioonid toimuvad kõige paremini lahustes. Lahused etendavad suurt osa reas tööstusharudes (paberi-, naha-, laki- jt. tööstustes). Väetisainete, taimekaitsevahendite, lõhkeainete ning väga paljude ravimite tootmine on väiksemal või suuremal määral seotud lahustega.

Kõik tähtsamad füsioloogilised vedelikud (veri, lümf, näärmete eritised jne.) on lahused. Seedimise ja toidu omastamise protsessid inimese ja loomade organismis on lahutamatult seotud toitainete lahustumisega.

Lahuste küsimus omab erakordset tähtsust ka taimekasvatuses seoses taimede juurte kaudu toitumise iseärasustega: taim suudab mullast vastu võtta ainult toitainete väga väikeste kontsentratsioonidega vesilahuseid.

Kõige tähtsamad ja levinumad lahused on *vesilahused*, mida me peamiselt käsitlemegi.

§ 2. Vesi lahustina. Vee tähtsaimaks omaduseks on võime lahustada mitmesuguseid tahkeid, vedelaid ja gaasilisi aineid. On olemas aineid, mis võivad veega seguneda mistahes kvantitatiivsetes vahekordades (näiteks piiritus). Enamikul juhtudel aga saab kindlas veehulgas lahustuda ainult teatav hulk lahustuvat ainet, kusjuures tekib küllastatud lahus. *Küllastatud* lahuse all mõistame antud aine niisugust lahust, milles see aine enam ei lahustu. Ainehulka, mis küllastab antud temperatuuril 100 g vett, nimetatakse selle aine *lahustuvuseks*. Salpeetri lahustuvus 20° C juures on näiteks 31,5 g. See tähendab, et 31,5 g salpeetrit küllastab sellel temperatuuril 100 g vett. Lahustuvus on igal ainel erisugune. Nii on keedusoola lahustuvus 20° C juures 36,5 g, vasksulfaadi lahustuvus 42 g jne.

Ained jagunevad kergesti lahustuvateks, raskesti lahustuvateks ja praktiliselt lahustumatuteks. Kergesti lahustuvate ainete hulka kuuluvad näiteks suhkur (lahustuvus 300 g), kaaliumkloriid (lahustuvus 37 g) jt. Raskesti lahustuvatest ainetest võib

nimetada kipsi (lahustuvus 0,21 g) ja lupja (lahustuvus 0,12 g). Niisuguseid aineid, nagu marmor (lahustuvus 0,00013 g), hõbekloriid (lahustuvus 0,0001 g), baariumsulfaat (lahustuvus 0,00023 g) jne. loetakse praktiliselt lahustumatuks. Üldiselt tuleb ütelda, et absoluutselt lahustumatuid aineid ei ole. Need ained, mida me loeme praktiliselt lahustumatuteks, tegelikult siiski lahustuvad, kuigi äärmiselt vähe. Nende lahustuvus aga on nii väike, et sel ei ole mingisugust praktilist tähtsust ja seda võib mitte arvestada.

Nagu eespool märgitud, omastavad taimed mullast mineraalsooli ainult vesilahustena. Mullaveega kokku puutudes moodustavad mullas sisalduvad ained mullalahuse, mis on kõige loomulikum ja taimede poolt kõige kergemini kasutatav mineraaltoidu allikas. Just seepärast ei kasuta taimestik küllalt hästi ära vees raskesti lahustuvaid aineid, kuigi nendes võib sisalduda väärtuslikke toiteelemente. Fosforiidid näiteks on superfosfaadist palju fosforirikkamad (umbes kahekordselt), kuid on väga väikese lahustuvusega. Seepärast omastavad taimed neist fosforit palju halvemini kui superfosfaadist.

Paljud puhtas vees lahustumatud ained lahustuvad mullavees, mõnikord isegi suurtes kogustes. See toimub seepärast, et mullavesi on paljudel juhtudel happelise iseloomuga, paljud vees lahustumatud ained aga lahustuvad hapetes. Taimejuured oma eritistega võtavad samuti aktiivselt osa paljude mullas sisalduvate, vees lahustumatute mineraalainete lahustamisest.

Mitte alati ei ole väetisaine hea lahustuvus positiivne nähtus. Salpeeter näiteks lahustub vees hästi ning on taimedele hästi kättesaadav, kuid just tema hea lahustuvus sunnib kasutama eriabinõusid tema mulda viimisel. Vihmavesi uhub ta mullast kergesti välja; seepärast ei soovitata teda liiga vara liivasesse mulda külvata.*

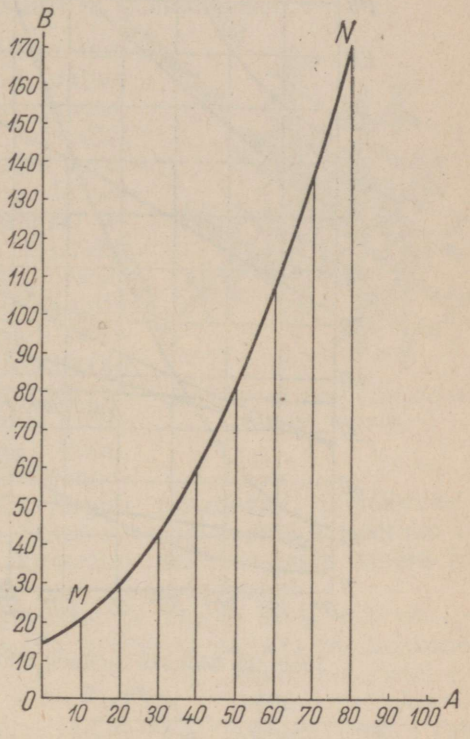
§ 3. Temperatuuri mõju tahkete ainete lahustuvusele. Ainete lahustuvus oleneb temperatuurist. Valdava osa tahkete ainete lahustuvus suureneb temperatuuri tõusuga. Kui võtta 20° C juures küllastatud salpeetrilahus ja soojendada teda kõrgema temperatuurini, siis ta ei ole enam küllastatud. Niisuguses soojendatud lahuses saab lahustada täiendava koguse salpeetrit, mis on seda suurem, mida kõrgema temperatuurini on lahus soojendatud. Selleks, et mitmesugustel temperatuuridel küllastada 100 g vett, on tarvis järgmisi koguseid salpeetrit:

Temperatuur (°C)	0	20	40	60	80	100
Salpeetri kogus (g)	13,5	31,5	62,0	107	169	247

Rääkides aine lahustuvusest, tuleb märkida, missugusel temperatuuril seda lahustuvust arvestatakse. Selleks, et näitlikumalt

* Toitainete säilimisele mullas ja nende omastatavusele taimede poolt mõjub veel rida teisi tingimusi, mida käsitletakse põhjalikumalt taimefüsioloogia ja maaviljeluse kursustes.

kujutada lahustuvuse olenevust temperatuurist, väljendatakse seda graafiliselt. Selleks joonestatakse kaks teineteisega ristuvat sirget (koordinaatide teljed). Horisontaalteljele (abstsissteljele) kantakse temperatuur, vertikaalteljele (ordinaatteljele) lahustuvus. Seejärel leitakse punktid, mis väljendavad aine lahustuvust mitmesugustel temperatuuridel. Saadud punktid ühendatakse joonega, mida nimetatakse „lahustuvuskõveraks". Joon. 24 on kujutatud kõver, mis näitab salpeetri lahustuvust vees, joonisel 25 aga mõnede soolade lahustuvuskõverad.

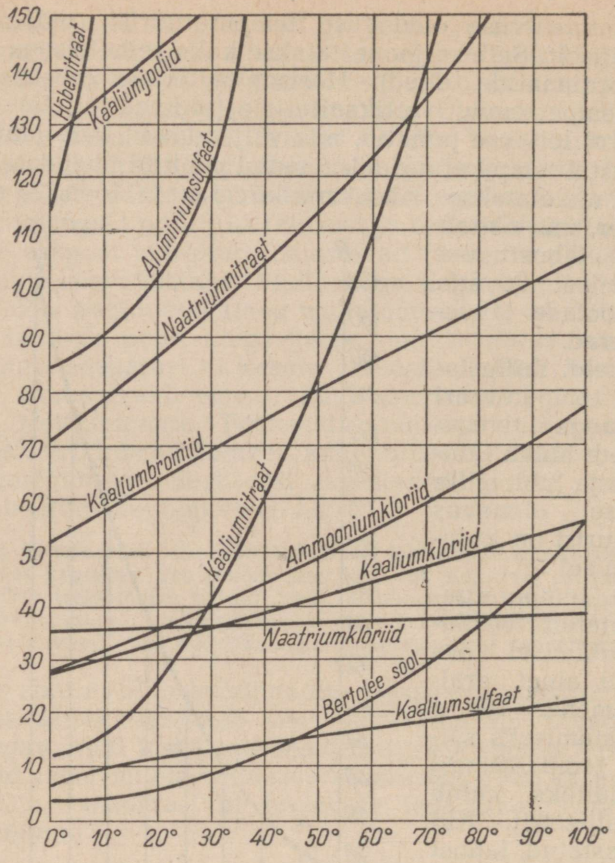


Joon. 24. Salpeetri lahustuvuskõver.

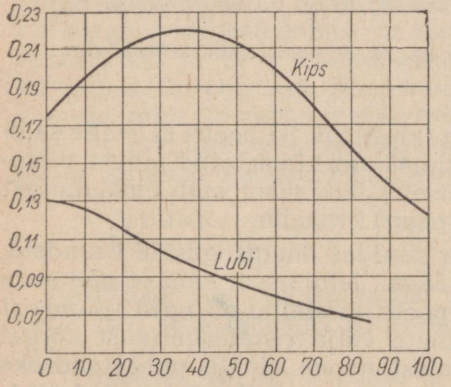
On aineid, mille lahustuvus temperatuuri tõusuga langeb. Niisuguste ainete hulka kuuluvad kips ja lubi, mille lahustuvuse olenevus temperatuurist on kujutatud joonisel 26.

Kõrgel temperatuuril küllastatud vesilahuse jahutamisel osa lahustunud ainet eraldub sademena. 100 g vee küllastamiseks salpeetriga temperatuuril 100° C näiteks kulub 247 g salpeetrit. Kui seda küllastatud lahust jahutada näiteks temperatuurini 20° C, mille juures vesi küllastub juba 31,5 g salpeetrist, siis liigne salpeeter eraldub sademena. Toodud näites langeb sademena välja 247 — 31,5 = 215,5 g salpeetrit. Salpeetri kristalle saab filtreerimise teel eraldada. Järelejäänud küllastatud lahust nimetatakse e m a l a h u s e k s. Edasisel jahutamisel saab emalahusest eraldada veel teatud koguse salpeetri kristalle.

Kui katseks võetud salpeeter sisaldas mingisuguseid lisandeid, siis jahutamisel need lisandid jäävad lahusesse, ilma et nad seda küllastaks. Väljasadestuvad salpeetri kristallid on neist lisandeist vabad. Seetõttu kasutatakse ainete väljakristalliseerimist kõrgel temperatuuril küllastatud lahustest nende ainete puhastamiseks lisandeist. Seda operatsiooni nimetatakse ümberkristalliseerimiseks. Solikamskis kaevandatavate toorsoolade ümberkristallisee-



Joon. 25. Mõnede soolade lahustuvuskõverad.



Joon. 26. Kipsi ja lubja lahustuvuskõverad.

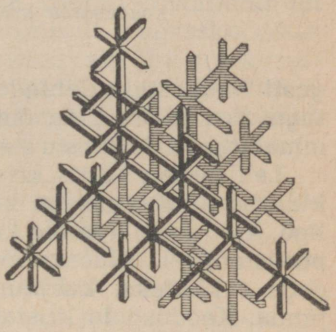
rimisel näiteks saadakse puhast kaaliumkloriidi ja teisi kaaliumväetisi, mis on suuremal või väiksemal määral vabad lisanditest.

Kui valmistada glaubri soolast kõrgel temperatuuril küllastatud lahus ja seda siis ettevaatlikult jahutada, kaitstes teda põrutuste ja tolmu eest, siis lahus jahtub, kuid lahustunud aine ei sadestu välja. Sel juhul saadakse *ülekküllastatud lahus*.

Niisugune lahus võib püsida pikka aega muutumatuna. Jätkub aga sellest, kui lahusesse visata väike glaubri soola kristallike („nakatada" lahus), et kohe hakkaksid selle kristallikese ümber kasvama uued kristallid ja liigne lahustunud aine kogus eralduks lühikese aja jooksul sademena.

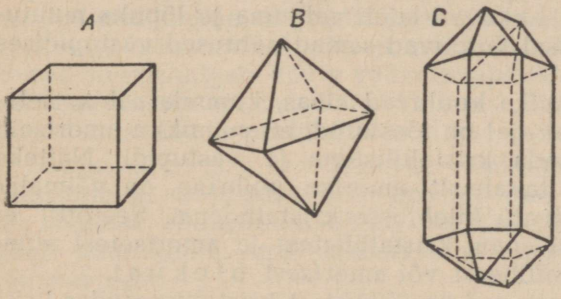
Enamik kristallilisi aineid moodustab raskesti üleküllastatud lahuseid, kuid on ka aineid, millel on eriline kalduvus moodustada just niisuguseid lahuseid. Nende hulka kuuluvad suhkur, glaubri sool, naatriumhüposulfit ja mõned teised.

§ 4. Kristallisatsioon. Nagu eespool nimetatud, sadestuvad paljud ained küllastatud lahustest jahutamisel kristallidena välja. Kristallid võivad tekkida ka vee aeglasel aurumisel mitmesuguste ainete lahustest. Sulade metallide jahtumisel tekib samuti mass, millel on kristalliline ehitus. Sula malmi tardumisel näiteks ilmuvad vedelasse metallimassi esmajärjekorras kristallisatsioonikeskused, mille ümber hakkavad seejärel kasvama kristallid. Tekivad puutaolised moodustised, mida nimetatakse dendriitideks* (joon. 27). Metalli jahtumisel nende moodustiste harud (teljed) järk-järgult pikenevad, jämenevad ja kohtudes kasvavad kokku. Mitmesuguste vedelike (näiteks vee) tardumisel tekivad samuti kristallid. Mitmesuguste ainete kristallid tekivad ka keemiliste reaktsioonide puhul.



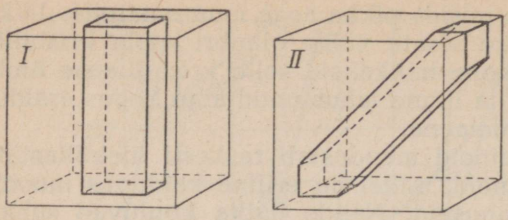
Joon. 27. Kristalli dendriitse ehituse skeem.

Hästi moodustunud kristallidel on kindel kuju, mis on igale ainele iseloomulik. Keedusoola kristallid näiteks on kuubikujulised, maarjase kristallid on oktaeedri kujuga jne. (joon. 28). Kristallidel on rida iseärasusi. Kui näiteks kuubilistest keedusoola kristallidest lõigata välja kaks tulbakest, nagu on näidatud joonisel 29 (I ja II), siis selgub, et need erinevad omavahel rea



Joon. 28. Mõnede soolade kristallid: *A* — naatriumkloriid, *B* — maarjas, *C* — salpeeter.

* Kreekakeelsest sõnast *dendron* — puu. Suurepäraseks näiteks dendriitide kohta on külma ilmaga tähekeste kujul alla langevad lumehelbed (neid on kerge vaadelda tumedal riidel).



Joon. 29. Tulbakeste väljalõikamine keedusoola kristallist.

füüsikaliste omaduste poolest (soojus- ja elektrijuhtivus, tugevus jne.), säilitavad aga samad keemilised omadused. Kristallid lõhestuvad tavaliselt eriti hästi kindlates suundades. Näitena võib tuua vilgukivi, mis ühes suunas lõhestub kergesti õhukesteks lehtedeks, teistes suundades aga osutub väga tugevaks. Kristallide omadust lõhestuda ainult kindlas suunas nimetatakse l e h i s u s e k s.

Lehisus on tähtis kristallide tunnus. Saab näiteks valmistada klaasist kuubi, mis on kujult täiesti sarnane keedusoola kristalliga, kuid klaasil ei ole kristallilist ehitust. See selgub kohe klaasi purustamisel. Klaaskuup puruneb löögi toimel juhuslike vormidega tükkideks, kusjuures murdepind tuletab meelde teokarbi pinda. Keedusoola kristall aga puruneb kindla kujuga tükkideks, mida piiravad pinnad lõikuvad täisnurga all.

Aineid, milles ei avaldu kristallide tunnuseid, nimetatakse a m o r f s e t e k s aineteks. Amorfsed ained on piiratud kõverpindadega (mitte tasapinnaliste tahkudega nagu kristallid). Lehisustasapindu neil ei ole ja nende füüsikalised omadused on kõikides suundades täiesti ühesugused. Löögi puhul annavad nad iseloomuliku teokarbitaolise murdepinna. Iseloomulik on ka nende suhtumine soojendamisse. Sel ajal kui kristallilised ained sulavad kindlal temperatuuril ja samuti kindlal temperatuuril lähevad vedelast, sulast olekust üle tahkesse olekusse, ei ole amorfsetel ainetel kindlat sulamistemperatuuri: soojendamisel muutuvad nad järk-järgult pehmeks, hakkavad laiali valguma ja lõpuks muutuvad vedelaks. Jahtumisel korduvad samad nähtused vastupidises järjekorras.

Amorfsete ainete hulka kuuluvad klaas, kummiaraabik, želatiin, vaik jt. Käesoleval ajal on tõestatud, et enamikku amorfseid aineid on võimalik saada kristallilistena ja vastupidi. Näiteks lupja, mida saadakse tavaliselt amorfse pulbrina, on võimalik kunstlikult saada läikivate kuubiliste kristallidena. Seetõttu ei räägita käesoleval ajal enam kristallilistest ja amorfsetest ainetest, vaid a i n e kristallilisest või amorfsest o l e k u s t.

Paljud ained moodustavad vesilahustest kristalliseerudes kristalle vee osavõtul. Välimuselt täiesti kuivad vasksulfaadi kristallid näiteks sisaldavad tunduva koguse vett (36%). Seda vett on võimalik kõrvaldada soojendamisega, kusjuures sinised vasksulfaadi kristallid purunevad ja tekib tuhkhall amorfne pulber. Kui saadud pulbrile valada veidi vett, siis tekivad uuesti sinised

kristallid, kusjuures kogu mass soojeneb. Kristalli koostises olevat vett nimetatakse kristallveeks. Kristallilised kehad, mis on tekkinud vee osavõtul, kannavad kristallhüdraatide nimetust. Kristallhüdraate moodustavad vasksulfaat, maarjas jt. Kaugeltki mitte kõik ained aga ei moodusta kristallhüdraate. Näiteks keedusool, kaaliumkloriid, bertolee sool jt. tavalistes tingimustes kristallhüdraate ei moodusta.

Mitmesuguste ainete kristallhüdraadid sisaldavad kindla koguse kristallvett, näiteks vasksulfaadi kristallhüdraat 36%, baariumkloriidi kristallhüdraat 14,91% ja sooda kristallhüdraat 63%. Selles suhtes erineb kristallvesi oluliselt hügroskoopsest veest (viimase kogus kõigub tugevasti olenevalt õhu niiskusest ja teistest põhjustest). Et kristallvee kogus antud aine kristallhüdraatides on rangelt kindel ja kristallhüdraadi tekkimisel vabaneb soojust, siis on need moodustised lähedased keemilistele ühenditele.

Kristallhüdraadi koostist on võimalik väljendada keemilise valemiga. Vasksulfaadi kristallhüdraadi valem näiteks on $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. See tähendab, et iga $CuSO_4$ molekuli kohta tuleb 5 molekuli vett. Sooda valem $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ näitab, et ühe Na_2CO_3 molekuli kohta tuleb 10 molekuli vett jne.*

Kristallvesi ei ole mitmesuguste ainete kristallhüdraatides seotud ühesuguse tugevusega. Mõned ained kaotavad teda võrdlemisi tugeval kuumutamisel, teised kergel soojendamisel ja kolmandad tavalisel temperatuuril (lahtise õhu käes hoidmisel). Kui näiteks asetada lauale tavalise nn. „pesusooda" läbipaistvad kristallid, siis kaotavad need järk-järgult kristallvee, muutudes valgeks, välimuselt amorfseks pulbriks. Seda protsessi nimetatakse kristallide porsumiseks.

§ 5. Nähtused, mis esinevad ainete lahustumisel vees. Ainete lahustumisel vees esineb rida nähtusi, millest märgime ära kaks: soojuse eraldumine või neeldumine ja ruumala muutumine.

Ainete lahustumisel võivad eralduda või neelduda suhteliselt suured soojushulgad. 100 g väävelhappe lahustumisel suures hulgas vees näiteks eraldub 20 kcal soojust. Vastupidi, 100 g bertolee soola lahustumisel neeldub 8 kcal soojust.

Soojushulk, mis eraldub või neeldub ainete lahustumisel (lahustumise soojuslik efekt), on iga aine kohta kindel suurus. Lahustumise soojuslikku efekti väljendatakse kilokalorites ühe mooli aine kohta, mis lahustatakse suures (200—300-kordses) koguses vees.

Järgnevas tabelis on toodud mõnede soolade lahustumissoojused (kcal mooli kohta; plussmärk näitab, et soojust eraldub, miinusmärk, et neeldub).

---

* Valemites on kombeks kristallvett eraldada punktiga.

$NaCl$	$-1{,}2$	KCl	$-4{,}19$	K_2SO_4	$-6{,}38$
$NaBr$	$-0{,}19$	KBr	$-5{,}08$	NH_4Cl	$-3{,}88$
NaJ	$+1{,}22$	KJ	$-5{,}11$	$MgCl_2$	$+35{,}92$
$NaNO_3$	$-5{,}03$	KNO_3	$-8{,}52$	$CaCl_2$	$+17{,}41$

Kristallhüdraadid annavad madalama soojusliku efekti. Veetu $CuSO_4$ lahustumissoojus näiteks on $+15{,}8$ kcal, kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustumissoojus aga $+2{,}8$ kcal. See on seletatav sellega, et osa soojust eraldub kristallhüdraadi tekkimisel veetust soolast, näiteks

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + 13 \text{ kcal.}$$

Järelikult eraldub kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustumisel vees 13 kcal soojust vähem kui veetu soola $CuSO_4$ lahustumisel.

Vastavalt sellele, kas lahustumisel eraldub või neeldub soojust, on saadava lahuse temperatuur võetud lahusti ja lahustatava aine temperatuurist kõrgem või madalam. Ammooniumnitraadi NH_4NO_3 lahustamisel vees näiteks langeb lahuse temperatuur 23° C võrra. Kui lahustamiseks võtta küllalt külma vett, siis võib lahuse temperatuur langeda alla 0°. Kui klaasi, milles toimub lahustamine, lasta veega täidetud katseklaas, siis vesi selles külmub.

Temperatuuri langemist lahustumisel kasutatakse kunstlikuks jahutamiseks (nn. j a h u t u s s e g u d e valmistamiseks). Eriti suur jahutus saadakse siis, kus kasutatakse mitte vett, vaid lund, sest soojuse kulu on seejuures kahekordne: soojust kulub soola lahustamiseks ja lume sulatamiseks.*

Hapete, leeliste ja paljude soolade lahustumisel vees lahuse temperatuur tõuseb. Väävelhappe lahustumisel vees näiteks tõuseb lahuse temperatuur kuni 100° C ja isegi üle selle.

Ka gaaside lahustumisel vees toimub soojuse eraldumine. Näiteks 123 g joodvesiniku lahustumisel vees eraldub 19,2 kcal soojust, 34 g väävelvesiniku lahustumisel 4,5 kcal jne.

Kui liita lahusti ja lahustatava aine ruumalad, siis saadud summa ei lange peaaegu kunagi ühte lahuse tegeliku ruumalaga: enamikul juhtudel esineb ruumala vähenemine (kontraktsioon), mõnikord aga ka ruumala suurenemine. Kui näiteks võtta 116 cm^2 keedusoola (250 g) ja lahustada see 1000 cm^3 vees, siis saadud lahuse ruumala on samal temperatuuril 1086 cm^3. Lahusti ja lahustatava aine ruumalade summa aga on $1000 + 116 = 1116$ cm^3.

---

* Jahutussegude näiteid:

1) 100 kaaluosa lund $+30$ kaaluosa kaaliumkloriidi (temperatuuri alanemine kuni $-11{,}1°$);

2) 100 kaaluosa lund $+33$ kaaluosa keedusoola (temperatuuri alanemine kuni $-21{,}20°$);

3) 100 kaaluosa lund $+143$ kaaluosa kaltsiumkloriidi (temperatuuri alanemine kuni $-55°$);

4) segu, mis koosneb tahkest süsihappegaasist ja eetrist, alandab temperatuuri kuni $-78°$.

Ruumala vähenemine on siin 1116—1086 = 30 cm^3. Teiselt poolt, kui segada 214 g salmiaaki, mis vastab selle aine ruumalale 142,5 cm^3, ja 843,5 cm^3 vett, siis ruumalade summa on 986 cm^3, saadud lahuse tegelik ruumala aga on 1000 cm^3, s. o. 14 cm^3 võrra suurem.

Käsitletu räägib sellest, et lahuseid ei saa vaadelda ainult lahusti ja lahustatava aine mehaaniliste segudena. Tuleb tunnistada, et nende vahel esineb sügavam vastastikune mõju ja et lahustumisprotsessis ilmnevad nii füüsikaliste kui ka keemiliste nähtuste tunnused. Sellele juhtis esmakordselt tähelepanu D. I. Mendelejev möödunud sajandi kaheksakümnendatel aastatel. Mendelejev arvas, et vees lahustuvad ained võivad moodustada veega mitmesuguseid ühendeid (hüdraate), mis iga lahustunud aine molekuli kohta sisaldavad teatud arvu vee molekule (analoogiliselt kristallhüdraatidele).

D. I. Mendelejevi hüdraatide teooria leidis edasiarendamist silmapaistva vene keemiku D. P. Konovalovi (1865—1929) uurimustes. Tähtsaimaks järelduseks Konovalovi töödest on see, et keemiliste ühendite ja lahuste vahel ei ole piiri.

Käesoleval ajal on Mendelejevi hüdraatide teooria lahuste teooria tähtsaks osaks.

§ 6. Mõningaid lahuste omadusi. Lahused erinevad lahustitest paljude omaduste poolest. Nii on lahuse keemistemperatuur lahusti keemistemperatuurist kõrgem, külmumistemperatuur aga madalam, näiteks:

a) Lahuse keemistemperatuur

100 g vees lahustatud kaltsiumkloriidi kogus (g)	6,0	11,5	16,5	21,0	41,5	69,0	137,5	314
Vastava lahuse keemistemperatuur (°C) . .	101	102	103	104	110	120	140	180

b) Lahuse külmumistemperatuur

100 g vees lahustatud keedusoola kogus (g)	8,8	10	30
Vastava lahuse külmumistemperatuur (°C)	—6,1	—13,6	—21,2

Siit on selge, et keemistemperatuur on seda kõrgem ja külmumistemperatuur seda madalam, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. On näiteks võimalik valmistada niisuguse kontsentratsiooniga kaaliumhüdroksüüdilahust, mis keeb temperatuuril 340° C.

Lahuste külmumistemperatuuri alanemise nähtusega puutume sageli kokku. Merevesi näiteks külmub alles temperatuuril —2,5° C.

Lahjendatud lahuse, näiteks naatriumkloriidi vesilahuse jahutamisel eralduvad alguses puhta lahusti (vee) kristallikesed, kusjuures ülejäänud lahuse kontsentratsioon järk-järgult suureneb.

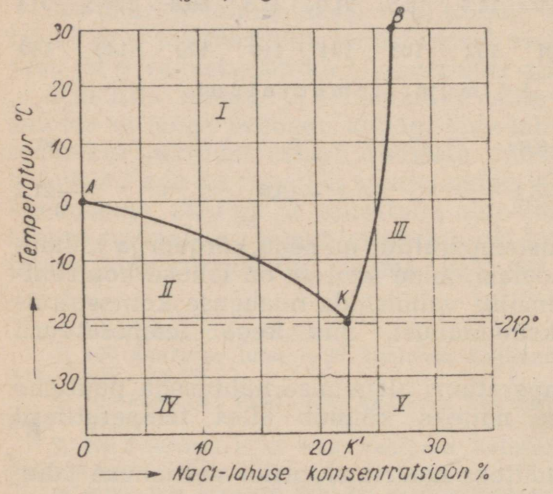
Edasisel jahutamisel see jätkub seni, kuni naatriumkloriidi kontsentratsioon jõuab 22,42 protsendini, mis toimub temperatuuril —21,2° C. Edasisel jahutamisel kogu süsteem tardub korraga (s. t. samaaegselt kristalliseeruvad nii järelejäänud vesi kui ka keedusool).

Kui lähtelahus sisaldab keedusoola üle 22,42%, siis niisuguse lahuse jahutamisel alguses eralduvad keedusoola kristallid, kusjuures lahuse kontsentratsioon väheneb (sest osa keedusoola sadestub välja). Niisugune kontsentratsiooni vähenemine toimub seni, kuni NaCl-sisaldus lahuses jõuab samuti 22,42 protsendini, mis jälle toimub temperatuuril —21,2° C. Sellest temperatuurist allpool tardub ka antud juhul kogu süsteem korraga, s. t. toimub H_2O ja NaCl samaaegne kristalliseerumine.

Kui aga näiteks toatemperatuuril valmistada lahus, mis juba alguses sisaldab 22,42% NaCl ja 77,58% H_2O, siis tema jahutamisel esialgu ei eraldu vee (jää) ega naatriumkloriidi kristalle. Niisugune olukord kestab, kuni süsteem on jahtunud temperatuurini —21,2° C. Selle temperatuurini jõudmisel läheb kogu süsteem tervikuna üle tahkesse olekusse, s. t. sool ja vesi kristalliseeruvad samaaegselt. Seejuures tekib mass, mis koosneb süsteemi mõlema komponendi (s. t. jää ja NaCl) väga väikeste kristallide segust. Süsteemi (lahust), mis sisaldab 22,42% NaCl ja 77,58% H_2O, nimetatakse e u t e k t i k u m i k s, temperatuuri aga, millel toimub tema külmumine, e u t e k t i l i s e k s p u n k t i k s.

Eutektiline punkt on ühtlasi ka eutektikumi sulamispunktiks.

Niisiis, eutektiliseks (ehk krüohüdraatseks) lahuseks nimetatakse soola niisuguse kontsentratsiooniga lahust vees, millest jahutamisel antud temperatuurist kuni krüohüdraatse punktini ei eraldu vee (jää) ega soola kristalle, siis aga kristalliseerub kogu mass korraga. Krüohüdraatse segu sulamispunkt on madalam kõigi teiste võimalike kontsentratsioonidega lahuste sulamispunktidest.



Joon. 30. Süsteemi NaCl + H_2O tardumisdiagramm.

Süsteemi NaCl + + H_2O tardumist kujutab graafiliselt joonis 30. Abstsissteljele (horisontaalteljele) on kantud naatriumkloriidilahuse kontsentratsioonid, ordinaatteljele (vertikaalteljele) temperatuurid, mille juures algab soola või vee või korraga mõlema kris-

talliseerumine. Kõver *AK* väljendab kontsentratsiooni muutumist eutektikumist lahjemate NaCl-lahuste jahutamisel, kõver *KB* sedasama suuremate kontsentratsioonide puhul. Diagrammil vastab pindala *I* püsivale lahusele; pindala *II* lahusele, mis sisaldab tahkeid jääkristalle; pindala *III* lahusele, mis sisaldab tahkeid soolakristalle; pindala *IV* jääle ja eutektikumile; pindala *V* soolale ja eutektikumile.

Analoogiliselt toimuvad ka rea teiste ainete lahuste külmumisprotsessid (lahustid võivad olla mitmesugused). Kui sool moodustab kristallhüdraate, siis on lahuste tardumisdiagrammidel keerukam kuju. Kui lahustiks on vesi, siis eutektilist punkti nimetatakse ka krüohüdraatseks punktiks.

§ 7. Lahuste kontsentratsiooni tehniline väljendamine. Teatud koguses vees või lahuses sisalduvat lahustatud aine kogust nimetatakse selle lahuse kontsentratsiooniks (või kanguseks). Lahuse kvaliteedi jämedaks märkimiseks kasutatakse väljendeid: kontsentreeritud (kange) lahus, lahjendatud (nõrk) lahus. Kontsentratsiooni täpseks väljendamiseks on kasutusel mitu viisi. Peamised nendest on järgmised:

1. Antakse lahustatud aine kogus kaaluühikutes ja lahusti kogus ruumalaühikutes, näiteks: 10 g suhkrut 1 liitris vees.

2. Näidatakse lahustatud aine kogus ja lahusti kogus kaaluühikutes, näiteks: 30 g salpeetrit 100 g vees. Andmed lahustuvuse (peamiselt raskesti lahustuvate ainete lahustuvuse) kohta antakse sageli suhte või murru kujul. Baariumsulfaadi $BaSO_4$ lahustuvus näiteks on 1 : 400 000 ehk $\frac{1}{400\,000}$. See tähendab, et nimetatud soola 1 kaaluosa lahustamiseks kulub 400 000 kaaluosa vett.

3. Levinud on kontsentratsiooni väljendamine p r o t s e n t i d e s. Sel juhul näidatakse, mitu kaaluosa lahustatud ainet sisaldub 100 kaaluosas lahuses. Väljend „10-protsendiline salpeetrilahus" näiteks ütleb, et 100 kaaluosas (s. t. 100 grammis, 100 kilogrammis, 100 tonnis jne.) antud lahuses sisaldub 10 samasugust kaaluosa salpeetrit ja 90 kaaluosa vett.

4. Sageli väljendatakse lahuse kontsentratsiooni tema erikaalu alusel. Iga lahuse puhul on võimalik kindlaks määrata kontsentratsiooni protsentides, mis vastab lahuse teatud erikaalule. Andmed koondatakse tabelisse, mida kasutatakse praktikas.

5. Hapete lahjendusastme märkimisel rakendatakse tavaliselt ruumalalisi suhteid. Väljend „väävelhape 1 : 4" näiteks ütleb, et 1 ruumala kontsentreeritud väävelhapet tuleb lahjendada 4 ruumala veega. Lahuste kontsentratsiooni spetsiaalsete väljendusviiside kohta, mida kasutatakse laboratooriumides, vt. X peatükk, § 2.

§ 8. Gaaside segud. Gaasid segunevad üksteisega igasugustes koguselistes vahekordades. Gaaside segunemisel, kui nad ei reageeri omavahel keemiliselt, ei eraldu soojust, valgust jne. Segu

moodustavate gaaside füüsikalised ja keemilised omadused säilivad.

Gaaside kontsentratsiooni märkimiseks (näiteks nende segunemisel õhuga) kasutatakse mitut viisi.

1. Näidatakse õhuga segunenud gaasi kogus kaaluühikuis õhu ruumalaühiku kohta. Näiteks: süsinikoksüüdi kontsentratsioon on 5 mg/l. See tähendab, et 1 liiter õhku sisaldab 5 mg süsinikoksüüdi.

2. Antakse ruumalaline vahekord. Näiteks: fosgeeni kontsentratsioon on 1 : 1 000 000. See tähendab, et miljoni ruumalaühiku õhu kohta tuleb üks ruumalaühik fosgeeni.

3. Antakse gaasisisaldus mahuprotsentides. Näiteks: kloori kontsentratsioon on 0,001%. See tähendab, et 100 ruumala õhku sisaldab 0,001 ruumala kloori.

Kõige rohkem kasutatakse esimest ja teist kontsentratsiooni väljendamise viisi.

§ 9. Osarõhkude (partsiaalrõhkude) seadus. Gaasisegu rõhk on võrdne tema koostisosade rõhkude summaga, s. t. nende rõhkude summaga, mida avaldaks iga segus olev gaas siis, kui ta täidaks üksi seda ruumala, mis on gaasisegul. Kui näiteks anumas on hapnik 3-atmosfäärise rõhu all ja samasse anumasse viiakse sama ruumala lämmastikku 5-atmosfäärise rõhu all, siis kumbki gaas levib anumas nii, nagu oleks ta seal üksi. Üldine rõhk, mida gaasisegu avaldab anuma seintelé, on 8 at.

Gaasisegu koostisosade poolt avaldatavaid rõhke nimetatakse osarõhkudeks (partsiaalrõhkudeks, ladinakeelsest sõnast *pars* — osa). Osarõhkude seadust võib väljendada järgmiselt:

> *gaasisegu üldine rõhk võrdub segu moodustavate üksikute gaaside osarõhkude summaga.*

Osarõhkude seadus ei olene gaasisegu moodustavate gaaside olemusest. Järelikult on ta samasuguseks kõikidele gaasidele ühiseks seaduseks nagu Boyle'i-Mariotte'i seaduski.

Atmosfääri rõhk kujutab endast õhu koostisse kuuluvate gaaside, s. t. lämmastiku, hapniku, inertgaaside, süsihappegaasi ja veeauru osarõhkude summat. Et viimase kahe koostisosa sisaldus õhus on tunduvalt kõikuv, siis nende osarõhud muidugi muutuvad.

Kui on teada antud gaasisegu koostis ruumalaühikutes ja üldine (summaarne) rõhk, siis on kerge arvutada, missugune on iga antud gaasisegusse kuuluva gaasi osarõhk.

Näitena arvutame õhu koostisse kuuluvate gaaside osarõhud. Veeaurust ja süsihappegaasist vabastatud õhk koosneb põhiliselt lämmastikust (78% ruumala järgi), hapnikust (21%) ja inertgaasidest (peamiselt argoonist — umbes 1%). Kui kuiva, süsihappegaasist vabastatud õhu rõhk on näiteks 750 mm Hg, siis õhus sisalduvate gaaside osarõhud on järgmised:

lämmastikul: $\frac{750 \cdot 78}{100} = 585$ mm Hg;

hapnikul: $\frac{750 \cdot 21}{100} = 157{,}5$ mm Hg;

argoonil: $\frac{750 \cdot 1}{100} = 7{,}5$ mm Hg.

Õhus leiduva süsihappegaasi osarõhk on võrdlemisi väike. Et õhk sisaldab ainult 0,03% süsihappegaasi, siis 760-millimeetrise üldrõhu puhul on tema osarõhk

$$\frac{760 \cdot 0{,}03}{100} = 0{,}228 \text{ mm Hg.}$$

Laboratoorsetes tingimustes ja tehnikas kogutakse ja hoitakse paljusid gaase vee peal. Sel juhul on gaas küllastatud veeauruga, mis võtab osa gaasi poolt avaldatavast rõhumisest. Ruumi küllastava veeauru osarõhk suureneb temperatuuri tõusuga. Temperatuuril 20° C näiteks on ruumi küllastava veeauru osarõhk 17,5 mm Hg. Kui hapnik on sellel temperatuuril kogutud vee peale, kusjuures niiske gaasi rõhk on 745 mm Hg, siis kuiva hapniku rõhk on 745—17,5 = 727,5 mm Hg.

§ 10. Gaaside lahustuvus. Ka gaasid lahustuvad vees. Lahustuva gaasi kogus oleneb gaasi loomusest, temperatuurist ja rõhust, mille all gaas on.

Gaasi lahustuvuseks nimetatakse arvu, mis näitab, mitu antud gaasi ruumala lahustub ühes vedeliku ruumalas temperatuuril 0° C ja lahustuva gaasi rõhul 760 mm Hg.

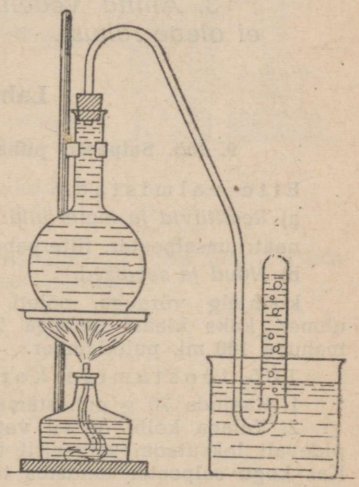
Hapniku lahustuvus näiteks on 0,049. See tähendab, et 1 liiter vett suudab temperatuuril 0° C ja hapniku osarõhul 760 mm Hg lahustada 0,049 liitrit ehk 49 cm^3 hapnikku.

Mõnede gaaside lahustuvus

Vesinik	0,0215
Hapnik	0,049
Lämmastik	0,0235
Süsihappegaas	1,713
Süsinikoksüüd	0,035
Väävelvesinik	4,621
Ammoniaak	1176
Kloorvesinik	525,2
Kloor	4,61
Õhk	0,029

Need arvud näitavad, et gaase saab lahustuvuse suhtes jaotada kergesti lahustuvateks ja raskesti lahustuvateks.

Gaaside lahustuvus väheneb temperatuuri tõusuga. Selles veenavad meid igapäevased kogemused. Kui tuua sooja tuppa klaas külma keetmata veega (näiteks jõeveega), siis klaasi seinad kattuvad varsti seest-



Joon. 31. Vees lahustunud õhu eraldumine.

poolt veest eraldunud õhu mullikestega. Ka vee soojendamisel eralduvad ammu enne keemahakkamist vees lahustunud õhu mullid. Eralduvat õhku saab koguda, kui kasutada vee keetmiseks seadet, mis on kujutatud joonisel 31; vees lahustunud õhk eraldub keetmisel ja koguneb katseklaasi.

Gaasi lahustuvuse muutumine olenevalt temperatuurist on näiteks kloori puhul iseloomustatav järgmiste arvudega:

Temperatuur (° C)	Lahustuvus	Temperatuur (° C)	Lahustuvus
0	4,610	60	1,006
10	3,095	70	0,848
20	2,260	80	0,672
30	1,769	90	0,380
40	1,414	100	0
50	1,204		

Gaaside lahustuvuse olenevus rõhust väljendub järgmiste Henry-Daltoni seadustega:

1. Antud vedelikuruumalas lahustuva gaasi kaal on võrdeline rõhuga, mida see gaas avaldab vedelikule.

2. Gaaside segu iga koostisosa lahustub võrdeliselt oma osarõhu ja lahustuvusega.

Näiteks 100 g vees lahustub temperatuuril 20° C ja rõhul 760 mm Hg 0,1725 g süsihappegaasi. Rõhu suurenemisel kaks korda suureneb lahustuva gaasi mass samuti kaks korda — 0,345 grammini —, ruumala aga ei muutu. See toimub sellepärast, et gaasi mass ruumalaühikus suureneb võrdeliselt rõhuga. Nii ka 0,345 g süsihappegaasil on kaks korda suuremal rõhul sama ruumala nagu 0,1725 g süsihappegaasil endisel rõhul. Järelikult:

3. Antud vedelikuruumalas lahustuva gaasi ruumala ei olene rõhust.

Laboratoorsed tööd

9. töö. Salpeetri puhastamine ümberkristalliseerimise teel.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

naatriumsalpeeter, filterpaber.

b) *Nõud ja seadised:*

kolmjalg võrguga, põleti, klaaspulk, filtreerimisseade, portselankauss, uhmer, kaks klaasi mahuga 200 ml, kolb mahuga 200 ml, mõõdusilinder mahuga 100 ml, puitklamber.

Töö teostamise kord:

1. Kaaluda 70 g puhastamata salpeetrit ja hõõruda see pulbriks.
2. Valada kolbi 50 ml vett, puistata sellesse salpeetrit (järk-järgult) ja pidevalt loksutada; salpeetrit tuleb puistata seni, kuni ta enam ei lahustu. Kas kogu salpeeter lahustus tavalisel temperatuuril? Missugune osa (silma järgi) jäi lahustumata?
3. Kinnitada kolb klambrisse (või keerata talle pabeririba kaela ümber) ja asetada ta võrgule. Soojendada lahust peaaegu keemiseni.

4. Puistata kolbi ülejäänud salpeeter ja soojendada lahust peaaegu keemiseni. Kas kogu salpeeter lahustub?

5. Lahus (võimalikult tulisena) filtreerida klaasi. Klaasis olevat filtraati jahutada väljastpoolt veega ja segada klaaspulgaga. Mis toimub? Kuidas nimetatakse lahust, mis on kristallide peal? Kas ta on salpeetriga küllastatud?

6. Valmistada teine filter ja jahtunud emalahus filtreerida kristallidelt teise klaasi.

7. Kui emalahus on võimalikult täielikult ära valatud, kuivatada saadud kristallid kahe filterpaberilehe vahel.

8. Emalahus ja saadud kristallid anda tööde juhatajale.

10. töö. Kristallvee avastamine vasksulfaadis.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

filterpaber, kristalliline vasksulfaat, välja panna veetu vasksulfaat (kollektsioonipreparaat).

b) *Nõud ja seadised:*

kaks katseklaasi, puitklamber, klaaspulk, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Paigutada 2—3 vasksulfaadi kristalli katseklaasi.

2. Hoides katseklaasi horisontaalselt (et eralduv vesi ei voolaks soojendatavale kohale tagasi), soojendada teda seni, kuni vasksulfaat muutub halliks pulbriks.

3. Eralduv vesi eemaldada filterpaberiga.

4. Katseklaasis olevale hallile pulbrile lisada pärast tema jahtumist klaaspulgaga mõni tilk vett. Mis toimub? Pöörata tähelepanu värvuse ja temperatuuri muutumisele.

11. töö. Vees lahustunud õhu eraldamine.

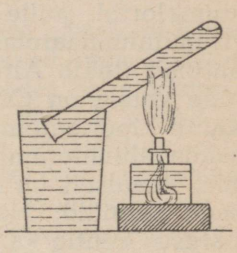
Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kaevu-, jõe- ja veevärgivee proovid.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaas, puitklamber, klaas mahuga 500 ml, põleti.



Joon. 32.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaas täita jõe-, kaevu- või veevärgiveega ja asetada ta veega täidetud klaasi, nagu on näidatud joonisel 32.

2. Võtta katseklaas klambrisse ja soojendada tema ülemist otsa, kuid mitte keemiseni. Mis toimub?

3. Teostatud katse alusel ütelda: a) kas vees lahustub palju õhku? b) missuguses vees lahustub õhk paremini, kas külmas või soojas?

VIII peatükk

VALENTS

§ 1. Valentsi mõiste. Keemilise reaktsiooni puhul [illegible]ub lähteainete molekulide koostisse kuuluvate elementide aatomite vastastikune mõjustus. Nende aatomite ümbergrupeerumise tulemusena tekivad reaktsiooni saaduste molekulid.

Mitmekesiste keemiliste ühendite molekulide aatomilise koostise uurimisel selgus tähelepanuväärne seaduspärasus: liitainete molekule moodustavad aatomid võivad omavahel ühineda ainult rangelt kindlates kvantitatiivsetes vahekordades. Naatriumi ja kloori vahelise keemilise reaktsiooni puhul näiteks saab iga naatriumiaatom ühineda ainult ühe klooriaatomiga, kusjuures tekib naatriumkloriid NaCl. Kaltsiumiaatomiga ühinevad alati mitte vähem ega rohkem kui kaks klooriaatomit, kusjuures tekib kaltsiumkloriid, mille molekulide koostist väljendab valem $CaCl_2$. Alumiiniumiaatom omakorda seob enesega täpselt kolm klooriaatomit (tekib $AlCl_3$), süsinikuaatom neli klooriaatomit (saadava aine valem on CCl_4) jne. Katsed ühendada naatriumiaatomiga kahte klooriaatomit ei anna tagajärgi. Samuti ei õnnestu katsed saada alumiiniumiaatomi ühendit kahe või nelja klooriaatomiga jne. Reaalselt on olemas nimetatud elementide järgmise koostisega ühendid: NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ ja CCl_4. Analoogiline seaduspärasus kehtib ka kõikide teiste elementide puhul.

Toodud andmed räägivad sellest, et juba elementide eneste loomuses on olemas teatud kvalitatiivne ja kvantitatiivne seaduspärasus, mis on elementide aatomitest liitainete molekulide tekkimise aluseks. Seda seaduspärasust nimetatakse valentsiks (see termin on tuletatud ladinakeelsest sõnast *valens* — väärtust omav).

Valentsi kvantitatiivseks mõõtühikuks on võetud vesinik, mille valents loetakse võrdseks ühega. Teiste elementide valentsi mõõdetakse vesinikuaatomite arvuga, mida suudab enesega siduda antud elemendi üks aatom (valents ühinemise järgi). Tuntakse näiteks järgmisi vesinikuühendeid: HCl, H_2O, NH_3, CH_4. Nende valemite järgi võib ütelda, et kloor on ühevalentne, hapnik kahevalentne, lämmastik kolmevalentne ja süsinik neljavalentne.

Mõnikord määratakse elemendi valentsi asendamise järgi. Üks tsingiaatom näiteks suudab H_2SO_4 molekulist välja tõrjuda kaks vesinikuaatomit ja asetuda ise nende asemele (tekib $ZnSO_4$). Selle alusel loetakse tsinki kahevalentseks elemendiks. Edasi, kui on teada liitaine koostisse kuuluva ühe elemendi valents, siis saab selle järgi otsustada ka teise elemendi valentsi üle. Näiteks teades, et kloor on ühevalentne element, võib valemitest NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ ja CCl_4 lähtudes öelda, et naatrium on ühevalentne, kaltsium kahevalentne, alumiinium kolmevalentne ja süsinik neljavalentne. Valemi MgO alusel võib öelda, et magneesium on kahevalentne, jne.

Valents on elementide väga tähtis omadus. Seepärast on arvukad silmapaistvad keemikud palju vaeva näinud selleks, et selgitada seda seaduspärasust ja tema olemust.

Esmakordselt rääkis valentsist Frankland 1853. aastal. Berthollet püüdis valentsi samastada gravitatsioonijõuga. Gravitatsioonijõud aga on massi funktsioon ja elementide aatomid peaksid sel juhul tõmbuma üksteise külge seda tugevamini, mida suuremad on nende massid, kuid seda tegelikkuses ei esine. Berzelius esitas omapärase elektrilise teooria, mille kohaselt kõikide elementide aatomeil on kaks poolust (positiivne ja negatiivne). Metallide puhul on ülekaalus positiivne poolus, metalloidide puhul aga negatiivne. Selle alusel jaotas Berzelius kõik elemendid kahte rangelt erinevasse klassi: elektriliselt positiivseteks elementideks (metallideks) ja elektriliselt negatiivseteks elementideks (metalloididdeks). Berzeliuse järgi saavad ühineda ainult erinevatesse klassidesse kuuluvad elemendid. See teooria aga ei pea paika, sest ühineda võivad ka samasse klassi kuuluvate elementide aatomid (näiteks väävel ja süsinik, fosfor ja kloor jne.).

Kaasaegne valentsiteooria põhineb aatomi ehituse teoorial.

§ 2. Aatomi ehituse tuumateooria. Rida fakte näitab, et aatom ei ole jagamatu osake. Sellele viitavad nähtused, mis esinevad kehade elektriseerimisel hõõrumise teel. Kaotades soojendamisel negatiivselt laetud osakesi — elektrone —, muutub metall ise positiivselt laetuks. Edasi tuntakse mõningate elementide aatomite spontaanset lagunemist, mille puhul tekivad väiksemad elektriliselt laetud osakesed. Seda nähtust — radioaktiivsust — käsitleme lähemalt edaspidi. Peale selle on olemas veel rida teisi nähtusi, mis tõendavad aatomi keerukat struktuuri.

Metalli soojendamise katsed näitavad, et aatomi struktuuri kõige kergemini eemaldatavateks osakesteks on elektronid — negatiivset elektrilaengut kandvad osakesed. Aatom tervikuna on neutraalne. Seega kujutab aatom enesest keerukat süsteemi, mis koosneb positiivselt ja negatiivselt laetud osakestest (vastasmärgilised laengud on võrdsed). Elektron on negatiivse elektri osake (just nagu elektriaatom) ja teda tähistatakse tähega e. Elektroni laeng on võetud ühikuks ($e = 1$).

Elekter on materiaalne. Elektrivool metalljuhtmes kujutab endast sisuliselt materiaalsete osakeste — elektronide — voolu. Samad elektronid kuuluvad ka aatomi koostisse.

Ühenimelist elektrilaengut kandvad materiaalsed osakesed, nagu me teame füüsikast, tõukavad üksteist eemale. Selle jõu järgi, millega nad üksteist

eemale tõukavad, võib otsustada nende laengu suuruse üle. Ühikuks on võetud niisugune laeng, mis tõukab temaga võrdse ja temast 1 cm kaugusel asuvat laengut õhutus ruumis eemale ühedüünise jõuga (1 düün = $\frac{1}{981}$ g). Seda ühikut nimetatakse elektrostaatiliseks laenguühikuks. Praktilise laenguühikuna kasutatakse kulonit; 1 kulon võrdub $3 \cdot 10^9$ elektrostaatilise ühikuga.

Elektroni laengut on mõõdetud mitmel meetodil. Kõige täpsemaks elektroni laengu suuruseks on $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ elektrostaatilist ühikut ehk $1{,}0 \cdot 10^{-19}$ kulonit.

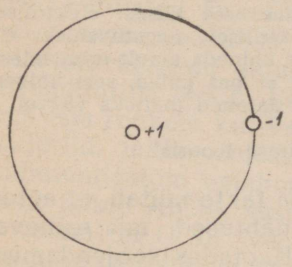
Kui loendaksime elektronid, mis oma massi summas annavad 1 g, siis saaksime umbes 10^{27} elektroni.

Ettekujutuse sellest arvust annab järgmine võrdlus.

Kui üks gramm elektrone paigutada Päikesele ja teine Maale (kaugus 150 miljonit km), siis tõukuksid nende elektronikoguste laengud 1200 kilogrammise jõuga.

Küsimuse kohta, kuidas on ehitatud aatom ja kuidas paiknevad temas positiivsed ja negatiivsed laengud, on esitatud mitu teooriat.

On fakte, mis räägivad sellest, et mitte kogu aatomi ruumala pole hõivatud positiivse laengu poolt, vaid see laeng on koondunud aatomi võrdlemisi väiksesse tuuma. Vastava teooria kohaselt koosneb iga elemendi aatom positiivselt laetud tuumast ja selle ümber liikuvatest elektronidest. Nii näiteks vesinikuaatom koosneb positiivselt laetud tuumast ja ühest selle ümber tiirlevast elektronist (joon. 33). Vesinikuaatomi tuumal on väikseim tuntud positiivne laeng ja teda nimetatakse prootoniks. Prootoni laeng võrdub suuruselt elektroni laenguga, kuid on vastupidise märgiga (prootoni laeng = = +1; elektroni laeng = —1; vesinikuaatomi summaarne laeng võrdub nulliga — aatom on elektriliselt neutraalne).



Joon. 33. Vesinikuaatomi ehituse skeem.

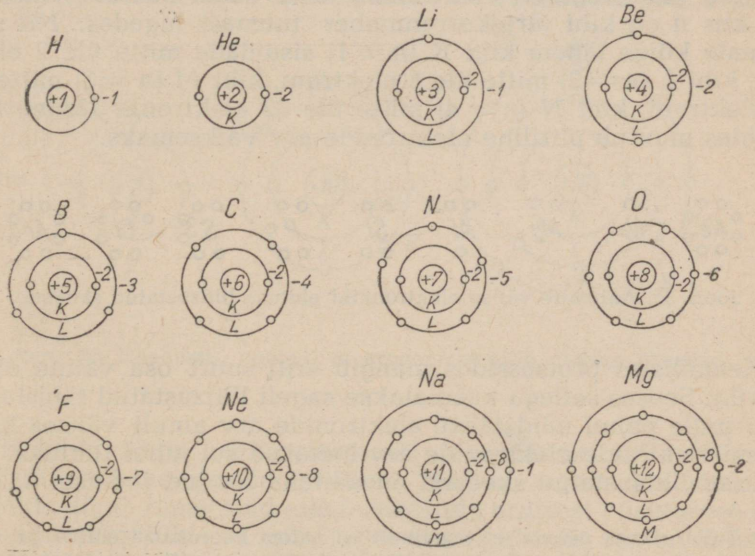
Vesinikuaatomi mass on 1,008 h. ü., elektroni mass aga $5{,}5 \cdot 10^{-4} = 0{,}00055$ h. ü. Järelikult moodustab elektroni mass ainult väga väikese osa vesinikuaatomi massist ning vesinikuaatomi mass on praktiliselt tervikuna koondunud tuuma (prootonisse). Ligikaudu samasugune vahekord esineb ka teiste elementide puhul. Näitena võiks tuua uraani, mille aatom sisaldab teiste elementide aatomitega võrreldes väga suure arvu elektrone — 92. Uraaniaatomi mass on 238 h. ü., 92 elektroni mass aga $5{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 92 = 0{,}05$ h. ü., mis moodustab ainult ühe viietuhandiku uraaniaatomi kogumassist.

Toome mõningaid andmeid aatomite struktuuri kohta. Vesinikuaatomis tiirleb elektron tuuma ümber orbiidil, mille raadius on $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm = 0,53 Å. Niisama suur on ka vesinikuaatomi raadius. Kui elektron tinglikult lugeda

kerakujuliseks, siis selle kera raadius oleks $2{,}81 \cdot 10^{-13}$ cm. Prootoni raadius on 10^{-13} cm. Me näeme, et prootoni ja elektroni mõõtmed on palju kordi aatomi mõõtmetest väiksemad. Seoses sellega on avaldatud järgmine võrdlus: „Aatomi struktuur on palju väiksema tihedusega kui meie päikesesüsteemi struktuur." Tõepoolest, aatomi tuuma läbimõõt on keskmiselt 100 000 korda väiksem aatomi enese läbimõõdust. Ruumala osa, mida täidab vesinikuaatomis tuum, on 2000 korda väiksem kui ruumala osa, mis kuulub päikesesüsteemis Päikesele. Kui oleks võimalik koguda tihedaks massiks kõik inimese keha moodustavate aatomite tuumad ja elektronid, siis saaksime vaevalt nähtava kübemekese. 1 m^3 plaatina koondatud mass moodustaks osakese, mille ruumala oleks vähem kui 1 mm^3 ja mis kaaluks 21 tonni.

Elektroni mass on $9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g, mis moodustab 1/1837 vesinikuaatomi massist. Prootoni mass on $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g, mis ligikaudu võrdub vesinikuaatomi massiga. Prootoni aine ruumalaliste tiheduste arvutamisel saaksime määratud suurused: paljud tonnid 1 cm^3 kohta. Selles ei ole midagi ebatõenäolist. Nii leidub looduses taevakehasid, mille mass on väga suure tihedusega. „Valgeteks kääbusteks" nimetatavate tähtede tihedus näiteks on kümneid miljoneid kordi suurem vee tihedusest. Selle tulemusena on nende pinnal raskusjõud umbes 4 miljonit korda suurem kui maakeral. Pang vett kaaluks niisugusel tähel 50 000 tonni, inimene aga kaaluks üle 200 000 tonni.

Vastavalt kaasaegsetele andmetele koosnevad kõikide elementide aatomid positiivselt laetud tuumast ja kindlast (erinevate elementide puhul erinevast) arvust elektronidest. Tuuma positiivne laeng ja planetaarsete elektronide arv kasvab pidevalt koos aatomi suurenemisega, kusjuures aatom tervikuna jääb elektriliselt neutraalseks: üldine elektronide arv kõikide elementide aatomites võrdub arvuliselt alati aatomi tuuma positiivse laenguga. Kaltsiumiaatomi tuuma laeng näiteks on +20. Kaltsiumiaatom sisaldab 20 elektroni, millest igaühel on laeng —1. Kõikide



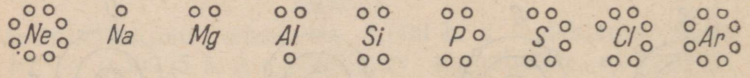
Joon. 34. Mõnede elementide aatomite ehituse skeemid.

elektronide summaarne laeng on $-1 \cdot 20 = -20$. Kaltsiumiaatomi summaarne laeng on

$$\underset{\text{aatomi tuuma laeng}}{(+20)} + \underset{\text{kõikide elektronide laeng}}{(-20)} = \underset{\text{aatomi laeng tervikuna}}{0}.$$

Elektronid tiirlevad aatomis ringikujulistel või elliptilistel orbiitidel. Kui aatomis on suurem arv elektrone, siis nad moodustavad elektronkihte. Neid kihte tähistatakse tuumast eemaldumise järjekorras tähtedega *K, L, M, N* jne. Joonisel 34 on skemaatiliselt kujutatud mõnede elementide aatomite ehitus.* Nendel skeemidel on ühte elektronkihti kuuluvad elektronid tinglikult paigutatud ühele ringile. Kõige väiksema ringi sees on antud aatomi tuuma positiivne laeng. Vesinikuaatomi tuuma laeng on +1; vesinikuaatom sisaldab ühe elektroni. Heeliumiaatomi tuuma laeng on +2; heeliumiaatom sisaldab 2 elektroni, mis koos moodustavad elektronkihi *K*. Liitiumiaatomi tuuma laeng on +3. Selle elemendi aatom sisaldab 3 elektroni. Kaks nendest moodustavad elektronkihi *K*, kolmas aga asetseb elektronkihis *L*. Elementidel Be, B, C, N, O, F ja Ne moodustavad kaks elektroni elektronkihi *K*, elektronide arv kihis *L* aga suureneb, olles Ne puhul 8. Naatriumiaatomis (sisaldab 11 elektroni) algab kolmanda elektronkihi *M* täitumine jne. Elektronide jagunemine elektronkihtideks mitmesuguste elementide puhul on toodud raamatu lõpus, lisas 2.

Üheski elektronkihis ei saa elektrone olla rohkem teatavast kindlast arvust, mis on sellele kihile iseloomulik. Antud kihis võimalikku maksimaalset elektronide arvu saab määrata valemiga $2n^2$, kus n on kihi järjekorranumber tuumast lugedes. Nii saab tuumale kõige lähem kiht *K* ($n = 1$) sisaldada mitte üle 2 elektroni, kiht *L* ($n = 2$) mitte üle 8 elektroni, kiht *M* ($n = 3$) mitte üle 18 elektroni, kiht *N* ($n = 4$) mitte üle 32 elektroni. Järgnevates kihtides muutub piiriline elektronide arv väiksemaks.



Joon. 35. Aatomite välise elektronkihi ehituse lihtsustatud skeemid.

Keemilistes protsessides mängib eriti suurt osa väline elektronkiht. Seoses sellega kasutatakse sageli lihtsustatud tähistamisviisi, mille puhul näidatakse elektronide arv ainult välises kihis. Sisemiste kihtide elektronide arv loetakse sel juhul tuntuks. Niisugused lihtsustatud skeemid on näitena toodud joonisel 35.

* Tuleb silmas pidada, et tegelikult on aatom keerukama ehitusega. Peale selle on aatom ruumiline (kolmemõõtmeline) süsteem, mitte aga tasapinnaline, nagu on kujutatud joonisel.

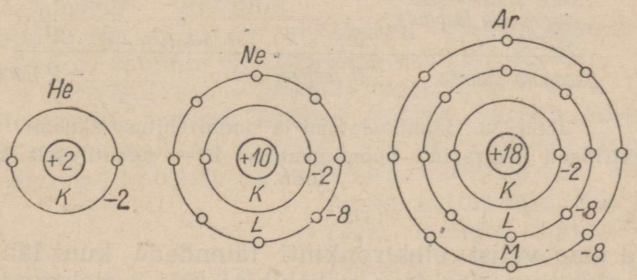
Võib tuua mõned andmed, mis aitasid uurijail orienteeruda küsimuses, kuidas jagunevad elektronid kihtideks. Elektrolüüsi nähtuste uurimisel tehti kindlaks, et iooni (vt. käesoleva peatüki § 3) laeng on kas võrdne elektroni laenguga või selle kordne. See aitas orienteeruda väliste elektronkihtide struktuuris. Elementide keemilised omadused olenevad elektronide arvust aatomis ja eriti nende suhtelisest asetusest selles. Elemendilt elemendile kasvab elektronide arv aatomis pidevalt, rida keemilisi omadusi aga muutub perioodiliselt. See annab kujutluse nii aatomi elektronkihtide üldarvust kui ka väliskihtide struktuurist. Inertgaaside eriline keemiline püsivus räägib sellest, et nende aatomite välise elektronkihi struktuur on eriti tugev ja vastupidav.

Lõpuks märgime ära, et mitmesuguste elementide kiirgumisspektrid on seotud elektronprotsessidega nende elementide aatomite sisemuses. Seepärast annab optiline spekter andmeid väliste elektronkihtide ehitusest, röntgenispekter aga võimaldab orienteeruda aatomi sügavamate elektronkihtide ehituses.

Suurt ajaloolist huvi äratavad järgmised faktid. Moskva ülikooli professor M. Pavlov käsitles juba möödunud sajandi kolmekümnendatel aastatel (s. t. üle saja aasta tagasi) mateeria ehituse küsimust järgmiste teeside alusel: 1. Looduses domineerib liikumine. 2. Valguse loomus on elektriline. 3. Kõik ained on tekkinud primaarsest mateeriast. 4. Mateeria ehitus on seotud elektrilaengutega. 5. Elementidel on planetaarne ehitus. 6. Iga element on ehitatud positiivsetest (+) ja negatiivsetest (—) laengutest. Edasi, 1888. aastal avaldas Tšitšerin suure artikli, milles ta arendas samuti kujutlusi elementide planetaarsest struktuurist. Tšitšerin väljendas mõtte, et iga elemendi aatom kujutab enesest päikesesüsteemiga sarnanevat süsteemi keskse massiga ja selle ümber orbiitidel tiirlevate osakestega. Niisuguste orbiitide kihilise asetusega on seletatav keemiliste elementide omaduste perioodilisus.

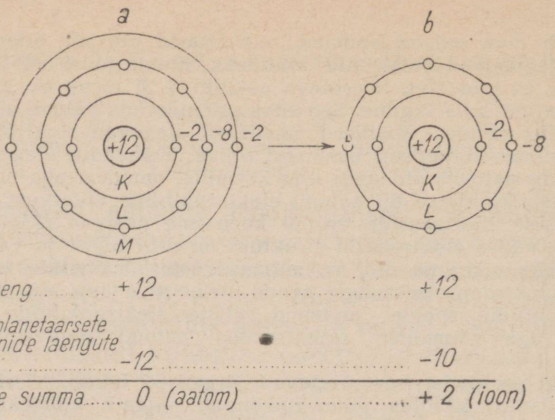
Need oma teadusliku julguse poolest imeteldavad vaated räägivad sellest, et vene teadlased suutsid terve sajandi võrra ette ennustada, missuguseid teid mööda areneb õpetus mateeria ehitusest.

§ 3. Ioonide tekkimine. Elementide keemilised omadused on otseselt seotud nende aatomite struktuuri iseärasustega. Nii on elemendid, mille välises elektronkihis on 8 elektroni (või 2 elekt-

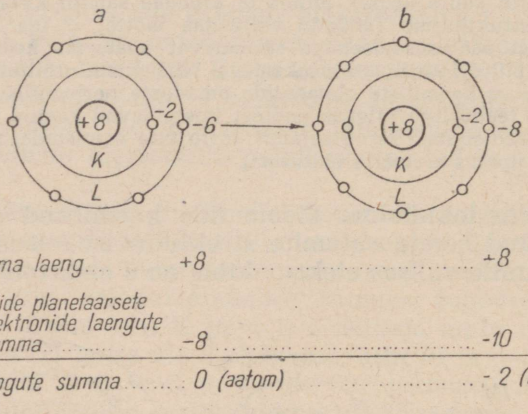


Joon. 36. Heeliumi-, neooni- ja argooniaatomite ehituse skeemid.

roni kihis *K* nagu heeliumiaatomil), keemiliselt mitteaktiivsed. Siia kuuluvad inertgaasid (heelium, neoon, argoon jt.; joon 36). See fakt räägib nimetatud elektronkihtide erilisest püsivusest. Kui välises elektronkihis on mõni teine arv elektrone, siis on aatomid suutelised elektrone kaotama või juurde võtma. Seejuures püüa-



Joon. 37. Magneesiumiaatomi ja -iooni ehituse skeem:
a — elektriliselt neutraalne magneesiumiaatom; *b* — positiivselt kahevalentne ioon.



Joon. 38. Hapnikuaatomi ja -iooni ehituse skeem:
a — elektriliselt neutraalne hapnikuaatom; *b* — negatiivselt kahevalentne ioon.

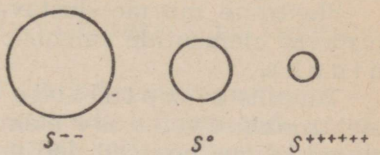
vad nad oma välist elektronkihti täiendada kuni lähima inertgaasi 8 elektroni sisaldava väliskihini (või 2 elektroni sisaldava kihini *K*, mis iseloomustab heeliumi). Elektronide kaotamisel või juurdevõtmisel kaob aatomi elektriline neutraalsus ning aatom muutub positiivselt või negatiivselt laetud osakeseks, mida nimetatakse looniks. Magneesiumiaatom näiteks võib vastavates tingimustes kaotada 2 elektroni, mis kuuluvad kolmandasse *(M)* kihti; seejuures tekib ioon, mille väliskihiks on püsiv, 8 elektroni sisaldav teine elektronkiht *(L)* (joon. 37). Kahe elektroni kaotamise tõttu tekib magneesiumiaatomist p o s i t i i v s e l t laetud ioon, nagu nähtub järgnevast arutelust:

	aatomis	ioonis
Elektronide üldarv	12	10
Elektronide summaarne laeng . . .	—12	—10
Magneesiumiaatomi tuuma laeng . .	+12	+12
Kogu süsteemi summaarne laeng	0	+2

Hapnikuaatomid liidavad vastavates tingimustes enesega kergesti 2 elektroni, kusjuures teine *(L)* kiht, mis sisaldab 6 elektroni, muutub stabiilseks 8-elektroniliseks kihiks (joon. 38). Kahe elektroni juurdesaamise tõttu tekib hapnikuaatomist negatiivselt laetud ioon, nagu nähtub järgnevast arutelust:

	aatomis	ioonis
Elektronide üldarv	8	10
Elektronide summaarne laeng . . .	—8	—10
Hapnikuaatomi tuuma laeng . . .	+8	+8
Kogu süsteemi summaarne laeng	0	—2

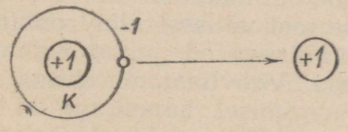
Aatomi muundumine iooniks on seotud osakese mõõtmete muutumisega. Joonisel 39 on näitena toodud aatomi ja ioonide võrdlus. Võrdlusest nähtub, et negatiivne kahevalentne väävlioon on tunduvalt suurem aatomist ja kuuevalentsest positiivsest ioonist. Iooni S^{-2} raadius on 1,74 Å, iooni S^{+6} raadius aga ainult 0,39 Å.



Joon. 39. Väävliaatomi ja -ioonide võrdlevad suurused (tugevasti suurendatult).

Elektronide kaotamine või juurdesaamine neutraalse aatomi poolt põhjustab sügavaid kvalitatiivseid muutusi. Nii on broom neutraalsete aatomite kujul inimesele kahjulik, broomi ioonid aga mõjuvad rahustavalt närvisüsteemile ja on ravimiks. Fosfori aatomid on taimedele mürgiks, fosfori ioonid aga on tähtsate mineraalväetiste koostisosaks, jne.

§ 4. Elementide valents aatomi ehituse teooria seisukohast. Kui võrdleme elementide valentsi, mis on kindlaks tehtud liitainete keemilise koostise ja valemite uurimise teel, antud elemendi aatomitest tekkivate ioonide laengu suurusega, siis jõuame järeldusele, et elemendi valentsi määrab sisuliselt iooni laeng. Nii on vesinik ühevalentne. See on seotud sellega, et keemilise reaktsiooni käigus moodustub vesinikuaatomist ioon, mille laeng on +1 (joon. 40).



Joon. 40. Positiivse vesiniku-iooni tekkimise skeem.

Mitmesuguste elementide aatomid moodustavad positiivselt või negatiivselt laetud ioone. Vastavalt sellele eristatakse positiivset ja negatiivset valentsi. Magneesiumiaatomid näiteks moo-

dustavad positiivseid kahelaengulisi ioone (joon. 37) ja magneesium on positiivselt kahevalentne element. Hapnik on negatiivselt kahevalentne element, sest tema aatomid moodustavad negatiivseid kahelaengulisi ioone (joon. 38).

Kõik see võimaldab teha järgmisi järeldusi:

1. *Kui elektriliselt neutraalne aatom keemilise reaktsiooni vältel kaotab elektrone, siis muutub ta positiivse valentsiga iooniks.*
2. *Elemendi positiivne valents võrdub arvuliselt aatomi poolt kaotatud elektronide arvuga.*
3. *Kui elektriliselt neutraalne aatom keemilise reaktsiooni vältel liidab enesega täiendavalt elektrone, siis muutub ta seejuures negatiivse valentsiga iooniks.*
4. *Elementide negatiivne valents võrdub arvuliselt elektriliselt neutraalse aatomiga täiendavalt liitunud elektronide arvuga.*

Elektronide äraandmist aatomi või iooni poolt nimetatakse keemias oksüdeerumiseks (hapendumiseks), elektronide juurdevõtmist aga redutseerumiseks (taandumiseks).

Elektrone, mis moodustavad aatomi välise elektronkihi ja põhjustavad elementide valentsi, nimetatakse valentselektronideks.

Tüüpiliste metallide ja vesiniku aatomitel on välises elektronkihis väike arv elektrone (1, 2, 3) ning keemilise reaktsiooni käigus hoiavad nad neid elektrone kinni tunduvalt nõrgemini kui metalloidide aatomid. Seepärast annavad metallide aatomid suhteliselt kergesti elektrone ära, muutudes seejuures positiivseteks ioonideks. Negatiivseid ioone metallide aatomid moodustada ei saa. Seepärast on nende valents alati positiivne. Tüüpiliste metalloidide aatomite välises elektronkihis on võrdlemisi suur arv elektrone (4, 5, 6, 7) ja nad hoiavad neid elektrone kinni palju tugevamini kui metallide aatomid. Ioonide moodustamisel on metalloidide aatomitel kalduvus liita enesega täiendavalt elektrone metallide või vesiniku aatomite arvel, milledega nad reageerivad, kusjuures tekivad negatiivse valentsiga ioonid.

Teatud tingimustes aga võivad metalloidide aatomid moodustada ioone ka elektronide kaotamise teel välisest elektronkihist, andes positiivse valentsiga ioone. Niisugused juhud esinevad metalloidide reageerimisel hapnikuga. Väävliaatomi ehitus näiteks on +16|2)8)6).* Väävli reageerimisel hapnikuga ei ole väävliaatom suuteline täiendama oma välist elektronkihti, sest hapnik hoiab oma valentselektrone tugevamini kinni kui väävel. Vastupidi, väävel on sunnitud oma elektronid andma hapnikule. Kuue elektroni äraandmise tõttu välisest elektronkihist moodus-

* Vertikaaljoonega on eraldatud aatomi tuuma positiivne laeng, sulgudega aga on tähistatud üksikud elektronkihid. Sulgude ees asetsev arv näitab elektronide arvu antud elektronkihis.

tab väävliaatom iooni, mille ehitus on +16|2)8). Selle iooni laeng* on (+16) + (—1 · 2) + (—1 · 8) = +6. Hapnikuühendites on väävli valents järelikult positiivne.

Metallide ja vesiniku aatomid hoiavad valentselektrone nõrgemini kinni kui väävel. Nendega reageerimisel liidab väävliaatom oma välise elektronkihiga elektrone kuni kaheksani. Tekib väävli-ioon, mille ehitus on +16|2)8)8) ja laeng (+16) + + (—1 · 2) + (—1 · 8) + (—1 · 8) = —2. Ühendites vesinikuga või metallidega on väävli valents niisiis negatiivne. Sama esineb ka teiste metalloidide puhul. Järelikult:

metalloidide valents on ühendites vesinikuga või metallidega negatiivne, ühendites hapnikuga aga positiivne.

Inertgaaside (heeliumi, neooni, argooni jt.) aatomite väliskihid sisaldavad piirilise arvu elektrone (heeliumil 2, teistel 8), s. t. on püsivad (joon. 36). Need gaasid on keemiliselt mitteaktiivsed (siit on tuletatud ka nende nimetus: inertgaasid**); nende valents on null.

Elementide valentsi kohta andmete saamiseks tuleb kasutada Mendelejevi tabelit.

Käsitletust on selge, et elementide tähtis keemiline omadus — valents — oleneb põhiliselt valentselektronidest. Elementide kõiki omadusi aga ei saa teha olenevaks ainult sellest, sest vastasel korral järelduks, et kõik ühevalentsed elemendid on omavahel täiesti sarnased, mida aga tegelikult ei ole. Nii erineb ühevalentne kaalium kõikide omaduste poolest (välja arvatud valents) ühevalentsest hõbedast. Kaalium on keemiliselt väga aktiivne: külmalt lagundab vett, broomiga ühineb plahvatades, kergesti oksüdeerub jne. Ükski neist reaktsioonidest ei ole iseloomulik hõbedale.

§ 5. Muutuv valents. Lämmastik moodustab hapnikuga järgmise ühendite rea: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 ja N_2O_5. Lämmastiku valents on neis vastavalt +1, +2, +3, +4 ja +5. Antud juhul me ütleme, et lämmastikul on muutuv valents. Ühendeid, milles lämmastik sisalduks suurema positiivse valentsiga kui +5, ei tunta. Niisiis on +5 lämmastiku kõrgeim positiivne valents. Teised selle elemendi valentsid (+1, +2, +3, +4) on madalamad valentsid.

Elemendi kõrgeima positiivse valentsi määrab maksimaalne elektronide arv, mida antud elemendi aatom saab oksüdeerumisel ära anda. Paljudel juhtudel määrab elemendi kõrgeima positiivse

---

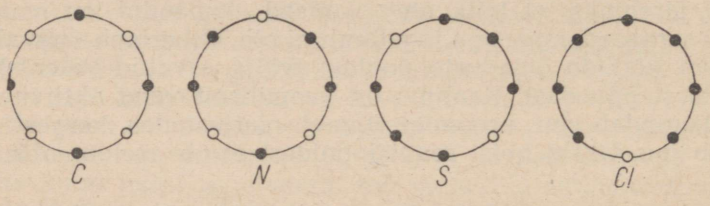
* Sulgudes toodud —1 on elektroni laeng, sulgudes olev tegur näitab elektronide arvu antud elektronkihis.

** Ladinakeelsest sõnast *iners* — tegevusetu, liikumatu. *Toim.*

valentsi tema aatomi välise elektronkihi struktuur. Nii on vastavalt lämmastikuaatomi ehituse skeemile +7|2)5) tema välises elektronkihis 5 elektroni. Lämmastiku kõrgeim positiivne valents on, nagu eespool märgitud, niisama suur (+5). Samasugune vahekord on maksev paljude elementide puhul. Nii moodustab väävel ühendid SO_2 ja SO_3, milles ta on +4- ja +6-valentne. Väävliaatomi ehituse skeem on +16|2)8)6). See skeem näitab, et väävliaatomi väline elektronkiht sisaldab 6 elektroni ja väävli kõrgeim positiivne valents on +6. Kloori kõrgeim positiivne valents on +7 ja klooriaatomi väline elektronkiht sisaldab 7 elektroni jne. Niisuguste elementide hulka kuuluvad kõik tüüpilised metalloidid.

Teistel elementidel (näiteks kroomil, mangaanil, raual jne.) võtavad kõrgeima positiivse valentsiga ioonide moodustamisest osa mitte ainult välise elektronkihi elektronid, vaid ka lähema sisemise elektronkihi elektronid. Põhjalikumalt räägitakse sellest D. I. Mendelejevi tabeli käsitlemisel (XIII peatükk).

§ 6. „Kaheksa" reegel. Nagu juba öeldud, moodustavad metallid ainult positiivse valentsiga ioone, metalloidid aga võivad moodustada nii positiivse kui ka negatiivse valentsiga ioone. Seejuures metalloidi negatiivse valentsi määrab ära elektronide arv, mis jääb tema aatomi välises elektronkihis kaheksast puudu.



Joon. 41. C, N, S ja Cl aatomite välise elektronkihi ehituse skeemid.

Näitena on joonisel 41 kujutatud süsiniku-, lämmastiku-, väävli- ja klooriaatomi väline elektronkiht. Selles kihis olevad ja positiivseks iooniks muutumisel kaotatavad elektronid on märgitud mustade ringikestega; negatiivseks iooniks muutumisel juurde võetavad elektronid on märgitud valgete ringikestega. Lämmastiku puhul on positiivne valents +5, negatiivne valents —3. Summeerides arvud, mis väljendavad ühte ja teist valentsi, saame 5 + 3 = 8. Samasugune vahekord esineb ka kõikide teiste metalloidide puhul. Selle alusel on tuletatud järgmine reegel („kaheksa" reegel):

kõrgeimat positiivset ja negatiivset valentsi väljendavate arvude summa on metalloididel 8.

Järgnevas tabelis on toodud selle reegli kasutamise näiteid mõningate metalloidide puhul:

Element	Elektronide arv välises elektronkihis (valentselektronid)	Valents		
		Kõrgeim positiivne valents	Negatiivne valents	Kokku
Süsinik C	4	4	4	8
Räni Si	4	4	4	8
Lämmastik N . . .	5	5	3	8
Fosfor P . . .	5	5	3	8
Väävel S	6	6	2	8
Kloor Cl	7	7	1	8

Nimetatud reegel ei ole maksev metallide kohta, sest metallid teatavasti ei moodusta negatiivseid ioone.

„Kaheksa" reeglit kasutades saab tuntud kõrgeima positiivse valentsi järgi leida negatiivset valentsi ja vastupidi. Seleeni kõrgeim positiivne valents näiteks on +6. Selle elemendi negatiivse valentsi leiame vahest 8 — 6 = 2. Järelikult on seleeni negatiivne valents —2. Arseeni negatiivne valents on —3, kõrgeim positiivne valents aga +5 (8 — 3 = 5) jne.

§ 7. Liitainete moodustumine elementidest. Kui kaks elementi reageerivad keemiliselt, siis tekib nende vahel nagu võitlus valentselektronide pärast: ühe elemendi aatomid püüavad teise elemendi aatomite arvel enesega liita teatud arvu täiendavaid elektrone, et küllastada oma välist elektronkihti. Küsimuse, missuguse elemendi aatomid annavad need elektronid ära, otsustab valentselektronide sideme energia, mis erinevatel elementidel on erisugune: metalloididel suurem kui metallidel ja vesinikul.

Näitena vaatleme kloorvesiniku HCl tekkimist kloorist ja vesinikust. Klooriaatomi ehitus on +17|2)8)7). Tema välises elektronkihis on 7 elektroni. Kloor kui metalloid hoiab elektrone tugevamini kinni kui vesinik. Nende elementide reageerimisel vesinik kaotab ühe elektroni, mis ühineb klooriga, moodustades viimase aatomis stabiilse, 8 elektroni sisaldava välise elektronkihi. Seejuures tekkiva kloori-iooni skeem on +17|2)8)8) ja laeng (+17) + + (—1 · 2) + (—1 · 8) + (—1 · 8) = —1. Negatiivselt ühevalentse kloori-iooni tekkimist saab väljendada võrrandiga:

Cl	+	e	=	Cl^-.
elektriliselt neutraalne klooriaatom		elektron		negatiivselt ühevalentne kloori-ioon

Andes elektroni ära, muutub vesinikuaatom positiivselt ühevalentseks iooniks:

H	—	e	=	H^+.
elektriliselt neutraalne vesinikuaatom		elektron		positiivselt ühevalentne vesiniku-ioon

Positiivse valentsiga vesiniku-ioon ja negatiivse valentsiga kloori-ioon kui vastasmärgiliselt laetud osakesed lähenevad teineteisele ja moodustavad elektriliselt neutraalse kloorvesiniku molekuli:

$$H^+ + Cl^- = HCl.$$

Liitainete moodustumisel positiivse valentsiga ioonide positiivne laeng küllastub negatiivse valentsiga ioonide negatiivse laenguga. Ioonide kombinatsioonid, millel jääb küllastamata kas või üks laeng (ükskõik kas positiivne või negatiivne), ei saa iseseisvalt (molekulina) eksisteerida. Nii näiteks aineid koostisega AlO või AlO_2 jne. ei ole olemas; esimeses ühendis tuleb +3 alumiiniumi valentsi kohta —2 hapniku valentsi, teises +3 alumiiniumi valentsi kohta —4 hapniku valentsi. Ioonide kombinatsioon Al_2O_3 aga moodustab iseseisvalt eksisteeriva molekuli (alumiiniumoksüüd), milles +6 alumiiniumi valentsi kohta tuleb —6 hapniku valentsi ja kogu molekul on elektriliselt neutraalne: (+6) + (—6) = 0. Analoogiliselt ei ole olemas iseseisvalt eksis-

teerivat ainet koostisega $\overset{+1\ -2}{HO}$, on aga olemas aine koostisega $\overset{+1\ -2}{H_2O}$.

Siit võib teha järgmised järeldused:

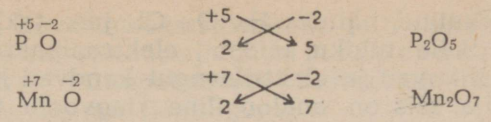
1. *Liitaine molekuli tekkimisel peab positiivsete laengute koguarv olema võrdne negatiivsete laengute koguarvuga.*
2. *Molekulid tervikuna on elektriliselt neutraalsed, s. t. ei oma vabu positiivseid ega negatiivseid laenguid: valentside summa on null.*

Arvestades seda, võib soovitada liitainete keemiliste valemite koostamisel kasutada järgmist reeglit.

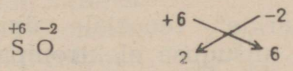
Reegel:	Näide:
Kahest elemendist koosneva ühendi keemilise valemi kirjutamiseks tuleb:	Kirjutada fosfori ja hapniku ühendi keemiline valem:
1. Kirjutada kõrvuti elementide keemilised märgid . . . .*	P O
2. Märkida elementide valentsid	$\overset{+5\ -2}{P\ O}$
3. Valentside arvuliste suuruste väikseima ühiskordse järgi valida indeksid	$\overset{+5\ -2}{P_2\ O_5}$

Kui ühinevate elementide valentsid on vastastikku lihtarvud (nagu näiteks ühendis P_2O_5), siis esimene element esineb molekuli koostises aatomite arvuga, mis vastab teise elemendi valentsile, ja teine aatomite arvuga, mis vastab esimese valentsile, näiteks:

* Positiivseid ioone moodustavate elementide märgid kirjutatakse keemilistes valemites tavaliselt ettepoole.



Kui elementide valentside arvulistel suurustel on ühine jagaja, siis pärast kirjeldatud võtet saadud indeksid võib selle ühise jagajaga jagada:



Punkti 3 võib seega täita kahel viisil: väikseima ühiskordse abil või kirjeldatud viisil, mis sisuliselt on sama.

Valentsi järgi koostatud valem on empiiriline. Aine molekulaarse valemi määramiseks on peale selle veel tarvis teada molekulkaalu (vt. III peatükk, § 4). Lihtsamad empiirilised valemid langevad paljudel juhtudel ühte molekulaarsete valemitega.

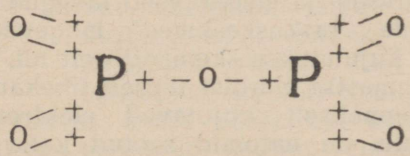
§ 8. Struktuurvalemid. Valemeid, mis skemaatiliselt näitavad, kuidas on ehitatud liitainete molekulid valentsi järgi, nimetatakse struktuurvalemiteks. Vee struktuurvalem näiteks on H + —O— + H. See valem näitab, et negatiivselt kahevalentne hapniku-ioon seob kahte vesiniku-iooni, mis mõlemad on positiivselt ühevalentsed. Ioonidevahelist sidet, mis tekib ühe negatiivse valentsi ja ühe positiivse valentsi vastastikusel küllastumisel, märgitakse sageli ühe joonega. Väävelvesiniku struktuurvalemit näiteks võib kirjutada järgmiselt:

H + —S— + H või H—S—H.

Viimasel juhul tuleb silmas pidada, et iga joonega märgitud side vastab kahele valentsühikule, millest üks on positiivne, teine negatiivne.

Struktuurvalemid ei kajasta kaugeltki molekuli ehituse kogu keerukust; nad kujutavad ainult skemaatiliselt aatomite või ioonide kombinatsiooni valentsi järgi.

Kasutades struktuurvalemeid, saab valentsi järgi tuletada molekulaarseid valemeid. Nii näiteks molekuli, mille moodustavad +5-valentsed fosfori-ioonid ja —2-valentsed hapniku-ioonid, võib kujutada järgneva struktuurvalemi abil:

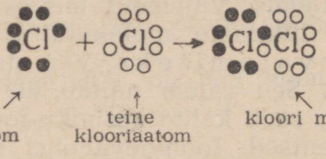


Selle aine molekulaarne valem on P_2O_5 (fosforhappe anhüdriid).

§ 9. Lihtsamate molekulide tüübid. Eespool käsitletud teooria seletab molekulide tekkimist vastasmärgiliselt laetud ioonidest.

Lihtainete molekulide, näiteks H_2, O_2, Cl_2 jne. tekkimist ta ei suuda seletada. Selle tühiku täidab „elektronipaaride" teooria. Elektronid kui liikuvad ja elektrilaengut kandvad kehad tekitavad magnetivälja, mis on analoogiline ringvoolu väljale. Ühe elektroni välja põhjapoolus võib seejuures ühineda teise elektroni välja lõunapoolusega ja selle tulemusena tekib tugev elektronipaar.

Vastavalt „elektronipaaride" teooriale ühinevad aatomid molekuliks ühe või mitme niisuguse elektronipaari kaudu, kusjuures elektronipaari moodustavad elektronid kuuluvad erinevatele aatomitele. Paari moodustavad elektronid muutuvad ühinenud aatomitele ühiseks: nad liiguvad orbiitidel, mis haaravad mõlema aatomi tuumi ja seovad neid sel viisil molekuliks. Kloori molekuli tekkimist aatomitest saab näiteks kujutada järgmise skeemiga:



Selles skeemis on ühe aatomi välise elektronkihi elektronid tinglikult märgitud mustade ringikestega, teise omad valgetega. Elektronipaar, mis seob kloori aatomeid molekuliks, on paigutatud selle elemendi keemiliste märkide vahele.

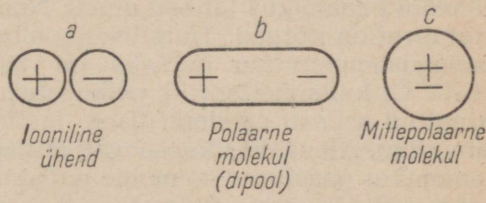
Sageli näidatakse lihtsuse mõttes ainult need elektronid, mis tingivad aatomitevahelist sidet molekulis (elektronipaari), lugedes elektronide üldarvu välises elektronkihis tuntuks. Kloori molekuli skeemi näiteks kirjutatakse ka Cl : Cl.

Elektronipaari asetus molekulis on suure tähtsusega. Vaatleme kolme tüüpilist juhtu.

1. Molekuliks ühinevad aatomid on ühesugused või omadustelt väga lähedased. Siia kuuluvad lihtainete, näiteks H_2 molekulid. Ühiste elektronide paar, mis seob aatomeid molekuliks, kuulub võrdsel määral mõlemale ühinenud aatomile (ta nagu „teenindab" mõlemaid aatomeid ühesuguselt). Niisugustes molekulides on positiivsed ja negatiivsed laengud paigutatud sümmeetriliselt: nende „raskuskeskmed" langevad ühte. Vesiniku molekuli ehitust kujutatakse skemaatiliselt nii, et elemendi märkide vahele, kummastki märgist täpselt ühekaugusele, pannakse punktid, mis leppeliselt kujutavad elektronipaari — H:H. Hapniku molekulis on aatomid seotud kahe elektronipaariga. Selle aine molekuli ehitust kujutatakse skeemiga O::O. Lämmastiku molekul sisaldab kolm elektronipaari, mis moodustavad seose aatomite vahel — N:::N, jne. Aatomitevahelist sidet, mis teostub aatomite suhtes sümmeetriliselt asetsevate elektronipaaride kaudu, nimetatakse a a t o m s e k s sidemeks (ka homöopo-

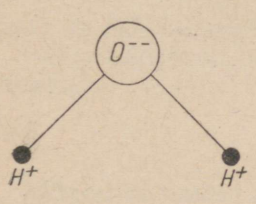
laarseks ehk kovalentseks sidemeks), ja molekule, mis on ehitatud niisuguse sidemetüübi järgi, mittepolaarseteks molekulideks. Mittepolaarsete molekulide hulka kuuluvad H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2 jne. (joon. 42, *a*).

2. Molekuliks ühinevad aatomid erinevad üksteisest keemiliste omaduste poolest, kuid mitte järsult. Siia kuuluvad kahe erineva metalloidi, näiteks vesiniku ja kloori ühendid. Sel juhul on elektronipaar tõmmatud aktiivsema metalloidi aatomi poole, kuid mitte sellisel määral, et tekiksid üksikud ioonid (elektronipaar jääb seotuks mõlema elemendi aatomite tuumadega). Skeemil kujutatakse elektronipaari sel juhul lähendatuna ühele aatomile. Kloorvesiniku molekuli skeem näiteks oleks H : Cl. Niisugune kahe elektrilaengu (elektroni) paigutus molekulis loob positiivsete ja negatiivsete laengute ebasümmeetrilise jaotuse (molekuli üldise elektrilise neutraalsuse juures): molekuli ühes otsas (kus elektrone on vähem) tekib positiivsete laengute ülekaal, teises otsas negatiivsete laengute ülekaal. Niisuguseid molekule nimetatakse polaarseteks molekulideks (joon. 42, *b*).



Joon. 42. Lihtsamate molekulide tüübid (skemaatiliselt): *a* — looniline ühend, *b* — polaarne molekul, *c* — mittepolaarne molekul.

Neil on kaks poolust (positiivne ja negatiivne), mistõttu neid nimetatakse ka dipoolideks (di — kaks). Vee molekul on samuti polaarne: positiivsed ja negatiivsed laengud on temas paigutatud ebasümmeetriliselt. Kaasaegsete vaadete kohaselt on H_2O molekul nurkstruktuuriga (joon. 43). Selles osas, kus asub hapnik, domineerib negatiivne laeng ja selles osas, kus asub vesinik, positiivne laeng.



Joon. 43. Vee polaarse molekuli (dipooli) ehituse skeem.

3. Molekuliks ühinevad aatomid erinevad üksteisest järsult keemiliste omaduste poolest (näiteks metalli aatom ja metalloidi aatom). Üks neist aatomitest (metalloidi aatom) tõmbab elektronipaari mitu korda tugevamini enese poole kui teine: elektronipaar tõmmatakse tervikuna metalloidi aatomi tuuma mõjupiirkonda. Sel juhul tekivad elektriliselt laetud ioonid, mis on teineteisest lahutatud teatava vahemaaga. Niisugust sidet nimetatakse ioonsidemeks ehk elektrovalentseks sidemeks. Ioonsidemega molekulide hulka kuuluvad NaF, NaCl, KBr, CaO ja rida teisi. Skemaatiliselt saab ioonsidet kujutada nii, et elektronipaare tähis-

tavad punktid nihutatakse täiesti metalloidi keemilise märgi juurde, näiteks Na :Cl.

Ioonside on skemaatiliselt kujutatud joonisel 42, *c*.

Molekule kui niisuguseid siin seega ei ole: need ained koosnevad üksikutest positiivsetest ja negatiivsetest ioonidest, mis omavahel vahelduvad.

Aine ehituse iseloom mõjustab tema omadusi. Nii on ioonühendid enamikus tahked ained. Nende sulamis- ja keemistemperatuurid on kõrged. Tüüpilise ioonühendi naatriumkloriidi (NaCl) sulamistemperatuur näiteks on 800° C ja keemistemperatuur 1413° C; kaltsiumfluoriidi sulamistemperatuur on 1360° C. See on tingitud sellest, et elektriliselt laetud ioonid loovad tunduvaid jõuvälju. Ained, mis koosnevad mittepolaarsetest molekulidest, on enamikus gaasilised — nende molekulide vahel ei teki nimetamisväärseid jõuvälju. Sulamis- ja keemistemperatuurid on neil madalad (vt. tabel).

Gaas	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2
Sulamistemperatuur (°C)	—259	—218,4	—209,9	—223	—102
Keemistemperatuur (°C)	—253	—183	—196	—187	—34,1

Mittepolaarsete molekulide lõhkumiseks üksikuteks aatomiteks kulub suur hulk energiat, sest kovalentne side on väga tugev. Nii kulub vesiniku molekulide H : H lõhkumiseks 104 kcal ühe mooli vesiniku kohta. Kolme elektronipaari sisaldavate lämmastiku molekulide (N:::N) lõhkumiseks kulub mooli kohta 169 kcal. Järelikult on lämmastiku molekulid väga püsivad.

IX peatükk

ANORGAANILISTE ÜHENDITE TÄHTSAMAD KLASSID

Praegu tuntakse kümneid tuhandeid anorgaanilisi ühendeid ja nende arv kasvab pidevalt. Koostiselt ja omadustelt sarnased ühendid ühendatakse klassideks ja uuritakse terve klassi iseärasusi. Vaatleme järgmisi anorgaaniliste ühendite klasse: 1) oksüüdide klass, 2) aluste klass, 3) hapete klass ja 4) soolade klass. Iga klassi saab jaotada veel rühmadeks.

§ 1. Oksüüdide klass. Mitmesuguste elementide ühendeid hapnikuga nimetatakse *oksüüdideks*. Oksüüdide hulka kuuluvad näiteks Na_2O, CaO, Al_2O_3, SO_2, CO_2, P_2O_5 jt.

Kõik oksüüdid jagunevad kahte ebavõrdsesse rühma. Enamik neist kuulub nn. *soola tekitavate* oksüüdide hulka. Need oksüüdid võtavad teatud keemiliste reaktsioonide kaudu osa soolade tekkimisest, näiteks:

$$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4.$$

Na_2O ja SO_3 on soola tekitavad oksüüdid ja Na_2SO_4 on sool.

Soola tekitavad oksüüdid annavad veega kas happe või aluse, näiteks:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH \text{ (alus)},$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \text{ (hape)}.$$

Mõned oksüüdid ei anna sooli, happeid ega aluseid. Niisuguseid oksüüde nimetatakse *soola mitte tekitavateks* ehk *indiferentseteks oksüüdideks*. Niisuguste oksüüdide hulka kuuluvad näiteks lämmastikoksüüd NO ja süsinikoksüüd CO.

Indiferentseid oksüüde on võimalik oksüdeerimise teel muuta soola tekitavateks oksüüdideks, näiteks:

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

CO_2 on soola tekitav oksüüd; ta annab sooli, näiteks: $CaO + CO_2 = CaCO_3$ ($CaCO_3$ on sool); veega annab ta happe: $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$ (H_2CO_3 on süsihape).

Olenevalt sellest, missuguse iseloomuga on hüdroksüüdid, s. t. oksüüdide veega reageerimise saadused, jagunevad soola tekitavad oksüüdid kolme rühma.

1. Aluselised oksüüdid. Siia kuuluvad tüüpiliste metallide* oksüüdid, näiteks Na_2O, K_2O, CaO jt. Aluselised oksüüdid annavad veega hüdroksüüde, millel on aluselised omadused, näiteks:

$$\underset{\text{alus}}{Ca(OH)_2}.$$

2. Happelised oksüüdid. Siia kuuluvad metalloidide oksüüdid, näiteks SO_2, SO_3, P_2O_5 jt. Happeliste oksüüdide iseloomulikuks keemiliseks omaduseks on see, et nad veega reageerides annavad happeid, näiteks:

$$P_2O_5 + 3H_2O = \underset{\text{hape}}{2H_3PO_4}.$$

Iga happelist oksüüdi võib vaadelda kui jääki, mis jääb järele pärast vastavast happest vee äravõtmist, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} - H_2O = \underset{\text{anhüdriid}}{SO_3}.$$

Seoses sellega nimetatakse happelisi oksüüde ka anhüdriidideks. Nii näiteks SO_3 on väävelhappe anhüdriid.

3. Amfoteersed oksüüdid. Mõned metallid (alumiinium, kroom, tsink ja teised) annavad oksüüde, mille hüdroksüüdidel on korraga nii happelised kui ka aluselised omadused. Alumiiniumoksüüdile Al_2O_3 näiteks vastab hüdroksüüd**, mille valemit võime kirjutada kahel viisil: $Al(OH)_3$ või H_3AlO_3. Mõlemad valemid tähistavad sama ainet. Esimeses valemis kriipsutatakse alla ühendi aluselist iseloomu, teises happelist.

Oksüüde, millel on samaaegselt nii aluseline kui ka happeline iseloom, nimetatakse amfoteerseteks oksüüdideks. Amfoteersete oksüüdide hulka kuuluvad peale Al_2O_3 veel Cr_2O_3, ZnO, PbO, PbO_2 jt.

Mõned elemendid, millel on muutuv valents, annavad madalamal oksüdeerumisastmel aluselisi oksüüde, kõrgematel oksüdeerumisastmetel aga hapete anhüdriide. Niisuguste elementide hulka kuulub näiteks mangaan, mis annab rea oksüüde. Madala-

---

* Tüüpiliste metallide hulka kuuluvad naatrium, kaalium, magneesium, kaltsium, baarium jt. Neid metalle iseloomustab see, et nende kõrgeim positiivne valents ei ole suur (+1 või +2).

** Alumiiniumhüdroksüüdi tekkimist saab väljendada järgmise võrrandiga:

$$\underset{\text{oksüüd}}{Al_2O_3} + 3H_2O = \underset{\text{hüdroksüüd}}{2Al(OH)_3}.$$

Tuleb märkida, et seda reaktsiooni otseselt ei toimu. Niisuguste metallide, nagu alumiinium, kroom, raud jt., hüdroksüüde saadakse kaudsel teel.

mal oksüdeerumisastmel on ta positiivselt kahevalentne ja annab oksüüdi koostisega MnO, kõrgemal oksüdeerumisastmel aga on ta positiivselt seitsmevalentne ja annab oksüüdi koostisega Mn_2O_7. Esimene nendest oksüüdidest on aluseline, teine happeline (mangaanhappe anhüdriid). Keskmisel oksüdeerumisastmel (MnO_2) annab mangaan amfoteerse oksüüdi.

Kui metallide ja metalloidide valents on muutuv, siis kasutatakse oksüüdide eristamiseks kaht põhilist nimetusviisi, mis on allpool esitatud tabeli kujul. Esimese nimetusviisi puhul märgitakse elemendi ja hapniku aatomite arv oksüüdi molekulis, teise nimetusviisi puhul elemendi valents antud oksüüdis.

Oksüüdi valem	Esimene nimetusviis	Teine nimetusviis	Teisi kasutatavaid nimetusi
FeO	raudmonooksüüd	raud(II)oksüüd	rauashapend raudalahapend ferrooksüüd
Fe_2O_3	diraudtrioksüüd	raud(III)oksüüd	raudhapend ferrioksüüd
Cu_2O	divaskmonooksüüd	vask(I)oksüüd	vaseshapend vaskalahapend kuprooksüüd
CuO	vaskmonooksüüd	vask(II)oksüüd	vaskhapend kuprioksüüd
SO_2	vääveldioksüüd	väävel(IV)oksüüd	väävlishapend väävlishappe anhüdriid
SO_3	vääveltrioksüüd	väävel(VI)oksüüd	väävelhapend väävelhappe anhüdriid
As_2O_3	diarseentrioksüüd	arseen(III)oksüüd	arseenishapend arseenishappe anhüdriid
As_2O_5	diarseenpentoksüüd	arseen(V)oksüüd	arseenhapend arseenhappe anhüdriid
SiO_2	ränidioksüüd	räni(IV)oksüüd	ränihapend
N_2O	dilämmastikmonooksüüd	lämmastik(I)oksüüd	
NO_2	lämmastikdioksüüd jne.	lämmastik(IV)oksüüd	

Kui elemendi valents ei muutu, siis kasutatakse lihtsalt nimetust „oksüüd", näiteks Na_2O — naatriumoksüüd, CaO — kaltsiumoksüüd. Esimest nimetusviisi kasutatakse rohkem metalloi-

dide oksüüdide puhul, teist nimetusviisi aga metallide oksüüdide puhul.

Oksüüde võib saada mitmel viisil. Enamik oksüüde tekib elementide otsesel ühinemisel hapnikuga. Reaktsioon toimub kas põlemisel (näiteks naatriumi, kaaliumi, kaltsiumi, süsiniku, fosfori jt. puhul) või ilma märgatava põlemiseta. Kui näiteks vaske õhu käes kuumutada, siis ta ei põle, kuid oksüdeerub järk-järgult.

Mõnede elementide, nagu hõbeda, kulla ja plaatina oksüüdid saavad tekkida ainult kaudsel teel. Hõbeda oksüüdi saab valmistada hõbekarbonaadi kuumutamisel vastavalt võrrandile

$$\underset{\text{hõbekarbonaat}}{Ag_2CO_3} = \underset{\text{hõbeoksüüd}}{Ag_2O} + \underset{\text{süsihappegaas}}{CO_2}.$$

Füüsikalistelt omadustelt on oksüüdid mitmekesised. Nende hulgas on gaase (näiteks väävlishappe ja süsihappe anhüdriidid), vedelikke (lämmastikushappe anhüdriid) ja tahkeid aineid (väävelhappe, fosforhappe jt. anhüdriidid, samuti kõik aluselised oksüüdid).

Soola tekitavate oksüüdide ja teiste hapnikuühendite klasside vahelist seost käsitletakse käesoleva peatüki paragrahvis 14.

Peroksüüde käsitletakse käesoleva peatüki paragrahvis 15.

§ 2. Oksüdeerumine-redutseerumine elektronprotsessina. Seoses metallurgia arenemisega tekkis juba XVII sajandil tungiv vajadus teooria järele, mis oleks rahuldavalt seletanud nii metallide oksüdeerumise ja redutseerumise protsesse kui ka teisi sama iseloomuga protsesse (põlemine, hingamine jne.). Loodi omapärane „flogistoniteooria" (kreekakeelsest sõnast *flogistos* — põlev). Vastavalt sellele teooriale sisaldavad kõik põlevad ained, sealhulgas ka metallid, erilist „tuleainet" — flogistoni. Arvati, et metallide kuumutamisel õhu käes flogiston lendub ja metall muutub „muldseks aineks" — tagiks. Näiteks:

$$\text{raud} = \text{rauatagi} + \text{flogiston}. \qquad \text{(a)}$$

Niisuguseid aineid nagu süsi loeti peaaegu puhtaks flogistoniks. Seepärast arvati, et tagi on võimalik uuesti muuta puhtaks metalliks, kui tagile tagasi anda see flogiston, mille metall on vastavalt reaktsioonile (a) kaotanud. Selleks on küllaldane kuumutada tagi mingi ainega, mis on rikas flogistoni poolest, näiteks söega:

$$\text{rauatagi} + \text{flogiston} = \text{raud}. \qquad \text{(b)}$$

Oma tekkimise algperioodil aitas „flogistoniteooria" keemikuid nende uurimistöös. Aja jooksul aga kogunes rida fakte, mida nimetatud teooria ei suutnud seletada. Üheks neist oli fakt, et kuumutamisel tekkiv tagi kaalus lähtemetallist rohkem. „Flo-

gistoniteooria" muutus keemia arengu piduriks. Vaatamata sellele, et selle teooria pooldajad kaitsesid teda suure visadusega, tuli tal taganeda uue, progressiivsema hapnikuteooria ees.

Esimene, kes andis iganenud teooriale purustava hoobi, oli M. V. Lomonossov, kes oma hoolikalt teostatud katsetega tõestas, et metallide oksüdeerumisel ühinevad õhu osakesed kuumutatava kehaga ja suurendavad selle kaalu. Varsti tehti kindlaks, et metalli oksüdeerumine ei ole sugugi mingi saladusliku flogistoni äraandmine, vaid metalli ja õhuhapniku ühinemise reaalne protsess:

$$\text{metall} + \text{hapnik} = \text{tagi (metalli oksüüd).} \qquad \text{(c)}$$

Hapnikuteooria kujunes lõplikult välja XVIII sajandi lõpuks. Vastavalt sellele teooriale ühinevad ained oksüdeerumisel ja põlemisel hapnikuga, redutseerumisel aga annavad hapniku ära, näiteks:

$$2Cu + O = 2CuO \quad \text{— vase oksüdeerumine} \quad (1)$$

$$S + O_2 = SO_2 \quad (2)$$

$$2SO_2 + O = 2SO_3 \quad \text{— väävli oksüdeerumine} \quad (3)$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O \quad \text{— vase redutseerumine} \quad (4)$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO \quad \text{— väävli redutseerumine} \quad (5)$$

Oksüdeerumise-redutseerumise hapnikuteooria etendas keemias silmapaistvat osa. Ta võimaldas tööstuses kasutusele võtta täpseid kvantitatiivseid meetodeid. Aja jooksul aga kogunes rida fakte, mida ei suutnud rahuldavalt seletada ka hapnikuteooria. Nende faktide hulka kuulus muuseas ka paljude metallide redutseerumine nende hapnikuvabadest ühenditest teiste metallide toimel, näiteks:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Samuti ei mahtunud hapnikuteooria raamidesse metallide elektrolüütiline redutseerumine.

Niisiis oli XIX sajandi lõpuks ja XX sajandi alguseks tekkinud vajadus uue, täiuslikuma ja sügavama teooria järele. Vene teadlaste tööde tulemusena astus käesoleva sajandi alguses hapnikuteooria asemele oksüdeerumis-redutseerumisprotsesside elektronteooria. Selle teooria suure tähtsuse tõttu peatume sellel pikemalt ja vaatleme elektronteooria seisukohalt mõningaid eespool toodud võrrandeid.

1. V a s e o k s ü d e e r u m i n e. Võrrandi (1) vasakul poolel on vaseaatom elektriliselt neutraalne. Tema valents on null. Võrrandi paremal poolel esineb vask positiivselt kahevalentse iooni na. Neutraalse vaseaatomi üleminek positiivselt kahevalentseks iooniks toimub sel teel, et vaseaatom annab ära kaks elektroni järgmise võrrandi kohaselt:

$$\overset{0}{Cu} - 2e = \overset{+2}{Cu}. \quad \text{(a)}$$

neutraalne vaseaatom — elektronid — positiivselt kahevalentne vase-ioon

Hapnikuaatom võrrandi (1) vasakul poolel on samuti neutraalne. Reaktsiooni käigus võtab ta enesele vaseaatomilt kaks elektroni, muutudes seejuures negatiivselt kahevalentseks iooniks:

$$\overset{0}{O} + 2e = \overset{-2}{O}. \quad \text{(b)}$$

neutraalne hapnikuaatom — elektronid — negatiivselt kahevalentne hapniku-ioon

Vase oksüdeerumine seisab järelikult kahe elektroni üleminekus vaseaatomilt hapnikuaatomile, mida skemaatiliselt saab kujutada järgmiselt:

$$Cu + O = CuO. \quad \text{(c)}$$

(2e: Cu → O)

2. Vase redutseerumine. Võrrandi (4) vasakul poolel on vask positiivselt kahevalentne, paremal poolel aga on tema valents null. Reaktsiooni (4) käigus liidab vase-ioon Cu^{+2} enesega järelikult kaks elektroni vastavalt võrrandile

$$\overset{+2}{Cu} + 2e = \overset{0}{Cu}.$$

positiivselt kahevalentne vase-ioon — neutraalne vaseaatom

Vesinikuaatomid olid enne reaktsiooni neutraalsed. Reaktsiooni käigus andis kumbki neist ühe elektroni vase-ioonile, kusjuures neutraalsed vesinikuaatomid muutusid positiivselt ühevalentseteks ioonideks:

$$H_2 \rightarrow \overset{0}{2H} - 2e = \overset{+1}{2H}.$$

neutraalsed vesinikuaatomid — positiivselt ühevalentsed vesiniku-ioonid

Reaktsiooni käigus tekkinud positiivse valentsiga vesinikuioonid annavad hapnikuga ühinedes võrrandi (4) järgi vee.

Vase redutseerumise protsess seisab järelikult elektronide üleminekus vesinikuaatomitelt vaseaatomitele:

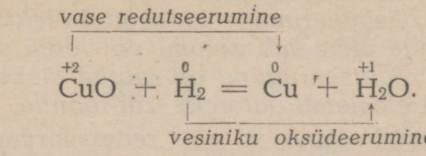
$$H_2 + CuO = Cu + H_2O.$$

(2e: H₂ → CuO)

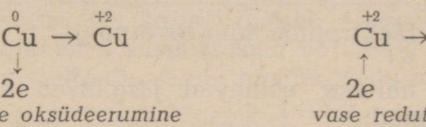
Seejuures vask redutseerub ja vesinik oksüdeerub.

On selge, et oksüdeerumise-redutseerumise protsess seisab elektronide üleminekus oksüdeeruva elemendi aatomilt või ioo-

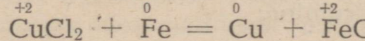
nilt redutseeruva elemendi aatomile või ioonile. Seega on oksüdeerumise-redutseerumise protsess üksainus ühtne elektronprotsess. Viimast võrrandit näiteks saab kujutada järgmiselt:



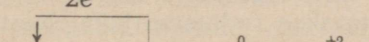
Käesoleval ajal on oksüdeerumise-redutseerumise mõistet laiendatud: oksüdeerumiseks loetakse protsesse, mille puhul elemendi aatom või ioon annab elektrone ära, redutseerumiseks aga protsesse, mille puhul elemendi aatom või ioon liidab enesega elektrone, sõltumatult sellest, kas nendest protsessidest võtavad osa hapnik ja vesinik või mitte. Vase puhul näiteks saab neid protsesse skemaatiliselt kujutada järgmisel viisil:



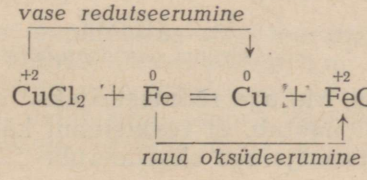
Elemendi märgist eemale suunatud nool näitab leppeliselt, et selle elemendi aatom või ioon annab elektrone ära. Elemendi märgi poole suunatud nool näitab, et element liidab enesega elektrone. Näiteks vase oksüdeerumise-redutseerumise kohta ilma hapniku või vesiniku osavõtuta võib tuua järgmise reaktsiooni:



Võrrandi vasakul poolel esineb vask positiivselt kahevalentse ioonina, paremal poolel aga neutraalse aatomina. Vase-ioon liidab reaktsiooni käigus enesega kaks elektroni, raua-aatom aga kaotab need elektronid. Neutraalne raua-aatom muutub seejuures positiivselt kahevalentseks iooniks:



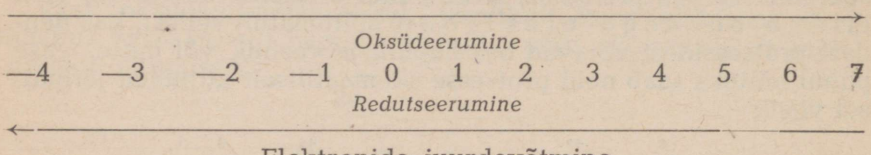
Järelikult vask redutseerub ja raud oksüdeerub, s. t. oksüdeerumise-redutseerumise protsess on ka siin üksainus ühtne elektronprotsess:



Käsitletut kokku võttes võib öelda, et:

1. *Elemendi oksüdeerumisel või redutseerumisel toimub tema valentsi muutumine.*
2. *Elemendi oksüdeerumine on seotud elektronide äraandmisega selle elemendi aatomi või iooni poolt.*
3. *Elemendi redutseerumine on seotud elektronide liitumisega selle elemendi aatomile või ioonile.*

Elementide oksüdeerumisel või redutseerumisel toimuvat valentsi muutumist, mis on seotud elektronide kaotamisega või juurdevõtmisega, saab graafiliselt kujutada järgmiselt:



Väävli puhul näiteks esinevad järgmised oksüdeerumise-redutseerumise astmed:

1. Väävli oksüdeerumine:

$$\overset{-2}{H_2S} \rightarrow \overset{0}{S}; \qquad \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+4}{SO_2}; \qquad \overset{+4}{SO_2} \rightarrow \overset{+6}{SO_3}.$$

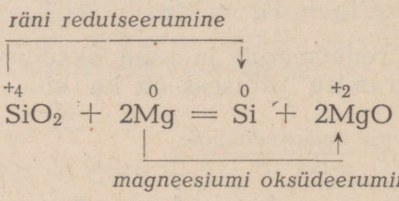
$$\downarrow 2e \qquad \downarrow 4e \qquad \downarrow 2e$$

2. Väävli redutseerumine:

$$\overset{+6}{SO_3} \rightarrow \overset{+4}{SO_2}; \qquad \overset{+4}{SO_2} \rightarrow \overset{0}{S}; \qquad \overset{0}{S} \rightarrow \overset{-2}{H_2S}.$$

$$\uparrow 2e \qquad \uparrow 4e \qquad \uparrow 2e$$

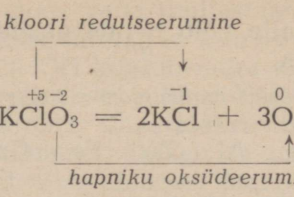
Ainet, mille koostises on elektrone juurde võttev element, nimetatakse oksüdeerijaks, ainet aga, mis sisaldab elektrone kaotavat elementi, nimetatakse redutseerijaks. Näiteks reaktsioonis



on SiO_2 oksüdeerijaks, Mg aga redutseerijaks.

Toodud võrrandist nähtub, et reaktsiooni käigus oksüdeerija ise redutseerub, redutseerija aga oksüdeerub.

Mõnikord sisaldub nii elektrone kaotav kui ka neid juurde võttev element ühes ja samas molekulis, näiteks:



Tüüpilisteks redutseerijateks on vesinik ja süsinik. Vesinik redutseerib kõrgel temperatuuril paljusid metalle ja metalloide, näiteks:

raua redutseerimine $\overset{+3}{Fe_2O_3} + 3H_2 = \overset{0}{2Fe} + 3H_2O$;

arseeni redutseerimine $\overset{+3}{As_2O_3} + 3H_2 = \overset{0}{2As} + 3H_2O$.

Süsiniku redutseeriv toime ilmneb samuti kõrgel temperatuuril. Neis tingimustes süsinik (süsi või koks) redutseerib paljusid metalle ja metalloide nende oksüüdidest, näiteks:

seatina redutseerimine $\overset{+2}{PbO} + C = \overset{0}{Pb} + CO$;

fosfori redutseerimine $\overset{+5}{P_2O_5} + 5C = \overset{0}{2P} + 5CO$.

Oksüdeerumine hapniku toimel on looduses laialdaselt levinud. Oksüdeerumise-redutseerumise protsessid mängivad suurt osa tehnikas. Hapnik oksüdeerib (väheste eranditega) kõiki tuntud elemente, moodustades nendega mitmesuguseid oksüüde. Hapnik on rea tähtsate keemiliste ühendite koostisosaks (happed, soolad jne.).

Tuntakse ka rida teisi oksüdeerijaid ja redutseerijaid, mida käsitletakse edaspidi.

Elektronteooria on keemias üldiselt tunnustatud. Selle teooria teadusse toomise au kuulub vene teadlastele, esmajoones A. M. Berkenheimile ja L. V. Pissarževskile. Berkenheim seletas oma 1910. aastal ilmunud õpikus esimesena oksüdeerumise-redutseerumise protsesse elektronteooria seisukohtadest lähtudes. Pissarževski luges 1913. aastal anorgaanilise keemia kursust enda poolt välja töötatud elektronteooria valgusel. Berkenheim rakendas elektronteooriat kõikides orgaanilise keemia põhiosades.

3. Metallide ja metalloidide oksüdeerumise read. Hapnikuühendi tekkimise kergus oleneb sellest, kui tugevasti elemendi aatomid hoiavad kinni valentselektrone. Hapnik moodustab seejuures negatiivse valentsiga ioone: oksüdeerumisreaktsioonis hapnik liidab enesega oksüdeeritava elemendi elektrone. On

selge, et mida tugevamini oksüdeeritava elemendi aatomid hoiavad kinni oma elektrone, seda raskemini toimub oksüdeerumisreaktsioon.

Tähtsamaid metalle võib nende oksüüdide tekkimise kerguse järgi järjestada ritta:

Valentselektronide sideme tugevus suureneb →

K Na Ca Mg Al Zn Fe Cu Hg Ag Au Pt

→ *Elemendi oksüdeeritavus väheneb*

Kaalium ja naatrium oksüdeeruvad kergesti õhus harilikul temperatuuril. Alumiinium, tsink ja raud võivad hapnikus põleda. Vask ja elavhõbe oksüdeeruvad ainult kõrgel temperatuuril. Hõbe, plaatina ja kuld ei ühine hapnikuga otseselt mingil temperatuuril.

Ka metalloide võib reastada oksüüdide tekkimise kerguse järgi:

P S C Si N J Br Cl

Fosfor süttib temperatuuril umbes 50° C, süsi temperatuuril umbes 350° C. Süsinik ja räni võivad õhus põleda. Lämmastik hakkab hapnikuga ühinema temperatuuril umbes 2000° C. Elemendid J, Br ja Cl hapnikuga otseselt ei ühine.

§ 4. Aluste klass. Aluseid võib vaadelda kui aluseliste oksüüdide veega ühinemise saadusi, näiteks:

$$\underset{\text{aluseline oksüüd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{alus}}{Ca(OH)_2}.$$

Aluseid nimetatakse vastavate metallide hüdroksüüdideks, näiteks:

$$\underset{\text{kaltsiumoksüüd}}{CaO} + H_2O = \underset{\substack{\text{kaltsium-}\\\text{hüdroksüüd}}}{Ca(OH)_2};$$

$$\underset{\text{raud(II)oksüüd}}{FeO} + H_2O = \underset{\text{raud(II)hüdroksüüd*}}{Fe(OH)_2};$$

$$\underset{\text{raud(III)oksüüd}}{Fe_2O_3} + 3H_2O = \underset{\text{raud(III)hüdroksüüd*}}{2Fe(OH)_3}.$$

Kõik alused sisaldavad võrdsel arvul vesiniku- ja hapnikuaatomeid rühma OH kujul, nagu nähtub toodud aluste valemitest. Rühma OH võib vaadelda kui vee jääki, s. t. kui aatomite rühma, mis jääb järele, kui võtta veelt ära üks vesinikuaatom:

$$\underbrace{H + -O- + H}_{\text{vee molekul}} \text{ ehk } H + -OH;$$

$$\underbrace{-O- + H}_{\text{vee jääk}} \text{ ehk } \underbrace{-OH}_{\text{hüdroksüül}} \text{ ehk } \overset{-1}{\overline{OH}}$$

* Praktiliselt pole võimalik $Fe(OH)_2$ ja $Fe(OH)_3$ niisugusel teel saada (vt. käesoleva paragrahvi lõppu). Siin on antud ainult aluseliste oksüüdide ja nende hüdroksüüdide vahelise seose skeem.

Hapnik on negatiivselt kahevalentne, vesinik positiivselt ühevalentne. Rühm OH on summas negatiivselt ühevalentne: (—2) + (+1) = —1. Omades vaba (küllastamata) valentsi, ei saa rühm OH iseseisvalt eksisteerida: ta kuulub alati mingi liitaine molekuli koostisse (rühm OH kuulub mitte ainult aluste, vaid ka rea teiste ainete, nagu piirituse, suhkru, glütseriini jne. molekulide koostisse).* Rühma OH nimetatakse hüdroksüüliks. Negatiivse valentsiga rühmana ühineb ta metallide positiivsete ioonidega, andes aluseid. Ühevalentsed metallid (Na, K) annavad järgmise koostisega hüdroksüüde (aluseid):

$$\underbrace{Na + —O— + H \text{ ehk } Na + —OH \text{ ehk } NaOH}_{\text{naatriumhüdroksüüd}},$$

$$\underbrace{K + —OH \text{ ehk } KOH}_{\text{kaaliumhüdroksüüd}}.$$

Kahevalentsed metallid (Mg, Ca, Ba) annavad järgmise koostisega hüdroksüüde:

$$Mg \begin{matrix} + & — OH \\ + & — OH \end{matrix} \text{ ehk } Mg(OH)_2,$$

magneesiumhüdroksüüd

$$Ca \begin{matrix} + & — OH \\ + & — OH \end{matrix} \text{ ehk } Ca(OH)_2,$$

kaltsiumhüdroksüüd

$$Ba \begin{matrix} + & — OH \\ + & — OH \end{matrix} \text{ ehk } Ba(OH)_2.$$

baariumhüdroksüüd

Kolmevalentsed metallid, näiteks alumiinium, annavad järgmise koostisega hüdroksüüde:

$$Al \begin{matrix} + & — OH \\ + & — OH \\ + & — OH \end{matrix} \text{ ehk } Al(OH)_3.$$

alumiiniumhüdroksüüd

Käsitletut kokku võttes võib öelda:

1. Alused on metallide ioonide ühendid hüdroksüülrühmadega.

2. Hüdroksüülrühmade arv aluse molekulis oleneb metalli valentsist.

---

* Aatomite rühmi, millel on vaba (küllastamata) valents ja mis ei saa iseseisvalt eksisteerida, nimetatakse keemias radikaalideks.

Aluste koostist saab kujutada järgmise üldise valemiga:

$$\overset{+n}{M(OH)_n},$$

kus M on metall ja *n* tema valents.

Kui metall on muutuva valentsiga, siis paigutatakse metalli nimetuse järele sulgudesse valentsi tähistav rooma number. Näiteks:

$\overset{+1}{CuOH}$	$\overset{+2}{Cu(OH)_2}$
vask(I)hüdroksüüd	vask(II)hüdroksüüd
$\overset{+2}{Fe(OH)_2}$	$\overset{+3}{Fe(OH)_3}$
raud(II)hüdroksüüd	raud(III)hüdroksüüd

Alused jaotatakse vastavalt nende lahustuvusele vees kahte rühma:

1. Vees lahustuvate aluste ehk leeliste rühm. Sellesse rühma kuuluvad NaOH — naatriumhüdroksüüd (sööbenaatrium, seebikivi), KOH — kaaliumhüdroksüüd, $Ca(OH)_2$ — kaltsiumhüdroksüüd (kustutatud lubi), $Ba(OH)_2$ — baariumhüdroksüüd.

2. Vees lahustumatute aluste rühm. Sellesse rühma kuulub enamik aluseid: $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ jne.

Lahustuvate aluste rühma ehk leeliste rühma võib jaotada veel kahte alarühma:

1. Vees hästi lahustuvad alused: NaOH ja KOH.

2. Vees vähem lahustuvad alused: kustutatud lubi $Ca(OH)_2$, baariumhüdroksüüd $Ba(OH)_2$.

Eri rühma moodustavad nn. amfoteersed hüdroksüüdid, millel on samaaegselt hapete ja aluste omadused. Siia kuuluvad niisugused ühendid, nagu $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ jt.

Niisuguste ühendite valemeid on võimalik kirjutada nii aluse tüübi kui ka happe tüübi järgi, näiteks:

$Al(OH)_3$ — alumiiniumhüdroksüüd (alus);
H_3AlO_3 — alumiiniumhape.

Amfoteersed hüdroksüüdid reageerivad hapetega nagu alused (vt. näide I) ja alustega nagu happed (näide II):

$$\text{I. } \underset{\text{alus}}{Al(OH)_3} + 3HCl = \underset{\text{sool}}{AlCl_3} + 3H_2O;$$

$$\text{II. } \underset{\text{hape}}{H_3AlO_3} + 3NaOH = \underset{\substack{\text{sool (naat-}\\\text{riumaluminaat)}}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O.$$

Amfoteersete hüdroksüüdide lahustuvat osa võib kujutleda tasakaalus oleva süsteemina, näiteks alumiiniumhüdroksüüdi puhul:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows H_3AlO_3. \qquad (1)$$

Hapus keskkonnas nihkub tasakaal (1) vasakule, leeliseses keskkonnas aga paremale. Seega ei saa keemiliste ühendite omadusi vaadelda eraldatuna nende ühendite eksisteerimise tingimustest, sellest keskkonnast, milles need ühendid asuvad ja milles toimuvad keemilised protsessid. Need tingimused avaldavad suurt mõju ainete omadustele ja toimuvate protsesside iseloomule.

Leelistel on rida ühiseid omadusi, mis on kõige tugevamini väljendatud hästi lahustuvate leeliste — naatriumhüdroksüüdi NaOH ja kaaliumhüdroksüüdi KOH — juures. Kõige iseloomulikumad on leeliste järgmised omadused:

1. Leelised muudavad eriliste värvainete, nn. indikaatorite värvust (vt. käesoleva peatüki § 6): punane lakmus värvub leeliste mõjul siniseks, värvusetu fenoolftaleiin vabarnapunaseks, metüüloranž kollaseks.

2. Leelised lõhustavad rasvu; seejuures tekib seep.

3. Leelised söövitavad paberit, riiet, puitu, nahka ja teisi materjale.

4. Leelised on käega katsudes libedad.

Vähem lahustuvatel alustel — kustutatud lubjal $Ca(OH)_2$ ja baariumhüdroksüüdil $Ba(OH)_2$ — on samad omadused, kuid nõrgemas astmes.

Aluseid võib saada mitmel viisil, esmajoones aga järgmiselt.

1. Mõnede metallide toimel veesse, näiteks:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2;$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

2. Vee toimel mõnede metallide oksüüdidesse:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH;$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

3. Leeliste lahuste toimel vastavate metallide soolade lahustesse:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl;$$
$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4.$$

1. ja 2. viisil on võimalik saada ainult NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ ja $Ba(OH)_2$. Lahustumatuid aluseid saadakse 3. viisil.

§ 5. Hapete klass. Vee ja hapete anhüdriidide omavahelisel reageerimisel tekivad happed, näiteks:

$$\underset{\text{väävelhappe anhüdriid}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{väävelhape}}{H_2SO_4}.$$

Kui metalloid moodustab kaks anhüdriidi, siis rohkem hapnikku sisaldavast anhüdriidist saadavat hapet nimetatakse

selle elemendi happeks, vähem hapnikku sisaldavast anhüdriidist saadava happe puhul aga lisatakse elemendi eestikeelse nimetuse lõppu kas -us või -is, näiteks:

$\overset{+3}{N_2O_3} + H_2O = \overset{+3}{2HNO_2}$

dilämmastik-trioksüüd — lämmastikushape

$\overset{+5}{N_2O_5} + H_2O = \overset{+5}{2HNO_3}$

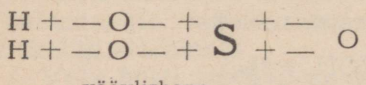
dilämmastik-pentoksüüd — lämmastikhape

ja edasi:

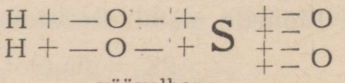
$\overset{+4}{H_2SO_3}$ väävlishape — $\overset{+3}{H_3AsO_3}$ arseenishape

$\overset{+6}{H_2SO_4}$ väävelhape — $\overset{+5}{H_3AsO_4}$ arseenhape

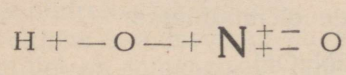
Happetekitaja (metalloidi, mille järgi nimetatakse hapet) valentsi erinevus hapetes selgub nende hapete struktuurvalemitest. Happetekitaja positiivset valentsi näitab tema märgi ümber asetatud plusside arv*:



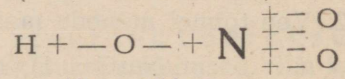
väävlishape (väävel on 4-valentne)



väävelhape (väävel on 6-valentne)



lämmastikushape (lämmastik on 3-valentne)



lämmastikhape (lämmastik on 5-valentne)

Happetekitaja valentsi saab ka arvutada, lähtudes sellest, et: 1) happe molekuli (samuti nagu mistahes iseseisvalt eksisteeriva aine molekuli) summaarne valents on null, 2) vesiniku valents on +1 ja hapniku valents —2.

Toome mõned arvutusnäited (happetekitaja valents on tähistatud tähega x):

$\overset{+1\ x\ -2}{HNO_3} \;||\; +1 + x + (-2 \cdot 3) = 0;\ x = +5;$

$\overset{+1\ x\ -2}{H_3PO_4} \;||\; + (+1 \cdot 3) + x + (-2 \cdot 4) = 0;\ x = +5;$

$\overset{+1\ x\ -2}{HClO_4} \;||\; +1 + x + (-2 \cdot 4) = 0;\ x = +7.$

* Hapnikku sisaldavate hapete struktuurvalemite kirjutamisel tuleb silmas pidada, et happe vesinik on nendes happetekitajaga seotud mitte otseselt, vaid hapniku kaudu.

Rea hapete uurimine näitas, et nad kõik sisaldavad vesinikku. See fakt aga, et aine koostisse kuulub vesinik, ei ütle veel, et see aine peab tingimata olema hape: on teada rida aineid, mis sisaldavad vesinikku, kuid ei kuulu hapete klassi, nagu näiteks ammoniaak NH_3, soogaas ehk metaan CH_4 jt. Happe vesinikul on rida eriomadusi, muuseas ka see, et teda saab asendada metalliga; seejuures tekib uus ainete klass — soolad, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} + Zn = \underset{\text{sool}}{ZnSO_4} + H_2.$$

Happe vesiniku olemasolust happe molekulis on tingitud hapete iseloomulikud omadused, nimelt:

1. Kõik happed on lahjendatud lahustes hapu maitsega.*
2. Kõik happed muudavad sinise lakmuse punaseks.
3. Kõik happed sisaldavad vesinikku, mida saab asendada metalliga.

Vesinikuaatomite arv, mida sisaldab happe molekul ja mida on võimalik asendada metalliga, määrab ära happe aluselisuse. Nii näiteks on

lämmastikhape HNO_3 — ühealuseline hape,
väävelhape H_2SO_4 — kahealuseline hape,
fosforhape H_3PO_4 — kolmealuseline hape.

Varem arvati, et hapnik on happe tingimata vajalik koostisosa (sellest on tuletatud ka tema nimetus). Praegu aga tuntakse rida happeid, mis hapnikku ei sisalda, näiteks: HCl — kloorvesinikhape (soolhape), HF — fluorvesinikhape, H_2S — väävelvesinikhape jt.

Seoses sellega võib happed jaotada kahte rühma: 1) hapnikku mitte sisaldavad happed ja 2) hapnikku sisaldavad happed. Tähtsamate hapete valemid on rühmade kaupa toodud tabelina käesoleva peatüki paragrahvis 11.

Igale hapnikku sisaldavale happele vastab oma anhüdriid, näiteks:

Hape		Anhüdriid	
$\overset{+4}{H_2CO_3}$	— süsihape	$\overset{+4}{CO_2}$	— süsihappe anhüdriid
$\overset{+7}{HClO_4}$	— perkloorhape	$\overset{+7}{Cl_2O_7}$	— perkloorhappe anhüdriid
$\overset{+3}{HNO_2}$	— lämmastikushape	$\overset{+3}{N_2O_3}$	— lämmastikushappe anhüdriid
$\overset{+5}{HNO_3}$	— lämmastikhape	$\overset{+5}{N_2O_5}$	— lämmastikhappe anhüdriid

Nagu nähtub, on happetekitaja valents happes ja vastavas anhüdriidis ühesugune. Anhüdriidi valemi saab tuletada vastava happe valemist vee elementide kõrvaldamise teel, näiteks:

---

* Sellest on tuletatud klassi nimetus.

$$\underset{\text{ränihape}}{H_2SiO_3} - H_2O = \underset{\text{ränihappe anhüdriid}}{SiO_2},$$

$$\underset{\text{arseenishape}}{2H_3AsO_3} - 3H_2O = \underset{\text{arseenishappe anhüdriid}}{As_2O_3},$$

$$\underset{\text{arseenhape}}{2H_3AsO_4} - 3H_2O = \underset{\text{arseenhappe anhüdriid}}{As_2O_5}.$$

Hapnikku mitte sisaldavatel hapetel ei ole anhüdriide.

Mitmesuguste hapete saamisviise vaatleme edaspidi, vastavate elementide — happetekitajate — käsitlemisel. Märgime siin ainult, et mitte alati ei ole võimalik hapet saada vee ja anhüdriidi otsese reaktsiooni tulemusena. Ränihappe anhüdriid näiteks ei reageeri otseselt üldse veega. Reaktsiooni

$$\underset{\substack{\text{ränihappe}\\ \text{anhüdriid}}}{SiO_2} + H_2O = \underset{\text{ränihape}}{H_2SiO_3}$$

ei ole võimalik praktiliselt teostada; ränihapet saadakse ränihappe anhüdriidist teisiti (vt. XVIII peatükk, § 2).

§ 6. Indikaatorid. Keskkonna reaktsiooni määratakse indikaatoritе* abil. Indikaatorid on erilised värvained, mis olenevalt keskkonnast muudavad oma värvust. Tuntumad indikaatorid omandavad vastavalt keskkonna reaktsioonile järgmised värvused:

Indikaator	Indikaatori värvus	
	happelises keskkonnas	leeliseses keskkonnas
Lakmus	punane	sinine
Fenoolftaleiin	värvuseta	vabarnapunane
Metüüloranž	roosa	kollane

Neutraalses keskkonnas indikaatori värvus ei muutu.

Lakmus on taimse päritoluga, sinakasvioletse värvusega aine (teda toodetakse eriliiki samblikest käärida laskmise ja pärastise spetsiaalse töötlemise teel). Indikaatorina kasutamiseks lahustatakse lakmus vees. Väga sageli kasutatakse lakmuspaberit. Sinise lakmuspaberi valmistamiseks immutatakse filterpaber (või üldse liimita paber) kontsentreeritud lakmuselahusega, kuivatatakse ja lõigatakse ribadeks. Punase lakmuspaberi valmistamiseks kasutatakse lakmuselahust, millele on lisatud mõni tilk hapet.

Lakmuse värvaine azolitmiini valem on $C_7H_7NO_4$. Käesoleval ajal kasutatakse azolitmiini ka puhtal kujul ja temast valmistatakse azolitmiinpaberit.

Lakmust asendatakse mõnikord sünteetilise preparaadi lakmoiidiga ($C_{12}H_9O_3N$), mis samuti nagu lakmus muudab happelise ja leelisese keskkonna toimel oma värvust.

* Ladinakeelsest sõnast *indico* — näitan.

Fenoolftaleiin $C_{20}H_{14}O_4$ on peen valge pulber. Laboratooriumides kasutatakse fenoolftaleiini nõrka (1—2%) piirituslahust (fenoolftaleiin ei lahustu vees). Mõnikord valmistatakse fenoolftaleiinpaberit. Et fenoolftaleiini värvus muutub ainult leeliste toimel, siis kasutatakse teda leeliseste keskkondade kindlaksmääramiseks.

Metüüloranž $NaC_{14}H_{14}N_3SO_3$ on oranžpunase värvusega pulber. Laboratooriumides kasutatakse metüüloranži nõrka (0,1%) vesilahust. Peale loetletute on olemas veel rida teisi indikaatoreid.

Indikaatori värvuse muutumine on tingitud sellest, et hape või leelis reageerib indikaatoriga, kusjuures tekivad teatava iseloomuliku värvusega osakesed (molekulid või ioonid).

Erinevad indikaatorid ei ole ühesuguselt tundlikud. Mõned neist muudavad värvust üliväikeste happe- või leelisekoguste* toimel. Teiste värvuse muutmiseks on vaja suhteliselt suuremal hulgal hapet või leelist.

§ 7. Soolade klass. Ained, mis tekivad happe vesiniku otsesel või kaudsel asendumisel metallide ioonidega, moodustavad soolade klassi.

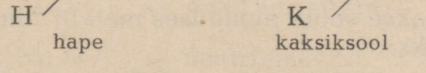
Soolad on laialdane ja tähtis anorgaaniliste ühendite klass. Paljud väetisained ja taimekaitsevahendid on soolad. Paljusid soolasid kasutatakse arstiteaduses, loomade ravimisel ja mitmesugustes tööstusharudes.

Soolade füüsikalised omadused on mitmekesised. On vees kergesti ja raskesti lahustuvaid ning ka praktiliselt vees lahustumatuid soolasid. Ühed soolad moodustavad kristallhüdraate, teised mitte. On olemas värvilisi soolasid: vase soolad näiteks on sinised, nikli soolad rohelised ja koobalti soolad roosad. Tüüpiliste soolade näidetena võib tuua keedusoola NaCl, salpeetrit $NaNO_3$ jne. Kõik soolad on tahked ained ja kristalliseeruvad. Soolade vesilahused juhivad hästi elektrit. Soolad võib jaotada kolme rühma: 1) kesksed, 2) hapud ja 3) aluselised soolad.

1. Kesksete ehk normaalsete soolade rühm sisaldab ühendeid, mis tekivad happe vesiniku täielikul asendumisel mingisuguse metalliga, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\substack{\text{keskne ehk}\\ \text{normaalne}\\ \text{sool}}}{Na_2SO_4}.$$

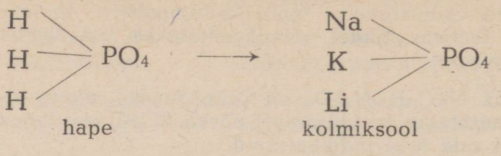
Mitmealuselises happes võib vesinik asenduda kahe erineva metalliga. Niisugusel juhul tekib kaksiksool, näiteks:



hape — kaksiksool

* Fenoolftaleiini värvus näiteks muutub 0,00005 g NaOH sisaldumisel 1 liitris vees.

On olemas ka kolmiksoolasid, näiteks:

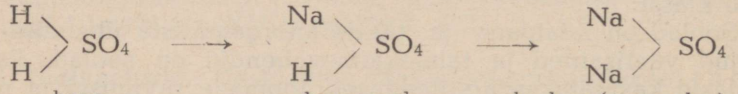


hape — kolmiksool

2. Hapude soolade rühm sisaldab soolasid, mis tekivad happe vesiniku mittetäielikul asendumisel metalliga, näiteks:

$$\underset{\text{hape}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{hapu sool}}{NaHSO_4}.$$

Tugevate hapete hapud soolad on happeliste omadustega: nad on hapu maitsega, värvivad sinise lakmuse punaseks jne., kuid need omadused avalduvad palju nõrgemalt kui vastavatel hapetel. Hapudes soolades sisalduvat happe vesinikku saab nagu hapeteski asendada metalliga, näiteks:



hape — hapu sool — keskne (normaalne) sool

Hapusid soolasid nimetatakse ka hüdrosooladeks*.

Hapude soolade kohta tuleb märkida järgmist.

a) Ühealuselised happed (näiteks HCl, HCN, HBr, HNO_3 jt.) ei anna hapusid soolasid.

b) Kahealuselised happed (näiteks H_2SO_4, H_2CO_3 jt.) annavad ühe hapude soolade tüübi, kusjuures nende soolade molekulide koostisse kuulub üks happe molekulis olnud vesinikuaatom (teine vesinikuaatom on asendatud metalliga), näiteks:

Hape	Hapu sool
H_2CO_3	$NaHCO_3$
H_2SO_4	$NaHSO_4$
H_2SO_3	$NaHSO_3$

Teisetüübilisi hapusid soolasid need happed ei anna.

c) Kolmealuselised happed (näiteks H_3PO_4, H_3AsO_4 jt.) võivad anda kahte tüüpi hapusid soolasid. Kui happe molekulis on metalliga asendunud üks vesinikuaatom (kaks vesinikuaatomit aga kuuluvad soola koostisse), siis asetatakse soolade nimetuses metalli nimetuse järele sõna „divesinik". Kui metalliga on asendunud kaks vesinikuaatomit ja üks vesinikuaatom kuulub soola koostisse, siis asetatakse soola nimetuses metalli nimetuse järele sõna „vesinik", näiteks:

---

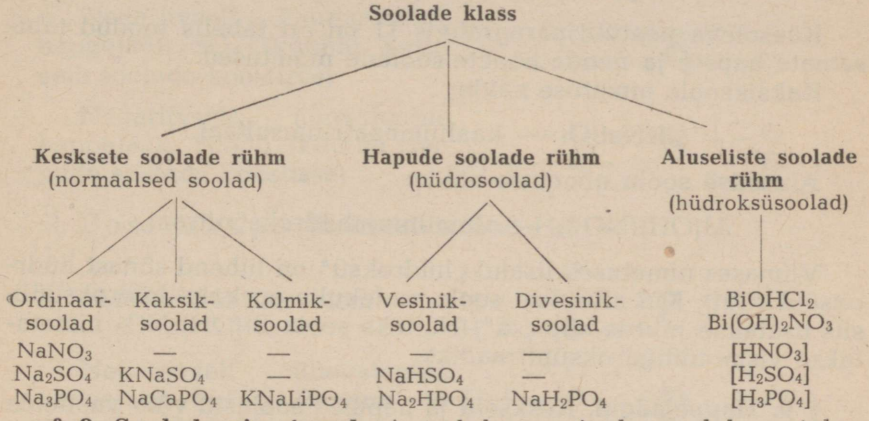
* Ladinakeelsest sõnast *hydrogenium* — vesinik.

H_3PO_4	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4
fosforhape	naatriumdivesinikfosfaat	naatriumvesinikfosfaat
H_3AsO_4	NaH_2AsO_4	Na_2HAsO_4
arseenhape	naatriumdivesinikarsenaat	naatriumvesinikarsenaat

3. Aluseliste soolade rühm sisaldab soolasid, mida võib vaadelda kui aineid, mis on tekkinud aluse hüdroksüülrühmade mittetäielikul asendumisel happejääkidega, näiteks:

$Bi(OH)_3$	$Bi(OH)_2NO_3$ ja $BiOH(NO_3)_2$	$Bi(NO_3)_3$
alus	aluselised soolad	keskne (normaalne) sool

Käesolevas paragrahvis käsitletut võib kujutada järgmise skeemiga (paremal on kandilistes sulgudes antud vastavate hapete valemid; kriips märgib, et antud hape ei anna antud tüüpi soola):



§ 8. Soolade nimetused. Antud happe igale soolale antakse nimetus, mis on tuletatud happetekitaja ladinakeelsest nimetusest järgmiste lõppude kaasabil:

„iid" — hapnikku mitte sisaldavate hapete puhul;

„it" — hapnikku sisaldavate hapete puhul, kui happetekitaja on madalama valentsiga;

„aat" — hapnikku sisaldavate hapete puhul, kui happetekitaja on kõrgema valentsiga.

Väävli ladinakeelne nimetus näiteks on *Sulfur*. Väävelvesinikhappe $\overset{-2}{H_2S}$ soolasid nimetatakse sulfiidideks, väävlishappe $\overset{+4}{H_2SO_3}$ soolasid sulfititeks ja väävelhappe $\overset{+6}{H_2SO_4}$ soolasid sulfaatideks. Näiteks:

$\overset{-2}{Na_2S}$ — naatriumsulfiid,

$\overset{+4}{Na_2SO_3}$ — naatriumsulfit,

$\overset{+6}{Na_2SO_4}$ — naatriumsulfaat.

Hapude soolade nimetustes kasutatakse lisandit „vesinik" või „divesinik" (vastavalt sellele, mitu happe vesiniku aatomit kuulub soola molekuli koostisse). Näiteks fosforhappe soolade puhul oleks:

Na_2HPO_4 — naatriumvesinikfosfaat,
NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat,

$Ca\begin{cases} H_2PO_4 \\ H_2PO_4 \end{cases}$ ehk $Ca(H_2PO_4)_2$ — kaltsiumdivesinikfosfaat.

Kahealuseliste hapete hapude soolade nimetuses kasutatakse meelsamini lühemat silpi „bi", näiteks:

$NaHSO_4$ — naatriumbisulfaat,
$Mg(HCO_3)_2$ — magneesiumbikarbonaat.

Käesoleva peatüki paragrahvis 11 on eri tabelis toodud tähtsamate hapete ja nende hapete soolade nimetused.

Kaksiksoola nimetuse näide:

$KNaSO_4$ — kaaliumnaatriumsulfaat.

Aluselise soola nimetuse näide:

$Al(OH)(NO_3)_2$ — alumiiniumhüdroksünitraat.

Viimases nimetuses lisand „hüdroksü" on lühend sõnast hüdroksüül (OH). Kui aluselise soola molekulis on kaks hüdroksüüli, siis lisatakse juurde silp „di". Näiteks soola $Bi(OH)_2NO_3$ nimetatakse vismutdihüdroksünitraadiks.

§ 9. Happejäägid. Keskseid ja hapusid soolasid võib vaadelda kui metallide ühendeid vastavate happejääkidega. Soolad K_2SO_4, $CaSO_4$ ja $Al_2(SO_4)_3$ näiteks sisaldavad peale metallide ioonide veel väävelhappe jääki SO_4; soolad $KHSO_4$, $NaHSO_4$ ja $Ba(HSO_4)_2$ sisaldavad happejääki HSO_4 (selles happejäägis sisaldub happe vesinik, mis on osaliselt happe koostisest soola koostisse üle läinud). Järelikult võib väävelhappe soolades olla kahte liiki happejääke:

H_2SO_4	HSO_4	SO_4
väävelhape	väävelhappe jäägid	

HSO_4 vastab hapudele sooladele (näiteks $KHSO_4$) ja SO_4 kesksetele sooladele (näiteks K_2SO_4). Kolmealuselise fosforhappe H_3PO_4 soolades võib olla kolme liiki happejääke, ja nimelt:

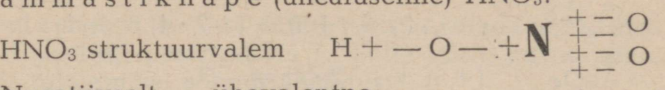
H_3PO_4	H_2PO_4	HPO_4	PO_4
fosforhape	fosforhappe jäägid		

H_2PO_4 kuulub divesiniksoolade koostisse (näiteks NaH_2PO_4), HPO_4 vesiniksoolade koostisse (näiteks Na_2HPO_4) ja PO_4 kesksete soolade koostisse (näiteks Na_3PO_4).

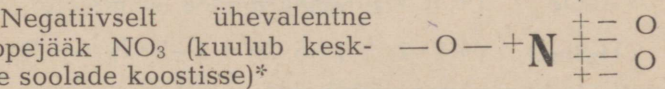
Happejäägid ei saa iseseisvalt eksisteerida; neil oleks vaba (küllastamata) valents, nagu selgub hapete ja nende jääkide struktuurvalemite kõrvutamisel järgmistes tüüpilistes näidetes.

1. L ä m m a s t i k h a p e (ühealuseline) HNO_3:

HNO_3 struktuurvalem

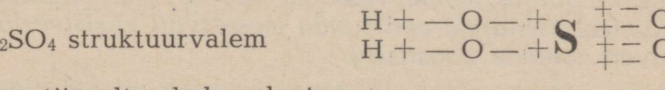


Negatiivselt ühevalentne happejääk NO_3 (kuulub keskssete soolade koostisse)*

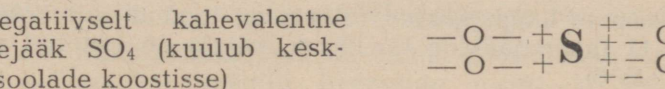


2. V ä ä v e l h a p e (kahealuseline) H_2SO_4:

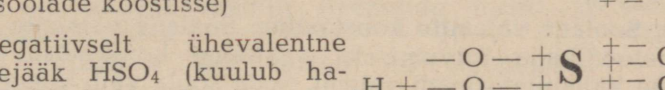
H_2SO_4 struktuurvalem



Negatiivselt kahevalentne happejääk SO_4 (kuulub keskssete soolade koostisse)

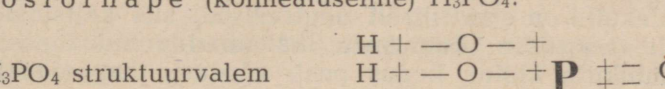


Negatiivselt ühevalentne happejääk HSO_4 (kuulub hapude soolade koostisse)

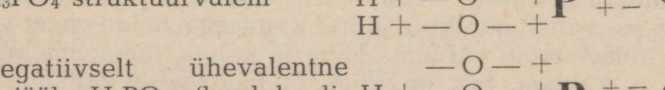


3. F o s f o r h a p e (kolmealuseline) H_3PO_4:

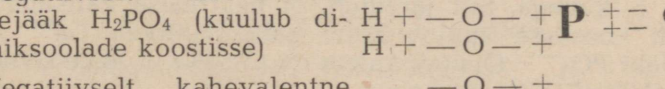
H_3PO_4 struktuurvalem



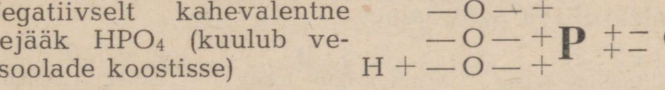
Negatiivselt ühevalentne happejääk H_2PO_4 (kuulub divesiniksoolade koostisse)



Negatiivselt kahevalentne happejääk HPO_4 (kuulub vesiniksoolade koostisse)



Negatiivselt kolmevalentne happejääk PO_4 (kuulub keskssete soolade koostisse)



Toodud struktuurvalemite alusel saab tuletada reegli:

happejäägi negatiivne valents on arvuliselt võrdne nende vesinikuaatomite arvuga, mis soola tekkimisel asenduvad metalliga.

Happejäägi valents võrdub teda moodustavate ioonide valentside summaga. Arvutusnäide (happejääkide valemites on ülal märgitud neid moodustavate elementide valentsid):

---

* Ühevalentse happena lämmastikhape ei anna hapusid soolasid.

$\overset{+5\ -2}{NO_3}$ $(+5) + (-2 \cdot 3) = -1$;

$\overset{+1\ +6\ -2}{HSO_4}$ $(+1) + (+6) + (-2 \cdot 4) = -1$;

$\overset{+1\ +5\ -2}{H_2PO_4}$ $(+1 \cdot 2) + (+5) + (-2 \cdot 4) = -1$;

$\overset{+5\ -2}{AsO_4}$ $(+5) + (-2 \cdot 4) = -3$;

$\overset{+1\ +5\ -2}{H_2Sb_2O_7}$ $(+1 \cdot 2) + (+5 \cdot 2) + (-2 \cdot 7) = -2$.

Käsitletut kokku võttes võib öelda:

happejäägid on negatiivse valentsiga aatomirühmad, mis jäävad järele happe vesiniku osalisel või täielikul asendumisel metalliga ega suuda iseseisvalt eksisteerida (kuuluvad soolade koostisse).

Tähtsamate happejääkide valents on toodud eritabelis paragrahvis 11 (happejääkide täielikum loetelu on esitatud raamatu lõpus, lisas 6).

§ 10. Soolade valemite koostamine. Soolade valemite koostamise metoodikaga tutvumiseks vaatleme konkreetset näidet: kirjutame kaltsiumfosfaadi valemi. Seda soola võib vaadelda kui positiivselt kahevalentsete kaltsiumi-ioonide (Ca^{++}) ühendit negatiivselt kolmevalentsete fosforhappe jääkidega (PO_4^{---}). Et soolade molekulid on elektriliselt neutraalsed, siis kaltsiumfosfaadi molekuli koostisse kuuluvate kaltsiumi-ioonide positiivsete valentsiühikute üldine kogus peab võrduma happejääkide PO_4 negatiivsete valentsiühikute üldise kogusega. Selge on, et valentsiühikute üldarv peab võrduma kahe ja kolme väikseima ühiskordsega, s. o. kuuega. Siit järeldub, et neutraalse kaltsiumfosfaadi molekuli koostisse kuulub kolm kaltsiumi-iooni Ca^{++} ja kaks happejääki PO_4^{---}. Otsitav valem on $Ca_3(PO_4)_2$. Selle soola molekul on elektriliselt neutraalne:

$$\underset{\text{metalli ioonide laeng}}{(+2 \cdot 3)} + \underset{\text{happejääkide laeng}}{(-3 \cdot 2)} = \underset{\text{molekuli summaarne laeng}}{0}.$$

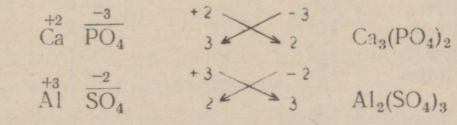
Selle alusel saame tuletada soolade valemite koostamiseks järgmise reegli:

Reegel	Näide
Soola valemi kirjutamiseks tuleb:	Kirjutada kaltsiumfosfaadi valem:
1. kirjutada metalli keemiline märk ja selle kõrvale happejäägi valem	Ca PO_4
*2. märkida ära metalli ja happejäägi valentsid**	$\overset{+2}{Ca}\ \overset{-3}{PO_4}$
3. nende väikseima ühiskordse järgi panna indeksid	$Ca_3(PO_4)_2$

* Happejäägi valents tuleb kirjutada joone peale, et mitte unustada, et valents on maksev kogu happejäägi kohta tervikuna, mitte aga tema koostisse kuuluvate üksikute aatomite kohta.

Toodud reegli kasutamisel ei ole vajadust valemit kolm korda ümber kirjutada: jätkub tema ühekordsest kirjutamisest, kusjuures talle antakse järk-järgult vajalik kuju. Kui soola molekuli koostisse kuulub ainult üks happejääk, siis teda sulgudesse ei asetata.

Antud reegli 3. punkti puhul võib kasutada võtet, mis on toodud VIII peatüki paragrahvis 7. Selle võtte kasutamine soolade valemite tuletamisel selgub näidetest:



Vesiniksoolade valemid koostatakse samade reeglite järgi.

Näide. Kaltsiumbikarbonaadi valem koostatakse järgmiselt:

1) kirjutatakse metalli keemiline märk ja happejäägi valem . . . . . Ca HCO_3

2) märgitakse ära metalli ja happejäägi valentsid . . . . . $\overset{+2}{Ca}\ \overset{-1}{HCO_3}$

3) väikseima ühiskordse järgi kirjutatakse indeksid . . . . . $Ca(HCO_3)_2$

§ 11. Soolade tekkimise tähtsamad viisid. Tähtsamad soolade tekkimise reaktsioonid on:

1. Happe vesiniku asendumine metalliga. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

hape + metall = sool + vesinik.

Näide: tsingi reaktsioon väävelhappega

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Analoogiliselt võivad hapetega reageerida ja soolasid moodustada ka paljud teised metallid, nagu raud, magneesium, kaltsium, mitte aga kõik metallid (vt. peatükk XX, § 6).

2. Happe toime aluselisele oksüüdile. Skemaatiliselt väljendub see järgmiselt:

hape + oksüüd = sool + vesi.

Selle reaktsiooni puhul moodustab oksüüdi hapnik happe vesinikuga vee, näiteks:

$$2HNO_3 + CaO = Ca(NO_3)_2 + H_2O.$$

3. Aluste reageerimine hapetega. Skemaatiliselt:

hape + alus = sool + vesi.

Näide:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Tähtsamad happed ja nende soolade nimetused*

Jrk. nr.	Happed		Happejäägid		Soolade nimetused
	Nimetus	Valem	Valem	Valents	
	I. Hapnikku mitte sisaldavad happed				
1.	Kloorvesinikhape (soolhape)	HCl	Cl	—1	Kloriid
2.	Fluorvesinikhape	HF	F	—1	Fluoriid
3.	Broomvesinikhape	HBr	Br	—1	Bromiid
4.	Joodvesinikhape	HJ	J	—1	Jodiid
5.	Väävelvesinikhape	H_2S	S	—2	Sulfiid
			HS	—1	Vesiniksulfiid
6.	Tsüaanvesinikhape (sinihape)	HCN	CN	—1	Tsüaniid
	II. Hapnikku sisaldavad happed				
1.	Lämmastikhape	HNO_3	NO_3	—1	Nitraat
2.	Lämmastikushape	HNO_2	NO_2	—1	Nitrit
3.	Fosforhape (orto)	H_3PO_4	H_2PO_4	—1	Divesinikfosfaat
			HPO_4	—2	Vesinikfosfaat
			PO_4	—3	Fosfaat
4.	Metafosforhape	HPO_3	PO_3	—1	Metafosfaat
5.	Pürofosforhape	$H_4P_2O_7$	P_2O_7	—4	Pürofosfaat
6.	Arseenhape (orto)	H_3AsO_4	H_2AsO_4	—1	Divesinikarsenaat
			$HAsO_4$	—2	Vesinikarsenaat
			AsO_4	—3	Arsenaat
7.	Arseenishape (orto)	H_3AsO_3	H_2AsO_3	—1	Divesinikarsenit
			$HAsO_3$	—2	Vesinikarsenit
			AsO_3	—3	Arsenit
8.	Metaarseenishape	$HAsO_2$	AsO_2	—1	Metaarsenit
9.	Väävelhape	H_2SO_4	HSO_4	—1	Vesiniksulfaat bisulfaat
			SO_4	—2	Sulfaat
10.	Väävlishape	H_2SO_3	HSO_3	—1	Vesiniksulfit, bisulfit
			SO_3	—2	Sulfit
11.	Perkloorhape	$HClO_4$	ClO_4	—1	Perkloraat
12.	Alakloorishape	HClO	ClO	—1	Hüpoklorit
13.	Süsihape	H_2CO_3	CO_3	—2	Karbonaat
			HCO_3	—1	Vesinikkarbonaat bikarbonaat
14.	Ränihape	H_2SiO_3	SiO_3	—2	Silikaat

Selle reaktsiooni puhul toimub nagu vastastikune happeliste ja aluseliste omaduste hävitamine, kusjuures tekib neutraalne vesi. Seetõttu nimetatakse niisuguseid soolade tekkimise reaktsioone neutraliseerumisreaktsioonideks. Seda tüüpi reaktsioonid on üsna levinud. Tuleb märkida, et neutraliseerumine võib olla mittetäielik, näiteks:

$$NaOH + H_2SO_4 = \underset{\text{hapu sool}}{NaHSO_4} + H_2O.$$

* Soolade täiendav nimestik on toodud raamatu lõpus, lisas 6.

4. Hapete anhüdriidide ja aluste vastastikune toime. Skemaatiliselt:

alus + anhüdriid = sool + vesi.

Näide:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Seda soolade saamise viisi kasutatakse sageli juhtudel, kui anhüdriid ei anna otseselt veega hapet. Ränihappe anhüdriidi SiO_2 ja vee vahel näiteks ei toimu reaktsiooni, mida võiks oodata võrrandi

$$H_2O + SiO_2 = H_2SiO_3$$

järgi. Naatriumsilikaadi saamiseks sulatatakse ränihappe anhüdriid SiO_2 kokku naatriumhüdroksüüdiga.

Reaktsioon toimub järgmise võrrandi järgi:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

5. Hapete anhüdriidide reageerimine aluseliste oksüüdidega. Skemaatiliselt:

anhüdriid + aluseline oksüüd = sool.

Näide:

$$SO_3 + CaO = CaSO_4.$$

6. Metalli otsene ühinemine metalloidiga. Nii tekivad paljud hapnikku mitte sisaldavate hapete soolad. Naatrium näiteks võib otseselt ühineda klooriga, moodustades soola — naatriumkloriidi NaCl — järgmise võrrandi järgi:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl.$$

Samuti tekivad ka metallide sulfiidid, mida võib vaadelda happe H_2S sooladena, näiteks:

$$Zn + S = ZnS.$$

Skemaatiliselt:

metall + metalloid = sool.

7. Happe reageerimine soolaga. Selle reaktsiooni puhul metall ja vesinik vahetavad oma kohad. Tekib uus sool ja uus hape. Kui näiteks baariumnitraadi $Ba(NO_3)_2$ lahusele lisada väävelhapet, siis tekib baariumsulfaadi $BaSO_4$ sade, lahusesse aga jääb lämmastikhape HNO_3:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_3.$$

8. Sooladevaheline vahetusreaktsioon. See reaktsioon seisab selles, et kahe omavahel reageeriva soola metallid vahetavad kohad, moodustades kaks uut soola. Kui näiteks hõbenitraadi $AgNO_3$ lahusele lisada naatriumkloriidi NaCl lahust, siis tekib hõbekloriidi AgCl sade, naatriumnitraat $NaNO_3$ aga jääb lahusesse:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3.$$

Ei tule arvata, et toodud näidetega on ammendatud kõik mitmekesised keemilised reaktsioonid, mille tulemusena tekivad

soolad. Peale selle on tarvis silmas pidada, et mitte iga soola ei saa valmistada mistahes kirjeldatud viisi järgi. On soolasid, mille valmistamisel tuleb rakendada rida vahepealseid reaktsioone; mõned teoreetiliselt võimalikud soolad on senini valmistamata jne.

§ 12. Reaktsioonide pöörduvus. Ained *MX* ja *NY*, mis sisaldavad vastavalt elemente (või radikaale) *M* ja *X* ning *N* ja *Y*, annavad vahetusreaktsiooni tulemusena ained *MY* ja *NX*:

$$MX + NY = MY + NX. \quad (1)$$

Uute ainete tekkimine aga ei toimu lõpuni, kui ükski reaktsiooni saadus ei lahku reaktsiooni sfäärist. Kui näiteks segada naatriumkloriidi NaCl ja kaaliumnitraadi KNO_3 lahuseid, siis toimub reaktsioon, mille tulemusena tekivad naatriumnitraat $NaNO_3$ ja kaaliumkloriid KCl:

$$NaCl + KNO_3 = NaNO_3 + KCl. \quad (a)$$

Mõlemad tekkivad ained jäävad lahusesse ega lahku keemilise reaktsiooni sfäärist. Seepärast reageerivad $NaNO_3$ ja KCl pärast tekkimist uuesti omavahel, kusjuures tekivad lähteained (a), s. t. NaCl ja KNO_3:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3. \quad (b)$$

Järelikult toimub samas nõus nii otsene (a) kui ka vastupidine (b) reaktsioon. Reaktsioone, mille saadused reageerivad uuesti omavahel, andes reaktsiooni saadustena lähteaineid, nimetatakse pöörduvateks reaktsioonideks.

Pöörduvate reaktsioonide märkimiseks kasutatakse võrdusmärgi asemel kaht vastassuunalist noolt, näiteks:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl. \quad (c)$$

Vastupidise reaktsiooni olemasolu pöörduvate reaktsioonide puhul on põhjuseks, miks lähteained ei muutu täielikult reaktsiooni saadusteks. Reaktsiooni (c) puhul on reageerivas segus neli soola: NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ ja KCl (igaüks kindlas koguses). Seoses sellega öeldakse, et pöörduvad reaktsioonid „ei kulge lõpuni" — neis toimuvad pidevalt teineteisele vastupidised protsessid.

Reaktsiooni saadused võivad reaktsiooni sfäärist eemalduda mitmel viisil. Vaatleme näitena järgmisi reaktsioone:

1. $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$; (d)
2. $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$. (e)

Esimesel juhul üks reaktsiooni saadustest (CO_2) eemaldub reageerivast süsteemist gaasina. Teisel juhul üks tekkinud ainetest ($BaSO_4$) sadestub välja ja lahkub sel teel keemilise reaktsiooni sfäärist. Mõlemad toodud reaktsioonid kuuluvad mittepöörduvate reaktsioonide hulka. Järelikult reaktsioonid, mille puhul üks tekkinud ainetest eraldub gaasina või sademena, toimuvad praktiliselt lõpuni, s. t. on mittepöörduvad.

Pöördumatuid reaktsioone märgitakse tavaliselt ühele poole suunatud noolega, nagu on näidatud reaktsioonides (d) ja (e).

Tuleb märkida, et täpselt võttes on kõik reaktsioonid pöörduvad. Praktiliselt pöördumatute reaktsioonide puhul aga väljendub vastupidine protsess nii nõrgalt, et tavalistel juhtudel ta ei mängi mingit osa.

Reaktsioonide pöörduvuse tingimuste uurimine on suure tähtsusega keemiatööstuses, sest keemilise protsessi pöördumatuse tingimuste loomine võimaldab maksimaalselt suurendada saadava produktsiooni kogust.

Mõnede soolade ja aluste lahustuvused on antud järgnevas tabelis.

Tähtsamate soolade ja aluste lahustuvus vees*

	Cl^-	S^{--}	SO_3^{--}	SO_4^{--}	PO_4^{---}	CO_3^{--}	SiO_3^{--}	NO_3^-	OH^-
K^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l
Na^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l
NH_4^+	l	l	l	l	l	l	l	l	l
Ba^{++}	l	l	el	el	el	el	el	l	vl
Ca^{++}	l	vl	el	vl	el	el	el	l	vl
Mg^{++}	l	l	el	l	el	el	el	l	el
Al^{+++}	l	—	—	l	el	—	el	l	el
Cr^{+++}	l	—	—	l	el	—	el	l	el
Fe^{++}	l	el	el	l	el	el	el	l	el
Fe^{+++}	l	—	—	l	el	el	el	l	el
Mn^{++}	l	el	el	l	el	el	el	l	el
Zn^{++}	l	el	el	l	el	el	el	l	el
Ag^+	el	el	el	vl	el	el	el	l	—
Hg^+	el	el	el	vl	el	el	—	l	—
Hg^{++}	l	el	el	l	el	el	—	l	—
Cu^{++}	l	el	el	l	el	el	el	l	el
Pb^{++}	vl	el	el	el	el	el	el	l	el
Bi^{+++}	—	el	el	l	el	el	—	l	el
Sn^{++}	l	el	—	l	el	—	—	l	el

* Tabelis esinevad tähised:
l — vees lahustuv aine,
vl — vees vähe lahustuv aine,
el — praktiliselt vees mitte lahustuv aine.
Kriips tähendab seda, et vesi lagundab ainet või seda ainet ei ole veel saadud.

§ 13. Keemiliste võrrandite koostamine. Keemiliste võrrandite koostamisel, eriti alguses, tuleb kinni pidada järgnevast järjekorrast:

1. Kirjutada reaktsiooni skeem sõnadega.
2. Asendada ainete nimetused nende valemitega.
3. Kontrollida iga valemit valentsi suhtes.
4. Kui valemid on hoolikalt valentsi suhtes kontrollitud, asuda tegurite leidmisele üksikute elementide aatomite (või tervete radikaalide) arvu kokkulugemise teel võrrandi vasakul ja paremal poolel.

Järgnevalt toome reaktsioonide võrrandite koostamise näiteid, kus on kinni peetud toodud järjekorrast.

1. Reaktsioon fosforhappe ja kustutatud lubja (kaltsiumhüdroksüüdi) vahel, mille tulemusena tekib kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ ja vesi.

1) Reaktsiooni sõnaline skeem:

fosforhape + kaltsiumhüdroksüüd → kaltsiumfosfaat + vesi.

2) Nimetuste asendamine vastavate valemitega:

$$H_3PO_4;\ Ca(OH)_2;\ Ca_3(PO_4)_2;\ H_2O.$$

3) Valemite kontroll valentsi järgi:

$$\overset{+1\ \ -3}{H_3PO_4};\ \overset{+2\ \ -1}{Ca(OH)_2};\ \overset{+2\ \ -3}{Ca_3(PO_4)_2};\ \overset{+1\ \ -2}{H_2O}.$$

4) Võrrandi koostamine ja tegurite leidmine:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O;$$
$$2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O.$$

2. Reaktsioon fosforhappe ja kaltsiumhüdroksüüdi vahel, mille tulemusena tekib kaltsiumdivesinikfosfaat ja vesi.

1) fosforhape + kaltsiumhüdroksüüd → kaltsiumdivesinikfosfaat + vesi.

2) $$H_3PO_4;\ Ca(OH)_2;\ Ca(H_2PO_4)_2;\ H_2O.$$

3) $$\overset{+1\ \ -3}{H_3PO_4};\ \overset{+2\ \ -1}{Ca(OH)_2};\ \overset{+2\ \ -1}{Ca(H_2PO_4)_2};\ \overset{+1\ \ -2}{H_2O}.$$

4) $$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O,$$
$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

Kogemuste tekkimisel jäetakse punkt 1 välja ja punktid 2 ning 3 ühendatakse, s. t. reageerivate ainete ja reaktsiooni saaduste valemite väljakirjutamisel kontrollitakse neid otsekohe valentsi järgi ja leitakse indeksid. Alles pärast seda asutakse tegurite leidmisele.

Tuleb meeles pidada, et tegurite leidmisel ei tohi valentsi järgi kontrollitud valemites muuta indekseid: see põhjustaks jämedaid vigu.

Näide:

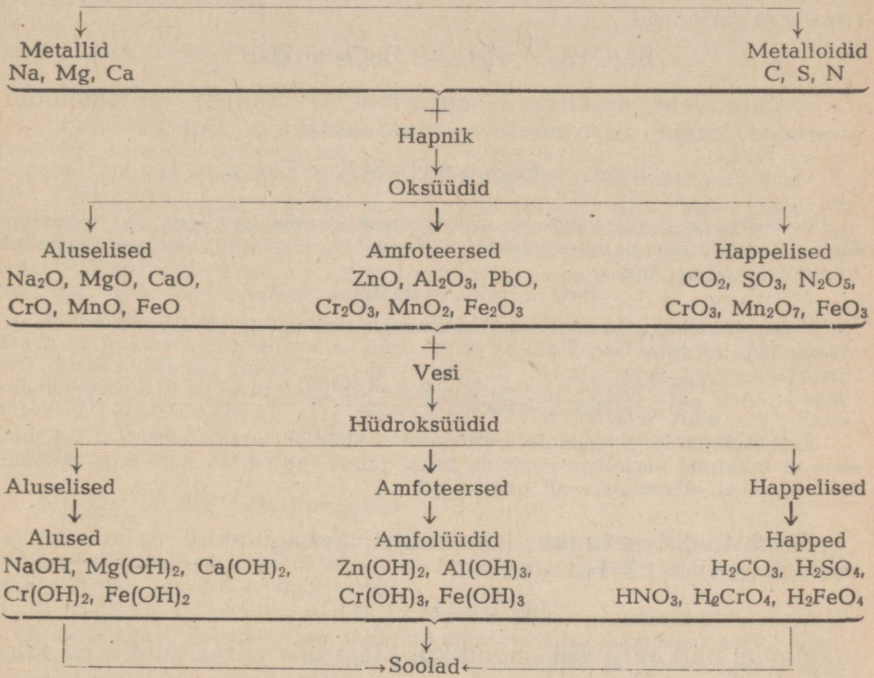
Koostada võrrand alumiiniumsulfaadi reaktsioonile baariumkloriidiga, mille tulemusena tekib baariumsulfaadi sade:

1) $\overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{(SO_4)_3} + \overset{+2}{Ba}\overset{-1}{Cl_2} \rightarrow \overset{+2}{Ba}\overset{-2}{SO_4} \downarrow + \overset{+3}{Al}\overset{-1}{Cl_3},$

2) $Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4 \downarrow + 2AlCl_3.$

§ 14. Hapnikuühendite klasside vaheline seos. Lõpuks toome käsitletud hapnikuühendite klasside vahelise seose skeemi. Selles skeemis on arvestatud ainult soola tekitavaid oksüüde kui peamist tähtsust omavaid (indiferentsed oksüüdid nagu CO, NO jt. on ära jäetud).

Hapnikuühendite klasside seose skeem



§ 15. Peroksüüdid. Soolataoliste ainete eri rühma moodustavad metallide peroksüüdid. Oma koostiselt meenutavad nad vastavate metallide oksüüde, näiteks:

$\overset{+1}{Na_2O}$	Na_2O_2	$\overset{+2}{Ba}O$	BaO_2
naatrium-oksüüd	naatrium-peroksüüd	baarium-oksüüd	baarium-peroksüüd

Peroksüüdid erinevad vastavatest oksüüdidest suurema hapnikusisalduse poolest, kui võiks oodata metalli valentsist läh-

tudes. See on seotud peroksüüdide struktuuri iseärasustega. Oksüüdides on hapnikuaatomid oma valentssidemete kaudu ühendatud ainult metallidega, mitte aga omavahel. Peroksüüdides on valentsside olemas ka otseselt hapnikuaatomite vahel: siin tekib nn. „peroksüüdne ahel", näiteks:



kaltsiumoksüüd kaltsiumperoksüüd

Keemilistelt omadustelt tuleb peroksüüdid paigutada soolade klassi: nad on nõrga happe — vesinikperoksüüdi (vesinikülihapendi) H_2O_2 — soolad. Vesinikperoksüüdi happelist iseloomu tõestab näiteks see, et tema ja aluste vahel toimuvad neutraliseerumisreaktsioonid:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O.$$

Soolataoliste ainetena reageerivad metallide peroksüüdid hapetega, kusjuures toimub vahetusreaktsioon, näiteks:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Vesinikperoksüüdi tekkimine vahetusreaktsioonis hapetega on iseloomulik ainult metallide peroksüüdidele. Normaalsed oksüüdid annavad samadel tingimustel vee, näiteks:

$$BaO + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O.$$

Seda reaktsiooni kasutataksegi normaalse oksüüdi ja peroksüüdi kindlaksmääramisel, näiteks:

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O; \quad (1)$$
$$CaO_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O_2. \quad (2)$$

Esimesel juhul on tegemist normaalse oksüüdiga, sest reaktsiooni tulemusena ei tekkinud vesinikperoksüüdi, teisel juhul aga näitab vesinikperoksüüdi tekkimine, et lähteaineks oli peroksüüd.

Peroksüüdid on tugevad oksüdeerijad. Lagunedes, nagu näiteks vesinikperoksüüdi H_2O_2 puhul:

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

eraldavad nad aktiivset hapnikku. Metallide peroksüüdid on tahked ained.

Peroksüüdse iseloomuga ühendid etendavad suurt osa oksüdeerumisprotsessides. Nii toimub vene teadlase A. N. Bachi teooria järgi mitmesuguste ainete oksüdeerumine gaasilise hapniku (O_2) toimel kahes staadiumis: alguses tekib peroksüüdne ühend, mis seejärel reageerib teise osaga oksüdeeruvast ainest. Tsingi oksüdeerumisel näiteks tekib vaheproduktina tsinkperoksüüd ($Zn + O_2 = ZnO_2$) ja alles seejärel tsinkoksüüd: $ZnO_2 + Zn = 2ZnO$. Analoogiliselt toimub oksüdeerumine ka hingamisel, põlemisel jne.

Laboratoorsed tööd

12. töö. Hapete ja aluste toime indikaatoritesse.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

lakmuselahus (punane ja sinine), fenoolftaleiini piirituslahus, metüüloranži lahus (tilkpudelites), lakmuspaber, lahjendatud happed: soolhape, väävelhape, lämmastikhape ja fosforhape, lahjendatud leelised: naatrimhüdroksüüd, kaaliumhüdroksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd, NaCl lahus; panna välja kollektsioonipreparaadid: lakmus (kui on olemas, siis ka lakmoiid), fenoolftaleiin, metüüloranž, kaaliumhüdroksüüd, naatriumhüdroksüüd ja kaltsiumhüdroksüüd.

b) *Nõud ja seadised:*

8 katseklaasi alusel.

Töö teostamise kord:

a) *Hapete toime indikaatoritesse.*

1. Valada kaheksasse katseklaasi kuni pooleni vett. Kahte katseklaasi lisada veidi punase lakmuse lahust, kahte sinise lakmuse lahust, kahte fenoolftaleiini ja kahte metüüloranži lahust. Tähele panna indikaatorite värvust.

2. Nelja katseklaasi, milles on erinevad indikaatorid, lisada mõni tilk soolhapet (ülejäänud katseklaasid jätta värvuste võrdlemiseks). Märkida ära värvuse muutumine. Kas punase lakmuse värvus muutub happe lisamisel? Kas fenoolftaleiini värvus muutub happe lisamisel? Kas on nende indikaatorite abil võimalik vahet teha happe ja vee vahel?

3. Kaheksasse pestud katseklaasi valada uuesti kuni pooleni vett ning lisada nelja katseklaasi sinise lakmuse lahust ja ülejäänud nelja katseklaasi — metüüloranži lahust. Igasse eri indikaatoreid sisaldavasse katseklaasipaari valada erinevaid happeid: esimesse katseklaasipaari soolhapet, teise väävelhapet jne. Märkida ära värvuse muutumine. Kas eri hapete toime indikaatoritesse on erinev? Kas on võimalik indikaatori abil vahet teha väävelhappe ja soolhappe vahel?

b) *Aluste toime indikaatoritesse.*

1. Korrata kirjeldatud katseid, asendades happed mitmesuguste leelistega. Mille poolest erineb leeliste ja hapete toime fenoolftaleiinisse? Kas lakmuse sinine värvus muutub leeliste toimel?

2. Nelja eri katseklaasi valada soolhapet, naatriumhüdroksüüdi, vett ja keedusoolalahust. Proovida neid lahuseid alguses sinise lakmuspaberiga, pärast punasega. Kas on sel teel võimalik vahet teha happe ja leelise vahel ning keedusoolalahuse ja vee vahel?

3. Joonestada tabel ja täita selles kõik lahtrid:

Indikaatori nimetus	Indikaatori värvus	
	hapus keskkonnas	leeliseses keskkonnas
Lakmus		
Fenoolftaleiin		
Metüüloranž		

13. töö. Lubja kustutamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*
värskelt põletatud lubja (kaltsiumoksüüdi) tükid, lakmuspaber.

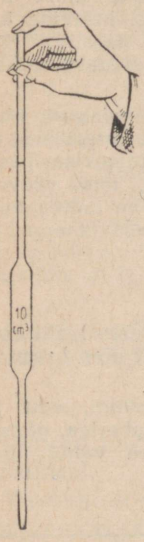
b) *Nõud ja seadised:*

portselankauss, klaaspulk, tiiglitangid, katseklaasid, filtreerimisseade, pesupudel veega, painutatud klaastoru.

Töö teostamise kord:

1. Tiiglitangide abil panna portselankaussi tükk kaltsiumoksüüdi.
2. Pesupudelist lisada nii palju vett, et see tervikuna imbuks kaltsiumoksüüdisse (vaba vett ei tohi jääda). Jälgida, mis toimub. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugusesse klassi kuulub saadud aine? Nimetada teda keemilise ja igapäevase nimetusega.
3. Kui reaktsioon on lõppenud, lahjendada saadud produkti tugevasti veega, segada ta klaaspulgaga läbi ja filtreerida vedelik ära. Kuidas nimetatakse saadud puhast vedelikku?
4. Selleks, et veenduda, kas saadud läbipaistev vedelik on tõepoolest lubjavesi, valada teda katseklaasi ja klaastoru abil puhuda sellest õhku läbi (kopsudest tulev õhk sisaldab suhteliselt palju süsihappegaasi). Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

14. töö. Neutraliseerimisreaktsioon.



Joon. 44. Pipett.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

soolhappe ja naatriumhüdroksüüdi lahjendatud lahused, punane lakmuspaber; panna välja naatriumkloriidi kollektsioonipreparaat.

b) *Nõud ja seadised:*

portselankauss, klaaspulk, kolmjalg võrguga, põleti, kaks pipetti à 10 ml (joon. 44).

Töö teostamise kord:

1. Puhta pipetiga mõõta portselankaussi 10 ml lahjendatud naatriumhüdroksüüdi-lahust. Teise pipetti võtta 10 ml lahjendatud soolhapet. Hape lasta järk-järgult pipetist kaussi, segades kausi sisu kogu aeg klaaspulgaga. Lühikeste vaheaegade järel võtta sama klaaspulgaga proove (1 tilk) ja kanda need lakmuspaberile.
2. Hapet tilgutada juurde seni, kuni portselankausis olev lahus pärast 1—2 tilga happe lisamist lakkab värvimast punast lakmuspaberit siniseks. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugust tüüpi see reaktsioon on?
3. Saadud lahus ettevaatlikult kuivaks aurutada ja kergelt kuumutada (seni, kuni saadud soolast ei eraldu enam mingit lõhna).
4. Pärast jahtumist proovida saadud soola maitset.

15. töö. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersus.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*
$AlCl_3$, NaOH ja HCl lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi valada alumiiniumkloriidi-lahust ja tilkhaaval lisada naatriumhüdroksüüdi-lahust, kuni silma järgi otsustades on tekkinud suurim kogus alumiiniumhüdroksüüdi sadet. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

2. Saadud alumiiniumhüdroksüüdi sade jaotada kahte katseklaasi.

3. Ühes katseklaasis olevale $Al(OH)_3$ sademele lisada soolhapet. Mis toimub sademega? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugused alumiiniumhüdroksüüdi omadused selguvad selle reaktsiooni abil: kas aluselised või happelised?

4. Teise $Al(OH)_3$ sadet sisaldavasse katseklaasi valada liias naatriumhüdroksüüdi. Mis toimub sademega? Kirjutada reaktsiooni võrrand, andes alumiiniumhüdroksüüdi valemi kujul H_3AlO_3. Kas alumiiniumhüdroksüüdil on selles reaktsioonis aluselised või happelised omadused? Kuidas nimetatakse soola, mille koostis on Na_3AlO_3?

5. Anda otsus selle kohta, kas alumiiniumhüdroksüüdi võib lugeda amfoteerseks ühendiks ja mispärast?

Seda tööd võib teostada ka ühes katseklaasis järgnevas järjekorras:

1. Katseklaasi valada veidi alumiiniumkloriidi-lahust ja tilkhaaval lisada naatriumhüdroksüüdi-lahust kuni maksimaalse sademekoguse tekkimiseni. Kirjutada võrrand.

2. Jätkata naatriumhüdroksüüdi lisamist (loksutades) samasse katseklaasi kuni sademe täieliku lahustumiseni. Kas tekkis naatriumaluminaat Na_3AlO_3 või $Al(ONa)_3$? Kirjutada võrrand. Kas alumiiniumhüdroksüüd oli siin aluseliste või happeliste omadustega?

3. Samasse katseklaasi lisada tilkhaaval soolhapet kuni maksimaalse sademe tekkimiseni. Toimub naatriumaluminaadi lagunemine vastavalt võrrandile

$$Na_3AlO_3 + 3HCl = H_3AlO_3 \downarrow + 3NaCl \text{ ehk}$$
$$Al(ONa)_3 + 3HCl = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$$

Jätkates tilkhaaval soolhappe lisamist samasse katseklaasi, lahustada saadud alumiiniumhüdroksüüdi sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kas alumiiniumhüdroksüüd oli siin aluseliste või happeliste omadustega?

Märkus. Selleks tööks võib võtta mistahes lahustuva alumiiniumisoola· alumiiniumsulfaadi $Al_2(SO_4)_3$, maarjase $KAl(SO_4)_2$ või muu.

16. töö. Reaktsioonide pöörduvus.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

$NaCl$, KNO_3, $AgNO_3$, Na_2CO_3 ja HCl lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Valada kahte katseklaasi naatriumkloriidi-lahust.

2 Lisada ühte katseklaasi kaaliumnitraati, teise hõbenitraati (põrgukivi). Mis toimub? Kas tekib sade: a) esimeses katseklaasis, b) teises katseklaasis?

3. Kirjutada:

a) naatriumkloriidi ja kaaliumnitraadi vahel toimuva reaktsiooni võrrand;

b) naatriumkloriidi ja hõbenitraadi vahel toimuva reaktsiooni võrrand.

Missugune neist reaktsioonidest on pöörduv ja missugune pöördumatu?

4. Ühte puhtasse katseklaasi valada kaaliumnitraadi-lahust, teise naatriumkarbonaadi-lahust (soodalahust). Mõlemasse katseklaasi lisada soolhapet. Mis toimub kummaski katseklaasis?

5. Kirjutada kaaliumnitraadi ja soolhappe vahelise reaktsiooni võrrand. Sooda ja soolhappe vahelise reaktsiooni võrrand on

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

Võrrelda mõlemaid võrrandeid ja näidata, missugune neist reaktsioonidest on pöörduv ja missugune pöördumatu.

17. töö. Mõnede lahustumatute aluste ja soolade saamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

NaOH, KOH, NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, HCl, H_2SO_4, $AgNO_3$, Na_2CO_3, $MgSO_4$ ja $CuSO_4$ lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid.

Töö teostamise kord:

a) *Lahustumatute aluste saamine.*

Katseklaasides teostada vastavate lahuste kokkuvalamise teel järgnevalt loetletud katsed ja kohe pärast iga katset kirjutada reaktsiooni võrrand, kriipsutada alla sade ning nimetada lähteained ja reaktsiooni saadused:

magneesiumsulfaat + naatriumhüdroksüüd = ?
magneesiumsulfaat + kaaliumhüdroksüüd = ?
raud (III)kloriid + kaaliumhüdroksüüd = ?
raud (III)kloriid + naatriumhüdroksüüd = ?
vask (II)sulfaat + naatriumhüdroksüüd = ?

b) *Lahustumatute soolade saamine.*

Katseklaasides teostada vastavate lahuste kokkuvalamise teel järgnevad katsed. Pärast iga katset kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, kriipsutada alla sade ning nimetada reaktsiooni lähteained ja saadused:

hõbenitraat + soolhape = ?
hõbenitraat + naatriumkloriid = ?
hõbenitraat + kaltsiumkloriid = ?
hõbenitraat + raud (III)kloriid = ?
baariumkloriid + väävelhape = ?
baariumkloriid + magneesiumsulfaat = ?
naatriumkarbonaat + kaltsiumkloriid = ?
naatriumkarbonaat + hõbenitraat = ?

Märkus. Et hõbenitraat on kallis reaktiiv, siis kasutatakse teda lahjendatud lahustes, kusjuures üksikute katsete jaoks ei võeta üle 4—5 tilga reaktiivi. Hõbedat sisaldavaid reaktsiooni jääke (ükskõik kas sademes või mitte) ei visata ära, vaid valatakse selleks ette nähtud purki.

X peatükk

LAHUSED (2. osa)

§ 1. Keemiline ekvivalent. Alumiiniumi aatomkaal on 27. See element on kolmevalentne. Järelikult tuleb alumiiniumi iga valentsiühiku kohta 27 : 3 = 9 h. ü. Analoogiliselt tuleb hapniku valentsiühiku kohta 8 h. ü., süsiniku valentsiühiku kohta 3 h. ü. jne.

Hapnikuühikute arvu, mis tuleb antud elemendi iga valentsiühiku kohta, nimetatakse selle elemendi ekvivalendiks ehk ekvivalentkaaluks.

Muutliku valentsiga elementidel on mitu ekvivalenti. Fe^{++} ekvivalent näiteks on 56 : 2 = 28 h. ü., Fe^{+++} ekvivalent aga 56 : 3 = 18,67 h. ü.

Ekvivalendi mõiste laieneb ka aatomirühmadele ehk radikaalidele. Väävelhappe kahevalentse radikaali SO_4^{--} kaal näiteks on 96 h. ü. ja selle radikaali ekvivalent on 96 : 2 = 48 h. ü.

Liitainete molekulide tekkimisel tuleb positiivse valentsiga elemendi või radikaali ühe ekvivalendi kohta üks ekvivalent negatiivse valentsiga elementi või radikaali. Al^{+++} ekvivalent näiteks on 9 h. ü. ja SO_4^{--} ekvivalent 48 h. ü. Alumiiniumsulfaadi molekulis tuleb 9 h. ü. alumiiniumi kohta 48 h. ü. sulfaadi radikaali.

Ekvivalendi mõiste ei kehti ainuüksi elementide ja radikaalide kohta, vaid laieneb ka keemilistele ühenditele, kuigi nende molekulide summaarne valents on null.

Keemilise ühendi ekvivalendi all mõistetakse ühendi molekulide positiivse ja negatiivse valentsiga osade ekvivalentide summat, sõltumata sellest, kas need osad on elementide ioonid või terved radikaalid.

Toome näiteid mõnede keemiliste ühendite ekvivalentide arvutamise kohta.

1. Naatriumkloriidi ekvivalent. Naatriumi Na ekvivalent on 23 h. ü., kloori Cl ekvivalent 35,5. NaCl ekvivalent on 23 + 35,5 = 58,5 h. ü. Niisama suur on ka naatriumkloriidi molekulkaal. Ühevalentsetest ioonidest koosnevate ühendite

(HCl, KJ, $NaNO_3$ jne.) ekvivalentkaal võrdub niisiis molekulkaaluga.

2. Alumiiniumsulfaadi $Al_2(SO_4)_3$ ekvivalent:

$$\frac{2Al^{+++}}{6} + \frac{3SO_4^{--}}{6} = \frac{Al_2(SO_4)_3}{6}$$

$$\frac{54}{6} + \frac{288}{6} = \frac{342}{6} = 57 \text{ h. ü.}$$

Nendest näidetest nähtub, et ekvivalendi arvutamiseks tuleb ühendi molekulkaal jagada molekuli positiivse või negatiivse osa summaarse valentsiga (mõlemad summad on omavahel arvuliselt võrdsed).

Analoogia põhjal gramm-molekuliga kasutatakse gramm-ekvivalenti.

Gramm-ekvivalendiks nimetatakse elemendi, radikaali või ühendi hulka grammides, mis on arvuliselt võrdne tema ekvivalentkaaluga.

Kaaliumhüdroksüüdi KOH ekvivalent näiteks on 56 h. ü. ja selle aine gramm-ekvivalent on 56 g; H_2SO_4 gramm-ekvivalent on 49 g jne.

2. Lahuste laboratoorsed erikontsentratsioonid. Laboratooriumides kasutatakse molaarseid (gramm-molekulaarseid) ja nn. normaalseid lahuseid.

Molaarseks nimetatakse lahust, mis sisaldab ühe mooli lahustunud ainet ühe liitri lahuse kohta.

Üks liiter kaaliumhüdroksüüdi molaarset lahust näiteks sisaldab ühe mooli, s. t. 56 g KOH; üks liiter väävelhappe molaarset lahust sisaldab ühe mooli, s. t. 98 g H_2SO_4 jne. Kasutatakse ka detsi-, senti- ja millimolaarseid lahuseid, mis sisaldavad vastavalt 0,1, 0,01 ja 0,001 mooli lahustunud ainet ning kahe-, poole- jne. molaarseid lahuseid. Lahustunud aine sisaldus viimastes on selge juba nimetustest.

Molaarseid lahuseid tähistatakse tähega *m*. Näiteks 0,1 *m* H_2SO_4 tähendab detsimolaarset väävelhappelahust.

Kõikide ainete moolid sisaldavad võrdse arvu ($6 \cdot 10^{23}$) molekule. Erinevate ainete molaarsete lahuste võrdsetes ruumalades sisaldub järelikult võrdne arv lahustunud aine molekule. 1 liiter naatriumhüdroksüüdi NaOH molaarset lahust näiteks sisaldab niisama palju lahustunud aine molekule, kui palju neid on 1 liitris fosforhappe H_3PO_4 molaarses lahuses, 1 liitris alumiiniumsulfaadi $Al_2(SO_4)_3$ molaarses lahuses jne.

Lahuseid, milles on võrdsetes ruumalades võrdne arv lahustunud aine molekule, nimetatakse ekvimolaarseteks lahusteks.

Suurima tähtsusega on laboratoorses praktikas niinimetatud normaalsed lahused.

Normaalseks nimetatakse lahust, mis sisaldab ühe gramm-ekvivalendi lahustunud ainet ühe liitri lahuse kohta.

Nii näiteks 1 liiter väävelhappe normaalset lahust sisaldab 1 gramm-ekvivalendi, s. t. 49 g H_2SO_4; 1 liiter kaaliumhüdroksüüdi normaalset lahust sisaldab 1 gramm-ekvivalendi, s. t. 56 g KOH jne.

Normaalseid lahuseid tähistatakse tähega *n*. Näiteks:

1*n* KNO_3 — kaaliumnitraadi normaalne lahus;
6*n* H_2SO_4 — väävelhappe kuuenormaalne lahus;
0,1*n* HCl — soolhappe detsinormaalne lahus;
0,001*n* H_3PO_4 — fosforhappe millinormaalne lahus.

Normaalsete lahuste võrdsetes ruumalades sisaldub võrdne arv lahustunud aine gramm-ekvivalente. 1 ml soolhappe normaalset lahust näiteks sisaldab 0,001 gramm-ekvivalenti HCl. Niisama palju gramm-ekvivalente sisaldab ka 1 ml igasuguse teise aine normaalset lahust. Niisuguseid lahuseid on hõlpus kasutada. Näiteks selleks, et reaktsioon

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

toimuks täielikult, tuleb molaarsete lahuste kasutamisel võtta ühe ruumala $FeCl_3$ kohta kolm ruumala leelist, normaalsete lahuste kasutamisel aga alati võrdsed ruumalad reageerivate ainete lahuseid.

3. Tiiter. Tiitritud lahused. Lahustunud aine kogust grammides lahuse ühes milliliitris nimetatakse selle lahuse tiitriks. Tiitrit tähistatakse tähega *T*. Näiteks

$$T_{HNO_3} = 0{,}025 \text{ g/ml}$$

tähendab, et antud lämmastikhappelahuse tiiter on 0,025 g/ml. Teiste sõnadega: selle lahuse iga kuupsentimeeter sisaldab 0,025 g HNO_3.

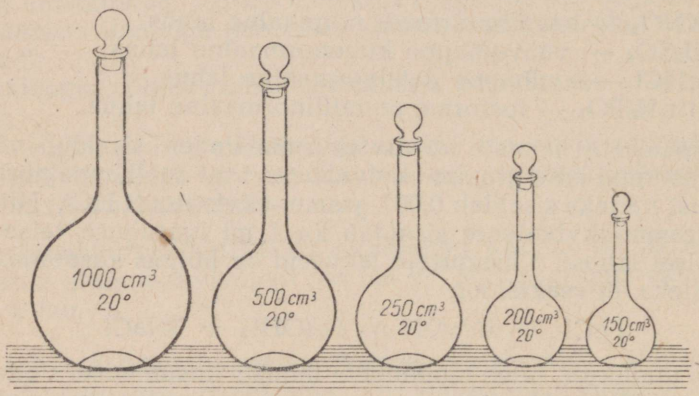
Lahuseid, mille tiiter on teada, nimetatakse t i i t r i t u d lahusteks. Tähtsamateks tiitritud lahusteks on molaarsed ja normaalsed lahused.

Näitena arvutame 0,1 *n* H_2SO_4-lahuse tiitri. Üks liiter niisugust lahust sisaldab 0,1 gramm-ekvivalenti, s. t. 4,9 g väävelhapet (H_2SO_4 mool kaalub 98 g; H_2SO_4 gramm-ekvivalent kaalub 49 g; 0,1 gramm-ekvivalenti on 4,9 g). Siit saame otsitava tiitri: 4,9 g : 1000 ml = 0,0049 g/ml ehk 4,9 mg/ml.

Tiitritud lahuste valmistamiseks kasutatakse erilisi kolbe (mõõdukolbe, joon. 45). Mõõdukolvi pikale kaelale on tõmmatud kriips. Selle kriipsuni kolbi valatud vedeliku ruumala on märgitud kolvile. Seoses sellega, et temperatuuri muutumisel muutub

kolvi maht ja vedeliku ruumala, tuleb mõõdukolbi täita temperatuuril, millele ta on arvestatud ja mis on temale märgitud (tavaliselt 20° C).

§ 4. Tiitrimine. Neutraliseerimist kasutatakse praktikas happe või leelise sisalduse määramiseks uuritavates lahustes. Selleks kasutatakse kas happe tiitritud lahust (leelise määramiseks) või leelise tiitritud lahust (happe määramiseks). Seda määramist nimetatakse tiitrimiseks.



Joon. 45. Mõõdukolvid.

Vaatleme näitena tundmatu väävelhappekoguse määramist leelisega tiitrimise teel. Oletame, et selle happekoguse neutraliseerimiseks kulus 40 ml 0,1 *n* NaOH. Et nimetatud leeliselahuse tiiter on 0,004 g/ml, siis 40 ml detsinormaalset lahust sisaldab 0,004 · 40 = 0,16 g NaOH. Otsitava väävelhappekoguse arvutame, lähtudes reaktsiooni võrrandist:

$$\begin{array}{ccccc} 0{,}16\ \text{g} & & x & & \\ 2NaOH & + & H_2SO_4 & = & Na_2SO_4 + 2H_2O, \\ 80\ \text{g} & & 98\ \text{g} & & \end{array}$$

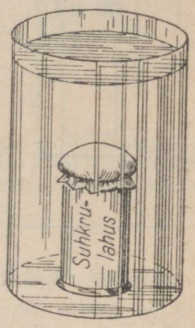
$$\begin{array}{l} 80\ \text{g} - 98\ \text{g} \\ 0{,}16\ \text{g} - x \end{array} \qquad x = \frac{0{,}16 \cdot 98}{80} = 0{,}196\ \text{g}\ H_2SO_4.$$

§ 5. Osmoos. Osmootne rõhk. Kui kõrge silindri põhjale valada kiht kontsentreeritud lahust, näiteks suhkru vesilahust, ja selle peale puhast vett, siis suhkru osakesed levivad järk-järgult üle kogu vedeliku ruumala. Samal ajal tungivad vee molekulid järkjärgult suhkrulahusesse. Protsess toimub seni, kuni lahustunud aine on ühtlaselt jaotunud kogu vedelikus, s. t. kuni lahuse kontsentratsioon on muutunud igal pool ühesuguseks. Seda nähtust nimetatakse d i f u s i o o n i k s.

Difusiooni kiirus oleneb temperatuurist, mille juures protsess toimub, lahustunud aine molekulide suurusest ja vedeliku vis-

koossusest. Mida kõrgem on temperatuur, seda intensiivsem on molekulide liikumine ja seda suurem difusiooni kiirus. Mida suuremad on difundeeruva (lahustunud) aine molekulid, seda suuremat vastupanu avaldab neile lahusti ja seda aeglasemalt toimub difusioon. Suhteliselt väikeste molekulidega ained difundeeruvad kiiremini. Väävelhape näiteks difundeerub umbes 50 korda kiiremini kui suhteliselt suurte molekulidega valgud. Lõpuks, mida suurem on keskkonna viskoossus, seda aeglasemalt toimub difusioon. On selge, et üks ja sama lahustunud aine difundeerub vees kiiremini kui näiteks glütseriinis (vedelikus, millel on suur viskoossus).

Lahustunud aine molekulide tung ühtlaselt jaguneda kogu lahusti ruumalas meenutab gaasi tungi levida kogu selle anuma ruumalas, milles ta asub. Nii ühel kui teisel juhul on põhjuseks osakeste korrapäratu liikumine kõikides suundades, kusjuures suurema kontsentratsiooniga kohtadest liigub väiksema kontsentratsiooniga kohtade poole suurem arv molekule kui vastupidi.



Joon. 46. Suhkru osmootne rõhk.

Gaasi molekulide löögid anuma seina vastu põhjustavad teatavasti selle rõhu, mida gaas avaldab. Ka lahustunud aine liikuvad molekulid avaldavad teatud rõhku. Selleks, et seda rõhku avastada ja mõõta, kasutatakse vaheseinu, mis lasevad lahusti molekulid vabalt läbi, kuid takistavad lahustunud aine osakeste läbiminekut. Niisuguseid vaheseinu nimetatakse *poolläbilaskvateks vaheseinteks*. Nad on looduses üsna levinud. Põite ja soolte seinad ning taimede pinnakiled on suuremal või väiksemal määral poolläbilaskvad. Poolläbilaskvaid vaheseinu võib saada ka kunstlikult. Poolläbilaskvate vaheseintena võib näiteks kasutada õhukesi kolloodiumikilesid ja tsellofaanilehekesi.

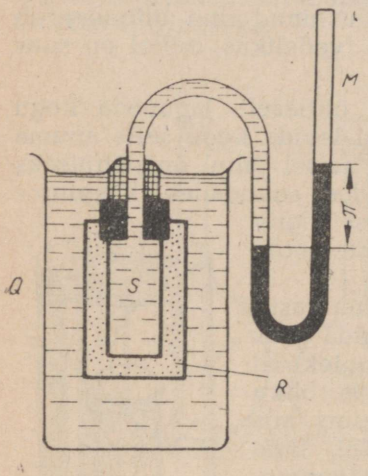
Lahustunud aine molekulide rõhk avaldub järgmises katses (joon. 46). Madal klaassilinder täidetakse kontsentreeritud suhkrulahusega, kaetakse pealt põiega (või pärgamentpaberiga) ja paigutatakse puhta veega täidetud suurde nõusse. Otsekohe algab difusioon. Kirjeldatava katse tingimustes toimub see ühes suunas: sel ajal, kui puhta vee molekulid pääsevad vabalt silindrisse, takistab poolläbilaskev vahesein suhkru molekulide läbipääsu. Niisugust ühepoolset lahusti difusiooni lahusesse nimetatakse *osmoosiks*. Püüdes levida kogu lahusesse ja olles takistatud poolläbilaskva vaheseina poolt, avaldavad suhkru molekulid sellele vaheseinale teatud rõhku. Seda rõhku nimetatakse *osmootseks rõhuks*. Osmootse rõhu mõjul paisub silindrit kattev põis märgatavalt punni.

Osmootset rõhku saab mõõta. Selleks kasutatavat riista nimetatakse *osmomeetriks*.

Osmomeetri valmistamiseks saab kasutada poorset portselansilindrit. See täidetakse vasksulfaadi lahusega ja paigutatakse kaaliumheksatsüaanoferraadi(II) $K_4Fe(CN)_6$ lahusesse. Silindri seintes toimub järgmine reaktsioon:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 \downarrow + 2K_2SO_4.$$

Selle tulemusena kattuvad silindri poorid vaskheksatsüaanoferraadi(II) kilekestega ja tema seinad muutuvad poolläbilaskvateks. Nõu ühendatakse manomeetriga (joon. 47), mis võimaldab osmootse rõhu mõõtmist.



Joon. 47. Osmomeetri skeem.

Q — puhta lahustiga täidetud nõu, *S* — suhkrulahus, *R* — poolläbilaskvate seintega nõu, *M* — manomeeter, π — manomeetriga mõõdetav osmootne rõhk.

Osmootne rõhk võib ulatuda kümnete ja isegi sadade atmosfäärideni.*

Kui joonisel 46 kujutatud suhkrulahusega täidetud klaassilinder paigutada mitte puhtasse vette, vaid suhkrulahusesse, siis on poolläbilaskev vahesein osmootse rõhu all mõlemalt poolt: silindri seest ja väljast.

Seejuures on võimalikud kolm juhtu:

1. Silindris on suurema kontsentratsiooniga suhkrulahus kui suures nõus. Sel juhul on suhkrulahuse poolt tekitatav osmootne rõhk silindris suurem kui välisnõus ja kile tõuseb silindri peal punni (kuigi vähem kui puhta vee puhul välises nõus).

2. Suhkrulahus on silindris väiksema kontsentratsiooniga kui suures nõus. Sel juhul kile surutakse silindri sisse.

3. Suhkrulahused silindris ja suures nõus on sama kontsentratsiooniga. Poolläbilaskvale vaheseinale mõlemalt poolt mõjuv rõhk on ühesugune. Kile jääb oma esialgsesse asendisse. Niisuguseid lahuseid nimetatakse i s o o s m o o t s e t e k s ehk i s o t o o n i l i s t e k s lahusteks.

Puhta lahusti osmootne rõhk on null.

Osmoosinähtuste ligem uurimine näitab, et puhas lahusti liigub (difundeerub) läbi vaheseina lahusesse. Lahusti liigub ka väiksema osmootse rõhuga lahuse poolt suurema osmootse rõhuga lahuse poole. Niisiis:

lahusti liigub (difundeerub) alati osmootse rõhu ja mõlema lahuse kontsentratsiooni ühtlustumise suunas.

---

* Nii on 6%-lise suhkrulahuse osmootne rõhk umbes 300 cm Hg, merevee osmootne rõhk umbes 28 at ning soolajärvede vee osmootne rõhk 200 at ja üle selle.

§ 6. Van't Hoffi seadus. Paljude tööde tulemusena tehti kindlaks, et osmootne rõhk on võrdeline lahuse kontsentratsiooniga ja absoluutse temperatuuriga.

Kasutades mitmete uurijate katseandmeid, tõestas van't Hoff, et gaaside ja lahustunud ainete vahel on mitte ainult kvalitatiivne, vaid ka kvantitatiivne sarnasus. Ta tõestas muuhulgas gaasi oleku võrrandi rakendatavuse lahjendatud lahuste puhul. Kui gaasi rõhk p asendada osmootse rõhuga π, siis on selle võrrandi kuju järgmine:

$$\pi V = nRT, \qquad (1)$$

kus π on osmootne rõhk, V — lahuse ruumala, n — lahustunud mitteelektrolüüdi* moolide arv, R — gaasikonstant, T — absoluutne temperatuur.

Van't Hoff tegi kindlaks, et konstant R on siin niisama suur kui gaaside puhul, s. t.

$$R = 0{,}082 \frac{\text{at} \cdot \text{l}}{^\circ\text{C}} \quad \text{ehk} \quad 62{,}3 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{l}}{^\circ\text{C}}.$$

Kui lahuse kontsentratsioon on väljendatud moolides liitri kohta ja osmootne rõhk atmosfäärides, siis $R = 0{,}082$; kui aga lahuse kontsentratsioon on väljendatud moolides liitri kohta ja osmootne rõhk elavhõbedasamba millimeetrites, siis $R = 62{,}3$.

Viies V üle võrrandi (1) paremale poolele, saame:

$$\pi = \frac{n}{V} RT, \qquad (2)$$

kus $\frac{n}{V}$ on lahuse kontsentratsioon moolides liitri kohta. Tähistame selle tähega c (s. t. $c = \frac{n}{V}$). Paigutades selle suuruse valemisse (2), saame van't Hoffi valemi (gaasi oleku võrrandi rakendatuna mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste osmootse rõhu kohta):

$$\pi = cRT. \qquad (3)$$

Van't Hoffi tuletusi on palju kordi katseliselt kontrollitud. Näitena toome andmed suhkrulahuse kohta (temperatuuril 20° C):

---

* Selles paragrahvis käsitletavad seaduspärasused on tuletatud mitteelektrolüütide, nagu peedisuhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$, glükoosi $C_6H_{12}O_6$, glütseriini $C_3H_5(OH)_3$, etüülalkoholi C_2H_5OH, atsetooni $(CH_3)_2CO$, karbamiidi $CO(NH_2)_2$ jt. lahjendatud vesilahuste kohta. Need seaduspärasused on maksvad ka lahuste kohta, kus lahustina esineb vee asemel etüülalkohol, bensool, eeter, kloroform või mõni teine niisugune vedelik. Elektrolüütide ja mitteelektrolüütide kohta vt. XI ptk., § 2.

Suhkrulahuse molaarne kontsentratsioon	Leitud osmootne rõhk (at)	Gaasi rõhk sama molaarse kontsentratsiooni ja temperatuuri puhul (at)
0,05	1,26	1,21
0,10	2,44	2,40
0,50	12,10	12,10
0,80	19,43	19,30
1,00	24,46	24,33

Rea katsete põhjal tuletatud van't Hoffi seadus ütleb:

lahustunud aine poolt poolläbilaskvale seinale avaldatav osmootne rõhk võrdub gaasi rõhuga, mis esineks siis, kui lahustunud aine täidaks gaasilises olekus samal temperatuuril sama ruumala mis lahus.

Järelikult aine olek lahjendatud lahuses on analoogiline gaasilisele olekule.

Tuleb siiski silmas pidada, et van't Hoffi seadus on õige ainult lahjendatud lahuste kohta. Kui võtta kontsentreeritud lahus, siis esinevad kõrvalekaldumised, mis on seda suuremad, mida kontsentreeritum on lahus. Nii näiteks 2,2-molaarse suhkrulahuse osmootne rõhk on arvutatuna 49,28 at, kuid katseliselt on saadud selle rõhu väärtuseks 133,74 at. On aga teada, et ka gaaside seadused kehtivad ainult väikeste kontsentratsioonide puhul. Kontsentratsioonide suurenemisel esinevad ka gaaside puhul suuremad või väiksemad kõrvalekaldumised Boyle'i-Mariotte'i seadusest ja teistest seadustest. Järelikult ei riku nimetatud olukord põhimõtteliselt analoogiat gaaside ja lahustunud ainete vahel.

Edasi tuleb silmas pidada, et lahusti ei ole ainult indiferentseks keskkonnaks, milles just nagu gaasilisena on pihustatud lahustunud aine: lahusti ja lahustunud aine molekulide vahel esineb teatud vastastikune mõju, mis paljudel juhtudel võib põhjustada kõrvalekaldumisi van't Hoffi seadusest (vt. XI ptk., § 5).

Van't Hoffi valemi abil on võimalik teostada rida osmootse rõhuga seotud arvutusi.

1. ülesanne. 100 ml lahuses sisaldub 1,8 g glükoosi $C_6H_{12}O_6$. Kui suur on niisuguse lahuse osmootne rõhk temperatuuril 17° C?

Lahendus. Glükoosi $C_6H_{12}O_6$ molekulkaal on 180; 1,8 g glükoosi moodustab 0,01 mooli; lahuse ruumala on 100 ml = 0,1 liitrit. Lahuse kontsentratsioon $c = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1 \frac{\text{mool}}{1}$; $T = 273 + t = 273 + 17 = 290°$. Osmootse rõhu arvutame atmosfäärides ja seepärast võtame $R = 0{,}082$.

Asetades need suurused van't Hoffi valemisse (3), saame

$$\pi = 0{,}1 \cdot 0{,}082 \cdot 290 \approx 2{,}4 \text{ at.}$$

2. ülesanne. 300 ml lahuses sisaldub 0,31 g tundmatut mitteelektrolüüti. Lahuse osmootne rõhk temperatuuril 27° C on 312 mm Hg. Arvutada aine molekulkaal.

Lahendus. Tähistame otsitava molekulkaalu tähega M. Valemis (1) on tähega n tähistatud lahustunud aine moolide arv, s. t. $n = \frac{m}{M}$, kus m on võetud ainekoguse kaal (antud juhul $m = 0{,}31$ g).

Kontsentratsioon $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{VM}$. Asetades viimase avaldise van't Hoffi valemisse, saame:

$$\pi = \frac{m}{VM} \cdot RT, \tag{4}$$

kust

$$M = \frac{mRT}{\pi V}. \tag{5}$$

Ülesande tingimuste kohaselt $m = 0{,}31$ g; $R = 62{,}3$; $T = 273 + 27 = 300$; $V = 300$ ml $= 0{,}3$ liitrit; $\pi = 312$ mm. Asetades need suurused valemisse (5), saame:

$$M = \frac{0{,}31 \cdot 62{,}3 \cdot 300}{312 \cdot 0{,}3} \approx 62.$$

Valemit (5) saab kasutada mitteelektrolüütide molekulkaalu leidmiseks katselisel teel.

§ 7. Difusiooni ja osmoosi tähtsus. Difusiooni- ja osmoosinähtused mängivad väga suurt osa loomade ja taimede elus ning neid kasutatakse sageli ka tehnikas.

Nii on difusiooninähtus taimede süsiniktoitumise ja juurte kaudu toitumise aluseks.

Ka toidu omastamine loomade poolt on seotud difusiooninähtustega: allaneelatud toit läheb seedimisprotsessis lahustunud olekusse, difundeerub läbi sooleseinte ja omastatakse organismi poolt. Kergesti lahustuvaid aineid (näiteks suhkrut) omastab organism kergesti ja kiiresti. Lahustumatuid ja seetõttu mittedifundeeruvaid aineid organism otseselt ei omasta.

Difusioon mängib suurt osa loomade ja taimede hingamisprotsessis.

Difusiooninähtusi kasutatakse laialdaselt tehnikas. Suhkru saamiseks suhkrupeetidest näiteks lõigatakse viimased peeneks ja paigutatakse erilistesse metallnõudesse (difuusoritesse), millest lastakse läbi kuuma vee vool. Suhkrupeedis olev suhkur difundeerub seejuures möödavoolavasse vette. Saadud lahusest eraldatakse kristalne suhkur.

Osmootne rõhk taimerakkudes tekitab taimekudede pingsuse. Selle rõhu tõttu omandavad taimede rohtsed organid tugevuse ja elastsuse. Põua saabumisel on taimedest auruva vee kogus suurem kui nende poolt saadava vee kogus, mille tõttu osmootne rõhk rakkudes langeb ja taim närbub. Kui närbunud taim saab vajalikul hulgal vett, siis osmootne rõhk rakkudes taastub ja taim omandab uuesti värske välimuse.

Inimese vere osmootne rõhk on 7,7 kuni 8,1 at. Umbes 60% sellest rõhust on normaalsetes tingimustes põhjustatud naatriumkloriidist. Tunduvate verekaotuste puhul (näiteks raskete haavade korral) viiakse organismi nn. füsioloogilist keedusoolalahust. Selleks, et see lahus ei põhjustaks verega kokkupuutuvate rakkude paisumist või kokkusurumist, on vajalik, et vereringesse

viidava keedusoolalahuse osmootne rõhk oleks samuti umbes 8 at. Sellele rõhule vastab üheprotsendiline keedusoolalahus (füsioloogiline lahus).

§ 8. Raoult'i seadused. Vedelike aurumine toimub igasugustel temperatuuridel. Vedeliku kohal oleval aurul on teatud rõhk. Kui aur küllastab ruumi, siis on tema rõhk antud temperatuuril täiesti kindel suurus. Temperatuuri tõusuga suureneb ka aururõhk.

Mingi aine lahustamine vedelikus raskendab alati suuremal või väiksemal määral vedeliku aurumist, mis on tingitud lahustunud aine ja lahusti molekulide vastastikusest toimest. Aururõhk on lahuse kohal alati väiksem kui puhta lahusti kohal (samal temperatuuril). Rõhu vähenemine (depressioon) on seda suurem, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. Toome andmed väävelhappe mitmesuguse kontsentratsiooniga lahuste kohta (0° C juures):

H_2SO_4 kogus grammides 100 g vee kohta	Küllastatud veeauru rõhk happelahuse (mm) kohal	Veeauru rõhk puhta vee kohal (mm)	Aururõhu vähenemine (depressioon) võrreldes puhta veega (mm)
0 (puhas vesi)	4,579	4,579	—
10	4,396	4,579	0,183
20	4,149	4,579	0,430
30	3,850	4,579	0,729
40	3,503	4,579	1,076
50	3,119	4,579	1,460
60	2,713	4,579	1,866
70	2,325	4,579	2,254

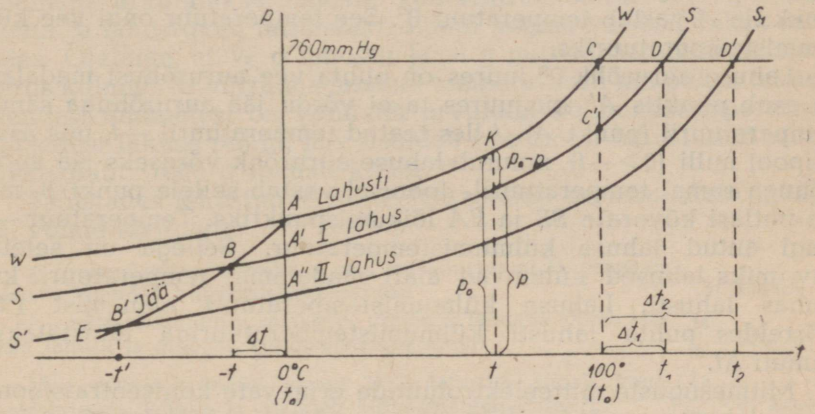
Raoult tegi kindlaks, et aururõhu vähenemine lahuse kohal ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi loomusest, vaid ainult lahustunud aine ja lahusti osakeste hulga vahekorrast. Raoult'i valemil on järgmine kuju:

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{n}{N+n}, \qquad (1)$$

kus p_o on puhta lahusti aururõhk; p — lahusti aururõhk antud kontsentratsiooniga lahuse kohal; n — lahustunud aine moolide arv; N — lahusti moolide arv. Suurus $\frac{p_o - p}{p_o}$ kujutab enesest lahusti aururõhu suhtelist vähenemist. Murdu $\frac{n}{N+n}$ nimetatakse lahustunud aine molaarseks osaks. Kasutades neid nimetusi, saab Raoult'i valemit sõnastada järgmiselt:

lahusti aururõhu suhteline vähenemine võrdub lahustunud aine molaarse osaga.

Aururõhu alanemine lahustes võrreldes puhta lahustiga esineb igal temperatuuril. Joonisel 48 näitab kõver *WW* puhta lahusti aururõhu muutumist temperatuuri tõusuga. Kõverad *SS* ja $S'S_1$ näitavad kahe lahuse aururõhu muutumist, kusjuures teise lahuse kontsentratsioon on esimese omast suurem. Kõverad *SS* ja $S'S_1$ asuvad kõverast *WW* allpool. Samal joonisel on toodud jää aururõhu kõver *EA*.



Joon. 48. Jää, vee ja kahe erineva kontsentratsiooniga vesilahuse aururõhu kõverad.

Jooniselt nähtub, et lahuse kohal on aururõhk p seda väiksem, vahe $p_0 - p$ aga seda suurem, mida suurem on lahuse kontsentratsioon (vastavalt Raoult'i valemile).

Vedelik keeb sellel temperatuuril, kus tema aururõhk muutub võrdseks atmosfääri rõhuga. Puhas vesi keeb normaalsel atmosfääri rõhul (760 mm Hg) temperatuuril 100° C (punkt *C* kõveral *WW*). Aururõhk lahuse kohal asub nimetatud temperatuuril (100°) madalamal — punktis *C'*. Seepärast lahus 100° juures veel ei kee. Selleks, et lahust viia keemiseni, tuleb temperatuuri tõstmise teel viia tema aururõhk kuni atmosfääri rõhuni (punkt *D* kõveral *SS*). See saavutatakse mingil temperatuuril t_1, kusjuures $t_1 > 100°$. Niisiis:

> *lahuse keemistemperatuur on puhta lahusti keemistemperatuurist kõrgem.**

Lahuse keemistemperatuuri tõusu (võrreldes puhta lahuse keemistemperatuuriga) tähistatakse Δt. Kreeka tähega Δ (delta)

---

* See reegel ei kehti lahuste kohta, mis sisaldavad lenduvaid aineid. Piirituse vesilahused näiteks keevad alati madalamatel temperatuuridel kui puhas vesi. Lahused keevad lahustist kõrgemal temperatuuril sel juhul, kui lahustunud aine keemistemperatuur on lahusti keemistemperatuurist kõrgem vähemalt 150° C.

tähistatakse üldiselt v a h e t ühe ja sama suuruse mingi kahe väärtuse vahel. Antud juhul $\Delta t = t_1 - t_o$, kus t_o on puhta lahusti keemistemperatuur ja t_1 — antud kontsentratsiooniga lahuse keemistemperatuur (puhta vee puhul $t_o = 100°$).

Iga vedelik külmub sellel temperatuuril, mille juures tema aururõhk muutub võrdseks sama aine kristallide aururõhuga. Jooniselt 48 nähtub, et punktis A on puhta vee ja jää aururõhud võrdsed (selles punktis kõverad WW ja EA lõikavad teineteist). Punktile A vastab temperatuur 0°. See temperatuur ongi vee külmumistemperatuuriks.

Lahuse aururõhk 0° juures on puhta vee aururõhust madalam ja asub punktis A', kusjuures ta ei võrdu jää aururõhuga samal temperatuuril (punkt A). Alles teatud temperatuuril $-t$, mis asub allpool nulli ($0>-t$), muutub lahuse aururõhk võrdseks jää aururõhuga samal temperatuuril. Joonisel vastab sellele punkt B, mis on ühtlasi kõverate SS ja EA lõikumispunktiks. Temperatuur $-t$ ongi antud lahuse külmumistemperatuur. Sellega on seletatav, miks lahused külmuvad alati madalamal temperatuuril kui puhas lahusti. Lahuse külmumistemperatuuri alanemist (°C) võrreldes puhta lahusti külmumistemperatuuriga tähistatakse samuti Δt.

Mitmesuguste mitteelektrolüütide erinevate kontsentratsioonidega lahuste uurimise tulemusena määrati kindlaks järgmised seadused (Raoult'i seadused).

1. Antud lahusti ja lahustunud aine puhul on lahuse keemistemperatuuri tõus ja külmumistemperatuuri alanemine võrdeline lahuse kontsentratsiooniga.

2. Antud lahusti puhul ei olene lahuse keemistemperatuuri tõus ja külmumistemperatuuri alanemine lahustunud aine iseloomust, vaid ainult selle aine ja lahusti osakeste hulga vahekorrast.

Joonisel 48 toodud andmed illustreerivad neid seadusi. Mida suurem on lahuse kontsentratsioon, seda madalamal kõvera WW all asub kõver $S'S_1$. Selleks, et külmuks teine lahus, millel on esimesest suurem kontsentratsioon, on tarvis suuremat temperatuuri alanemist (punkt B'). Samuti ka selleks, et viia teine lahus keemiseni, tuleb teda soojendada kõrgema temperatuurini (punkt D'), kusjuures, nagu nähtub jooniselt, $\Delta t_2 > \Delta t_1$.

Näide esimese seaduse illustreerimiseks: 50 g suhkru lahus 1000 g vees külmub temperatuuril —0,27° C; 100 g suhkru lahus samas veehulgas külmub temperatuuril —0,54° C. Kontsentratsiooni kahekordsele suurenemisele vastab seega külmumistemperatuuri kahekordne alanemine.

Näide teise seaduse illustreerimiseks: valmistame kolm lahust, mis sisaldavad: 1) 0,5 mooli roosuhkrut, 2) 0,5 mooli glükoosi ja 3) 0,5 mooli glütseriini samas veehulgas. Nendes lahustes on

lahustunud aine ja lahusti osakeste hulga vahekord ühesugune.* Nagu katse näitab, on nende külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus ühesugune.

Raoult'i seadused on nagu van't Hoffi osmootse rõhu seadusedki maksvad ainult lahjendatud lahuste kohta.

§ 9. Krüoskoopia.** Selleks, et saada keemistemperatuuride tõusu ja külmumistemperatuuride alanemise kohta võrreldavaid andmeid, arvutatakse lahuste kontsentratsioonid 1000 g lahusti kohta ja lahustunud mitteelektrolüüdi kogust väljendatakse moolides. Oletame, et W g lahustit ja m g mitteelektrolüüti sisaldav lahus külmub Δt võrra madalamal temperatuuril kui puhas lahusti. Nendest andmetest on võimalik arvutada külmumistemperatuuri alanemist lahuse puhul, mis sisaldab ühe mooli lahustunud mitteelektrolüüti 1000 g lahusti kohta.***

Tähistades lahustunud mitteelektrolüüdi molekulkaalu tähega M, võime kirjutada:

m grammi mitteelektrolüüti, mis on lahustunud W grammis lahustis, alandab külmumistemperatuuri	Δt kraadi
1 g mitteelektrolüüti samas W grammis lahustis annab lahjema lahuse ja alandab külmumistemperatuuri	$\frac{\Delta t}{m}$ kraadi
M g mitteelektrolüüti samas W g lahustis annab kontsentreerituma lahuse ja alandab külmumistemperatuuri	$\frac{\Delta t}{m} \cdot M$ kraadi
M g mitteelektrolüüti, kui teda õnnestuks lahustada mitte W grammis lahustis, vaid ainult 1 grammis, annaks veel kontsentreerituma lahuse ja alandaks külmumistemperatuuri	$\frac{\Delta t \cdot M}{m} \cdot W$ kraadi
M grammi mitteelektrolüüti, mis on lahustunud 1000 g lahustis, annab lahjema lahuse kui eelmisel juhul ja alandab külmumistemperatuuri	$\frac{\Delta t \cdot M \cdot W}{m \cdot 1000}$ kraadi

Niisugusel viisil saadud suurust tähistatakse tähega K ja teda nimetatakse krüoskoopiliseks konstandiks. Järelikult

$$K = \frac{\Delta t \cdot M \cdot W}{m \cdot 1000} . \qquad (1)$$

Niisiis, krüoskoopiline konstant näitab, mitme kraadi võrra külmub 1000 g lahustist ja ühest moolist mitteelektrolüüdist koosnev lahus madalamal temperatuuril kui puhas lahusti.

Näide. Katseliselt on leitud, et 0,38 g suhkrust ja 20 g veest koosnev lahus külmub temperatuuril —0,1035°. Arvutada krüoskoopiline konstant.

---

* Kõikide ainete moolid sisaldavad sama arvu molekule.

** Kreekakeelsest sõnast *krüos* — jäine külmus. Krüoskoopia on keemia osa, mis käsitleb lahuste külmumise tingimusi.

*** Oletades, et niisuguste lahuste puhul on veel maksev võrdelisus lahuse kontsentratsiooni ja külmumistemperatuuri alanemise vahel.

Selles näites $m = 0{,}38$ g, $W = 20$ g. Suhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$ mool kaalub 342 g ($M = 342$ g); $\Delta t = 0° - (-0{,}1035°) = 0{,}1035°$. Asetades need suurused valemisse (1), saame:

$$K = \frac{0{,}1035 \cdot 342 \cdot 20}{1000 \cdot 0{,}38} = 1{,}86°.$$

Järelikult vee krüoskoopiline konstant on 1,86°. Sama külmumistemperatuuri alanemise oleksime saanud ka teiste mitteelektrolüütide (glükoosi, karbamiidi, glütseriini, piirituse jne.) vesilahuste uurimisel. Sellest järeldub, et krüoskoopiline konstant on antud lahusti puhul püsiv suurus, mis ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi iseloomust. Nii näiteks kõikide bensoolist valmistatud lahuste krüoskoopiline konstant on 5,1; mitmesuguste ainete lahustamisel äädikhappes saame $K = 3{,}9$ jne. Järelikult krüoskoopiline konstant iseloomustab lahustit, mitte aga lahustunud ainet.

Mõnede lahustite krüoskoopilised konstandid on toodud järgnevas tabelis.

Krüoskoopilised konstandid

Lahusti		K Lahusti krüoskoopiline konstant (° C)
nimetus	valem	
Vesi	H_2O	1,86
Bensool	C_6H_6	5,1
Naftaliin	$C_{10}H_8$	6,9
Nitrobensool . . .	$C_6H_5NO_2$	6,9
Äädikhape . . .	CH_3COOH	3,9
Aniliin	$C_6H_5NH_2$	5,87

§ 10. Ebullioskoopia.* Katselisel teel saadud andmete alusel on võimalik arvutada keemistemperatuuri tõusu, mis esineks lahuse puhul, mis sisaldab 1 mooli lahustunud mitteelektrolüüti 1000 g lahusti kohta. Saadud suurust nimetatakse *ebullioskoopiliseks konstandiks* ja tähistatakse tähega E.

Arutledes samuti nagu krüoskoopilise konstandi valemi tuletamisel, saame ebullioskoopilise konstandi kohta järgmise valemi:

$$E = \frac{\Delta t \cdot M \cdot W}{1000 \cdot m},$$

kus Δt on katseliselt leitud keemistemperatuuri tõus lahuse puhul, mis sisaldab m grammi mitteelektrolüüti W grammis lahustis.

Vee ebullioskoopiline konstant on 0,516°. Sama suuruse võrra tõuseb kõikide 1000 g lahustis ühte mooli mistahes mitteelektro-

* Ladinakeelsest sõnast *ebullio* — hakkan keema. Ebullioskoopia on keemia osa, mis uurib lahuste keemise tingimusi.

lüüti (glükoosi, suhkrut, karbamiidi jne.) sisaldavate vesilahuste keemistemperatuur. Järelikult ka ebullioskoopiline konstant ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi iseloomust; ta iseloomustab samuti lahustit, mitte aga lahustunud ainet.

Järgnevas tabelis on toodud mõnede lahustite ebullioskoopilised konstandid.

Ebullioskoopilised konstandid

Lahusti		E
nimetus	valem	Lahusti ebullioskoopiline konstant (°C)
Vesi	H_2O	0,516
Etüüleeter	$(C_2H_5)_2O$	1,83
Etüülalkohol . . .	C_2H_5OH	1,04
Väävelsüsinik . .	CS_2	2,3
Kloroform	$CHCl_3$	3,8
Atsetoon	$(CH_3)_2CO$	1,48
Bensool	C_6H_6	2,6
Aniliin	$C_6H_5NH_2$	3,69

Krüoskoopilise ja ebullioskoopilise konstandi valemid võimaldavad lahendada rea ülesandeid.

N ä i d e 1. Mitu grammi etüleenglükooli on tarvis lisada 3 kg veele radiaatorivedeliku valmistamiseks, mis külmub alles —15° C juures?

Antud juhul $\Delta t = 15°$, $W = 3000$ g, $M = 62$ g, $K = 1{,}86$ (tabelist). Otsitav suurus on m.

Valemist (1) leiame

$$m = \frac{\Delta t \cdot M \cdot W}{1000 \cdot K}.$$

Asetame sellesse avaldisse arvulised andmed:

$$m = \frac{15 \cdot 62 \cdot 3000}{1000 \cdot 1{,}86} = 1500 \text{ g}.$$

Ülesseatud tingimustele vastava radiaatorivedeliku saamiseks tuleb järelikult võtta 3 kg vee kohta 1,5 kg etüleenglükooli.

Nii valmistatud radiaatorivedelikke nimetatakse a n t i f r i i s i d e k s. Antifriiside valmistamiseks kasutatakse peale etüleenglükooli ka glütseriini, etüülalkoholi ja teisi aineid. Sageli kasutatakse nende segu.

N ä i d e 2. Arvutada, mitu grammi glütseriini $C_3H_5(OH)_3$ tuleb lisada 500 g veele selleks, et tõsta lahuse keemistemperatuuri 102 kraadini.

Antud juhul on $\Delta t = 2°$, $M = 92$ g, $E = 0{,}516$ (tabelist), $W = 500$ g. Otsitav suurus on m.

Ebullioskoopilise konstandi valemist leiame

$$m = \frac{\Delta t \cdot M \cdot W}{1000 \cdot E}.$$

Asetades valemisse arvulised väärtused, saame

$$m = \frac{2 \cdot 92 \cdot 500}{1000 \cdot 0{,}516} = 177 \text{ g}.$$

Nii on temperatuuril 102° C keeva vedeliku valmistamiseks tarvis 500 g vee kohta võtta 177 g glütseriini.

N ä i d e 3. 75 g vees lahustati 0,51 g mingit ainet (mitteelektrolüüti). Katseliselt tehti kindlaks, et lahus külmub 0,037° alla nulli. Nende andmete põhjal arvutada lahustatud aine molekulkaal.

Siin $K = 1{,}86$, $\Delta t = 0{,}037$, $m = 0{,}51$, $W = 75$. Otsitav suurus on M. Valemist (1) leiame

$$M = \frac{1000 \cdot m \cdot K}{\Delta t \cdot W}.$$

Asetades viimasesse valemisse arvulised suurused vastavalt ülesande tingimustele, saame

$$M = \frac{1000 \cdot 0{,}51 \cdot 1{,}86}{0{,}037 \cdot 75} = 342.$$

Niisiis lahustunud aine molekulkaal on 342. See on suhkur $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Siit nähtub, et krüoskoopia ja ebullioskoopia meetodeid võib kasutada mitmesuguste ainete molekulkaalude määramiseks katselisel teel.

§ 11. Kõrvalekaldumised van't Hoffi ja Raoult'i seadustest. Real juhtudel lahuste osmootne rõhk, külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus erinevad tunduvalt suurustest, mida võiks oodata eespool käsitletud seaduste järgi. Nii näiteks bensooli krüoskoopiline konstant on 5,12°C, etüülalkoholi C_2H_5OH lahustamisel bensoolis aga on see 2,5° C, s. t. üle kahe korra väiksem. Põhjus seisab siin ilmselt selles, et etüülalkoholi lahustamisel bensoolis enamik lahustatava aine molekule ühineb (assotsieerub) kahekaupa. Seepärast on lahuses üksikuid osakesi peaaegu kaks korda vähem, kui on piirituse molekule ühes moolis.

Palju levinenumaks ja tähtsamaks kõrvalekaldumiseks van't Hoffi ja Raoult'i seadustest on asjaolu, et elektrolüütide lahuste külmumistemperatuuri alanemine ja keemistemperatuuri tõus on ebanormaalselt suur. Kui näiteks valmistada lahused, mis sisaldavad 1000 g vees vastavalt 1 mooli suhkrut ja 1 mooli kaaliumkloriidi, siis esimese lahuse puhul on külmumistemperatuuri alanemine täielikus vastavuses Raoult'i seadusega (s. t. 1,86° C), teise lahuse puhul aga on külmumistemperatuuri alanemine 3,58°C, s. t. peaaegu kaks korda teoreetilisest suurem. Käsitletud

nähtus saab ilmselt olla ainult selle tulemuseks, et kaaliumkloriidi molekulid lagunevad (dissotsieeruvad) lahustumisel väiksemateks osakesteks. Need osakesed eksisteerivad lahuses iseseisvalt, etendades nagu üksikute molekulide osa. Seepärast on kaaliumkloriidi lahuses üksikuid osakesi peaaegu kaks korda rohkem, kui on molekule lahustatava aine moolis, mis põhjustabki peaaegu kahekordselt suurema külmumistemperatuuri alanemise.

Samasugune ebanormaalselt suur külmumistemperatuuri alanemine, mis on tingitud lahustunud aine molekulide dissotsiatsioonist vesilahuses, on iseloomustav enamikule hapetest, leelistest ja sooladest. Oletust, et nimetatud ainete molekulid lagunevad vesilahuses väiksemateks osakesteks, kinnitab täielikult elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria, mille käsitlemisele on pühendatud järgmine peatükk.

Laboratoorsed tööd

18. töö. Happe kontsentratsiooni määramine leelisega tiitrimise teel.

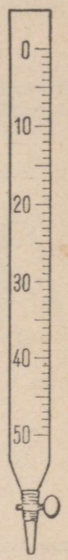
Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

soolhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe lahused (lahuste kontsentratsioon grammides liitri kohta peab olema õpetajale teada, õpilastele aga mitte), fenoolftaleiini piirituslahus tilkpudelis, tiitritud naatriumhüdroksüüdi-lahus (lahuse tiiter on märgitud pudeli etiketile ja teatatakse õpilastele).

b) *Nõud ja seadised:*

büretid, pipetid mahutavusega 10 ml, koonilised kolvid mahutavusega 100—150 ml, klaas.



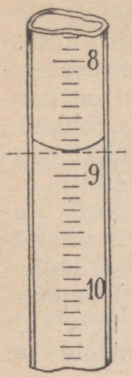
Joon. 49. Bürett.

Töö teostamise kord:

1. *Büreti ettevalmistamine.* Bürett (joon. 49) kraaniveega hästi läbi pesta, seejärel loputada destilleeritud veega ning siis hoolikalt loputada selle leelise lahusega, millega ta pärast täidetakse. Pärast seda valada büretti peaaegu suudmeni tiitritud naatriumhüdroksüüdi-lahust ja kinnitada bürett statiivile. Asetada büreti alla klaas ja kiiresti avada näpits, et väljavoolava lahusejoaga kõrvaldada kogu näpitsa all olev õhk. Pärast seda lasta vedeliku nivoo büretis skaala nullile, mille järel bürett on tiitrimiseks valmis.

2. *Uuritava happelahuse proovi võtmine.* Pesta puhtaks kolm koonilist kolbi ja loputada neid destilleeritud veega (pärast veega loputamist ei tohi kolbe mingil tingimusel enam loputada leelisega või happega). Võtta pipett, pesta ta veega puhtaks ja seejärel loputada teda uuritava happelahusega. Pärast seda imeda suuga happelahust pipetti mahutavuse märgist kõrgemale (ettevaatlikult — jälgida, et hape ei satuks suhu!) ja hoides pipetti nii, nagu on näidatud joonisel 44, lasta hapet seni pipetist välja, kuni vedeliku menisk langeb ühte pipeti mahutavuse märgiga. Seejärel lasta pipetis sisalduv hape ühte ettevalmistatud koonilisse kolbi. Samal viisil võtta 10-milliliitrilised proovid ka teise ja kolmandasse kolbi.

3. *Happe tiitrimine leelisega.* Igasse ettevalmistatud kolbi lasta tilkpudelist 3 tilka fenoolftaleiini piirituslahust. Statiivi plaadile asetada leht puhast paberit ja sellele büreti alla üks kolbidest. Pärast seda lasta pikkamööda büretist kolbi leeliselahust, liigutades kogu aeg kolvi sisu (ringliikumisega). Tuleb



Joon. 50. Lugemi võtmine büreti skaalalt.

taotleda seda, et indikaatori värvus muutuks ühe juurdelastava leelisetilga mõjul (mida kahvatum on saadav roosa värvus, seda parem). Kui lahuse värvus ei kao loksutamisel ühe minuti jooksul, siis tiitrimine lõpetada. Büreti skaalalt lugeda kulunud leelise ruumala meniski alumise serva järgi, nagu on näidatud joonisel 50. Kulunud leelise ruumala määrata 0,1 ml täpsusega. Samal viisil teostada ka teises ja kolmandas kolvis oleva happe tiitrimine. Tulemused (s. o. kulutatud leelise ruumalad) ei tohi üksteisest erineda rohkem kui 0,2 ml. Kui mingi proov erineb tunduvalt teistest, siis seda ei arvestata ja tiitritakse veel 10 ml happelahust. Saadud tulemustest arvutatakse aritmeetiline keskmine.

4. *Happe kontsentratsiooni arvutamine.* Otsitav kontsentratsioon arvutatakse järgmise skeemi järgi:

a) lähtudes leeliselahuse tuntud tiitrist, arvutatakse naatriumhüdroksüüdi kogus grammides, mis sisaldus keskmises tiitrimiseks kulunud leeliselahuses;

b) kirjutatakse neutraliseerimisreaktsiooni võrrand;

c) võrrandi järgi arvutatakse tiitrimiseks kulunud leelisekogusele vastava happekoguse kaal;

d) arvutatakse happe kontsentratsioon grammides lahuse liitri kohta (see ongi käesoleva töö tulemus, mida tuleb näidata õpetajale).

XI peatükk

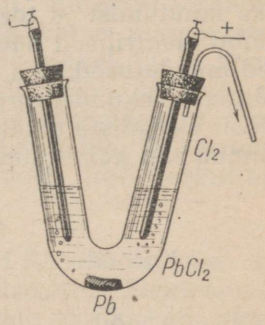
ÜLDTEADMISI ELEKTROKEEMIAST

§ 1. **Elektrijuhtivus.** Aineid, mis juhivad elektrit, nimetatakse elektrijuhtideks. Elektrijuhtide hulka kuuluvad metallid, süsi, paljude ainete vesilahused jne. Aineid, mis elektrivoolu ei juhi, nimetatakse mittejuhtideks ehk isolaatoriteks (ladinakeelsest sõnast *isolare* — eraldama). Mittejuhtide hulka kuuluvad klaas, kautšuk, portselan, eboniit jne.

Absoluutseid mittejuhte ei ole. Tavalised mittejuhid juhivad samuti elektrivoolu, kuid nende elektrijuhtivus on miljoneid kordi elektrijuhtide juhtivusest väiksem ja enamikul juhtudel ei oma praktilist tähtsust.

Elektrijuhid jaotatakse kahte rühma — esimest ja teist liiki elektrijuhtideks. Esimest liiki elektrijuhtide hulka kuuluvad kõik metallid. Neid iseloomustab see, et voolu läbiminekul ei toimu neis keemilisi muutusi. Peale selle väheneb enamiku esimest liiki elektrijuhtide juhtivus temperatuuri tõusuga.

Teist liiki elektrijuhtide hulka kuuluvad näiteks sulatatud soolad, samuti hapete, leeliste ja soolade lahused. Elektrivoolu läbiminekul toimuvad teist liiki elektrijuhtides keemilised muutused. Selles on kerge veenduda, lastes U-torus olevast sulatatud seatinakloriidist läbi elektrivoolu (joon. 51). Anoodil (positiivne elektrood) eraldub seejuures gaasiline kloor, katoodil (negatiivne elektrood) aga metalliline seatina. Seatinakloriid laguneb lihtaineteks järgmise võrrandi järgi:



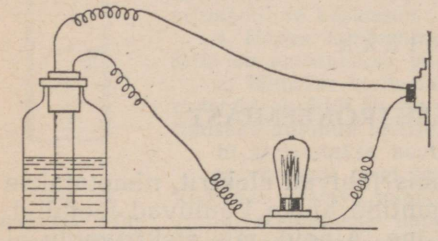
Joon. 51. Sulatatud seatinakloriidi elektrolüüs.

$$PbCl_2 = Pb + Cl_2.$$

Ainete keemilist lagunemist elektrivoolu toimel nimetatakse elektrolüüsiks.

Tuleb märkida, et erinevalt esimest liiki elektrijuhtidest tõuseb teist liiki elektrijuhtide juhtivus temperatuuri tõusuga.

§ 2. Elektrolüüdid ja mitteelektrolüüdid. Puhas vesi peaaegu ei juhi elektrivoolu. Selles on kerge veenduda, kui lasta veest läbi elektrivoolu ja vooluringi lülitada elektrilamp (joon. 52). See, et lamp ei põle, näitab märgatava voolu puudumist vooluringis.* Niisuguste ainete, nagu suhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$, glükoosi $C_6H_{12}O_6$, karbamiidi $CO(NH_2)_2$ jne. lahused ei juhi samuti elektrivoolu. Hapete, soolade ja leeliste lahused juhivad elektrivoolu (on elektrijuhid). Aineid, millede vesilahused juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks; aineid, millede vesilahused ei juhi elektrivoolu, nimetatakse mitteelektrolüütideks. Järelikult suhkur, glükoos, karbamiid ja neile sarnanevad ained on mitteelektrolüüdid, happed, leelised ja soolad aga on elektrolüüdid.



Joon. 52. Elektrijuhtivuse proovimise seadis.

§ 3. Elektrolüüsi primaarsed ja sekundaarsed nähtused. Elektrolüüsil tuleb vahet teha primaarsete ja sekundaarsete nähtuste vahel. Primaarseteks nähtusteks on oksüdeerumise-redutseerumise elektronprotsessid, mis põhjustavad iooni laengu nulliks muutumist ja toimuvad elektrivoolu energia arvel. Nii tekkinud elektriliselt neutraalsete osakestega toimuvad sageli edasised muudatused, mis on juba sekundaarseteks nähtusteks. Lihtsa näitena sekundaarprotsesside kohta võib tuua NaCl elektrolüüsi. Gaasiliste ainete H_2 (katoodil) ja Cl_2 (anoodil) eraldumine toimub siin kahes staadiumis:

	Primaarprotsess	Sekundaarprotsess
Katood:	$H^+ + e = H$ (redutseerumine)	$H + H = H_2$
Anood:	$Cl^- - e = Cl$ (oksüdeerumine)	$Cl + Cl = Cl_2$

Sekundaarprotsesse ei teki elektrolüüsil sel juhul, kui elektroodidel eralduvad ained saavad katse tingimustes eksisteerida iseseisvalt, kusjuures need ained ei reageeri elektroodide materjaliga ega lahustiga. Niisuguse juhu näitena võib tuua $CuCl_2$ elektrolüüsi grafiitelektroodidega.

* Vee kaduvväikest elektrijuhtivust saab määrata ainult väga tundlike mõõteriistade abil.

Enamikul juhtudel aga esineb elektrolüüsil suuremal või väiksemal määral keerukaid sekundaarprotsesse. Niisuguse näiliselt lihtsa juhu uurimine, nagu seda on lahjendatud väävelhappe elektrolüüs, toob ilmsiks suure arvu sekundaarprotsesse. Nii näiteks toimub H_2 (katoodil) ja O_2 (anoodil) eraldumine. On tähele pandud H_2O_2 tekkimist. Seejuures väävelhappe hulk lahuses ei muutu. $NaNO_3$ elektrolüüsil kontsentreerub katoodi ümbritsevasse vedelikku (katoodivedelikku) naatriumhüdroksüüd NaOH ja eraldub vaba H_2. Anoodivedelikku aga kontsentreerub lämmastikhape HNO_3 ja eraldub vaba O_2. Leelise olemasolu katoodivedelikus ja happe olemasolu anoodivedelikus saab kergesti kindlaks teha indikaatorite abil.

Sekundaarprotsesside vältimiseks toodetakse niisuguseid aktiivseid (kergesti oksüdeeruvaid) metalle, nagu naatrium, kaalium, magneesium, kaltsium jt., ainult sulatatud soolade või hüdroksüüdide elektrolüüsi teel. Nimetatud metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil ei tekiks puhtad (vabad) metallid, vaid nende hüdroksüüdid (sekundaarprotsesside tulemusena).

Elektrolüüsi sekundaarprotsesse kasutatakse sagedasti rea ainete saamiseks elektrokeemilisel teel. Kirjeldatud viisil saadakse käesoleval ajal näiteks mõningaid soolasid (bertolee sool, pleeksoolad) ja rida teisi keemilisi preparaate.

Sekundaarprotsessid etendavad suurt osa galvaanilisel metallidega katmisel (nikeldamisel, hõbetamisel, kadmiumiga katmisel jne.). Kui näiteks elektrolüüsida $NiSO_4$ vesilahust, võttes anoodiks metallilise nikli, katoodiks aga nikeldamisele kuuluva eseme, siis võib tähele panna järgmist pilti. Katoodil eraldub nikkelsulfaadist $NiSO_4$ metalliline nikkel, mis katab nikeldatava eseme pinna, anoodil aga lahustub metalliline nikkel, nii et kogu elektrolüüsi protsessi vältel nikkelsulfaadi kogus lahuses ei muutu, kuid anood lahustub järk-järgult. Selle tulemusena toimub elektrolüüsil nagu nikli üleminek anoodilt katoodile. Samasugused nähtused esinevad metallide puhastamisel (rafineerimisel) elektrokeemilisel teel.

§ 4. Elektrolüüsi praktiline kasutamine. Käesoleval ajal on elektrokeemia kasvanud võimsaks tööstusharuks. Elektrolüüsi teel valmistatavate ja puhastatavate objektide arv kasvab pidevalt. Tähtsamad elektrolüüsi rakendusalad on järgmised.

1. Galvanosteegia on ühe metalli teisega katmise elektrokeemiline viis. Tavaliselt kasutatakse seda oksüdeeruvate (roostetavate) metallide katmisel püsivamate metallidega (kuldamine, hõbetamine, nikeldamine jne.).

Samale põhimõttele on rajatud metallide elektrokeemiline puhastamine (rafineerimine). Rafineerimiseks valmistatakse näiteks puhastamata vasest anood, katoodina aga kasutatakse puhtast vasest plaati. Elektroodid lastakse vasksulfaadi lahusesse (vanni). Elektrolüüsil eraldub katoodil puhas metall anoodi

metalli arvel, kõik lisandid aga langevad elektrolüüsivanni põhja. Samal viisil saadakse ka puhast seatina, rauda, niklit ja teisi metalle.

Galvanosteegiliste tööde hulka võib lugeda ka õmbluseta metalltorude saamist elektrolüütilisel teel.

2. Galvanoplastika. Galvanoplastika abil saadakse reljeefseid kujutisi. Kopeeritavalt esemelt võetakse vahast koopia (negatiiv ehk matriits), selle pind kaetakse grafiidiga (elektrijuhtivuse andmiseks) ja see paigutatakse katoodina mingi metalli soola lahusesse (vanni). Anoodina kasutatakse samast metallist plaati. Elektrolüüsil tekib negatiivile metallikiht, mida saab temalt ära võtta (positiiv).

3. Elektrometallurgia on laialdane tööstusharu puhaste metallide saamiseks nende ühenditest (maakidest). Alumiiniumi näiteks saadakse elektrolüütiliselt alumiiniumoksüüdist Al_2O_3 (vt. XXII ptk., § 10). Metallilist naatriumi, kaaliumi, magneesiumi ja teisi metalle saadakse samuti elektrolüüsi teel.

4. Keemiliste preparaatide saamine. Elektrolüüsi teel saadakse käesoleval ajal väga palju mitmesuguseid keemilisi ühendeid: leelisi, pleeksoolasid jne.

5. Vee puhastamine. Viimasel ajal on suure tähtsuse omandanud vee elektrokeemiline puhastamine. See toimub vees sisalduvate soolade elektrolüütilise kõrvaldamise teel. Nii saadakse väga pehme vesi, mis puhtuselt on lähedane destilleeritud veele.

Elektrokeemia valdkonda kuulub ka paljude keemiliste protsesside jaoks vajalike kõrgete temperatuuride saamine elektrivoolu kasutamise teel (elektrotermia). Elektrotermiliselt saadakse paljusid sulameid ja terast, samuti ka fosforit fosforiitidest ja rida teisi keemiasaadusi. Leiab rakendamist ka metallide elektrolüütiline poleerimine.

Elektrokeemia areng on seotud vene teadlaste silmapaistvate töödega. Nii avaldas V. V. Petrov (1803) enne Faraday'd ja Davy't oma tööd rea keemiliste ühendite (vee, elavhõbeoksüüdi, seatinaoksüüdi, tinaoksüüdi jne.) elektrolüüsi alal. Nende ainete elektrolüüsi teostas ta määratu suure patarei abil, mis koosnes 4200 vask- ja tsinkkettakesest. Grotthuss väljendas juba 1805. aastal mõtte, et keemilised protsessid on oma olemuselt elektrilised. B. Jacobi (1837) leiutas galvanoplastika. Ta kirjutas täie õigusega: „Galvanoplastika kuulub täielikult Venemaale; siin sai ta oma alguse ja arengu." I. A. Kablukov teostas tähtsaid uurimisi mittevesilahuste elektrokeemia alal.

§ 5. Elektrolüütiline dissotsiatsioon. Elektrolüüsi olemuse selgitamiseks püstitas T. Grotthuss (1805) oletuse, et elektrivoolu läbiminekul elektrolüütide lahustest toimub molekulide lagunemine positiivseid ja negatiivseid laenguid kandvateks osakesteks. Kaaliumkloriidi KCl molekulid näiteks lagunevad positiivselt laetud kaaliumi (K^+) ja negatiivselt laetud kloori (Cl^-) osakesteks, mida saab väljendada võrrandiga:

$$KCl = K^+ + Cl^-.$$

Edasi tehti kindlaks, et elektrolüüdi lahus sisaldab alati vabu ioone ja elektrivoolu toime seisab ainult selles, et ta suunab juba olemasolevad ioonid elektroodide juurde, kus nad (ioonid) oma laengud ära annavad.

Vabade ioonide olemasolu lahustes tõestub järgmiste faktidega.

1. Elektrolüütide lahused avaldavad mitteelektrolüütide lahustega võrreldes alati kõrgendatud osmootset rõhku, mis on kahtlemata seotud lahustunud ainete molekulide lagunemisega ioonideks.

2. Kui elektrolüütide molekulide lagunemine ioonideks toimuks ainult elektrivoolu toimel, siis peaks nende osakeste arv lahuses voolu tekkimise alguses silmapilkselt suurenema: elektrolüüdi iga molekul (s. t. üks osake) annaks voolu tekkimise momendil mitu osakest — iooni. See omakorda peaks põhjustama osmootse rõhu järsku suurenemist, mida aga tegelikult ei täheldata. Sama võib öelda ka teiste nähtuste kohta, mis on seotud osakeste arvuga lahuse ruumalaühikus: lahuse aururõhu ja külmumistemperatuuri alanemise ning keemistemperatuuri tõusu kohta.

3. Hapete, leeliste ja soolade kui elektrolüütide vahelistel vahetusreaktsioonidel on teatav iseärasus, mis on seotud vabade ioonide olemasoluga nende lahustes. Näiteks:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl,$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaNO_3,$$
$$Ba(C_2H_3O_2)_2 + ZnSO_4 = BaSO_4 \downarrow + Zn(C_2H_3O_2)_2.$$

Ba^{++}- ja SO_4^{--}-ioonid ühinevad toodud reaktsioonides omavahel, sõltumatult sellest, missuguste elementidega või radikaalidega nad olid ühenduses lähteainete molekulides. Analoogilist nähtust võib tähele panna ka soolade reageerimisel mitmesuguste alustega, näiteks:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NaCl,$$
$$Mg(NO_3)_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2KNO_3,$$
$$MgSO_4 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4.$$

Mitmesuguste soolade magneesiumi-ioonid (Mg^{++}) reageerivad mitmesuguste aluste hüdroksüül-ioonidega OH^-, mille tulemuseks on magneesiumhüdroksüüdi $Mg(OH)_2$ sademe tekkimine. Ioonreaktsioonide tähtsaks iseärasuseks on nende väga suur kiirus (nad toimuvad praktiliselt silmapilkselt). Reaktsioonid ainete vahel, mis ei lagune vesilahustes ioonideks, toimuvad sadu ja tuhandeid kordi aeglasemalt.

Me näeme, et hapete, soolade ja aluste koostisosad reageerivad lahustes nagu üksteisest olenematult, kusjuures vahetusreaktsioonidest võtavad osa elementide või radikaalide ioonid, mis elektrolüüsil oksüdeeruvad või redutseeruvad elektroodidel.

Siit võib teha järelduse, et need ioonid eksisteerivad vesilahustes iseseisvalt, omaette osakestena.

Käsitletavat teooriat, mis on põhiliselt välja töötatud Arrheniuse poolt, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni ehk ionisatsiooni teooriaks (*dissociatio* tähendab ladina keeles lagunemist). Aineid, mis lahustes dissotsieeruvad, nimetatakse elektrolüütideks ehk ionogeenideks (ionogeen — ioonide tekitaja). Ionogeenide hulka kuuluvad kõik vees lahustuvad happed, alused ja soolad.

Loetletud ühendiklassidesse kuuluvate ainete molekulid lagunevad vesilahustes üksikuteks elektriliselt laetud ioonideks, näiteks:*

$$KOH \rightleftarrows K^+ + OH^-,$$
$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-,$$
$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{--},$$
$$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{++} + SO_4^{--} \text{ jne.}$$

Osakesi, mis on laetud positiivselt või negatiivselt, nimetatakse iooniideks. Positiivseid ioone (K^+, H^+ jne.) tõmbab elektrolüüsil enda poole negatiivne elektrood (katood) ja neid nimetatakse katioonideks. Negatiivseid ioone (Cl^-, OH^-, SO_4^{--} jt.) tõmbab enda poole positiivne elektrood (anood) ja neid nimetatakse anioonideks.

Katioonide hulka kuuluvad vesiniku-ioonid (hapetest), metallide ioonid (sooladest) ning peale selle mõned positiivse valentsiga aatomirühmad, näiteks positiivselt ühevalentne ammooniumi-katioon NH_4^+. Anioonide hulka kuuluvad hüdroksüül OH^- (leelistest) ja kõik happejäägid, sõltumatult sellest, kas nad koosnevad ühest elemendist (näiteks Cl^- soolhappest HCl) või mitmest elemendist (näiteks SO_4^{--} väävelhappest H_2SO_4).

Teatud vastuväiteks elektrilise dissotsiatsiooni teooriale näis olevat järgmine asjaolu. Kui näiteks naatriumkloriidi NaCl vesilahuses oletada iseseisvate naatriumi- ja klooriosakeste eksisteerimist, siis tekib küsimus, mispärast naatrium ei lagunda vett ja mispärast keedusoolalahusel ei ole kloori teravat lõhna. See näiv vastuolu on seletatav sellega, et NaCl vesilahuses ei ole metallilist naatriumi ega gaasilist kloori; mõlemad ained on lahuses ioonidena, mis kannavad teatavaid elektrilaenguid. Elektrilaeng annab ioonidele erilised omadused. Nii näiteks naatriumi-ioon Na^+ ei lagunda vett ning klooriioon Cl^- on värvusetu ega oma lõhna.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria tekkis möödunud sajandi üheksakümnendatel aastatel. Vaatamata sellele, et ta tuletati suure hulga katsematerjali põhjal, ei leidnud see teooria alguses tunnustust. Suurimaks selle teooria eest võitlejaks oli I. A. Kablukov, kes tegi palju selle levitamiseks.

Iooni laeng vastab tema valentsile. Ioonil K^+ näiteks on laeng, mille suurus on +1, iooni SO_4^{--} laeng on —2 jne. Muutuva valentsiga elemendid moodustavad vastavalt valentsiastmetele

* Dissotsiatsiooniprotsess on pöörduv. Seepärast on toodud reaktsioonides võrdusmärk asendatud pöörduvust tähistava märgiga (⇄).

mitu iooni. Raua-aatomid näiteks moodustavad ioone Fe^{++} ja Fe^{+++}, vaseaatomid ioone Cu^{+} ja Cu^{++} jne.

Elektrolüütide lahused ise on laenguta, sest nendes sisalduvate positiivsete ioonide laengute koguarv võrdub negatiivsete ioonide laengute koguarvuga. Nii näiteks vees lahustunud alumiiniumsulfaadi dissotsiatsioonil, mis toimub vastavalt võrrandile

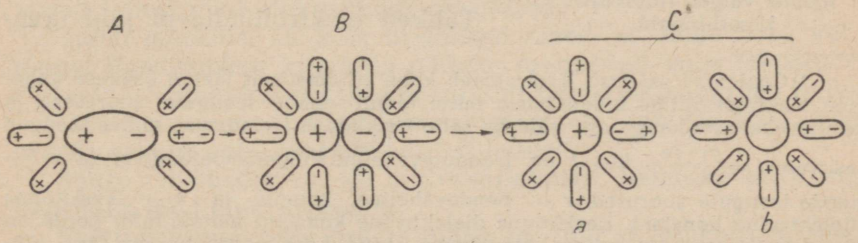
$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{+++} + 3SO_4^{--},$$

tekib iga kahe alumiiniumi-iooni kohta kolm SO_4^{--}-iooni; kahe alumiiniumi-iooni laeng on +6, kolme SO_4-iooni laeng aga on —6. Need laengud küllastavad üksteist: (+6) + (—6) = 0, mille tõttu alumiiniumsulfaadilahus on elektriliselt neutraalne (elektrolüütide lahuste elektrilise neutraalsuse seadus). Elektrolüüdi molekulide dissotsiatsiooni tulemusena tekkinud ja vastupidise märgiga laenguid kandvate ioonide vastastikune külgetõmbejõud takistab ühesuguse märgiga laenguid kandvate ioonide eraldumist lahusest kas difusiooni teel või mõnel teisel füüsikalisel viisil. Samuti ei ole olemas lahuseid, mis sisaldaksid positiivselt laetud ioone rohkem kui negatiivselt laetud ioone või vastupidi.

§ 6. Ioniseerumisprotsess. Teatud rühma ainete (elektrolüütide) võime laguneda vesilahustes vabadeks ioonideks (ioniseeruda) pole ainuüksi lahustuva aine omadus. Peamist osa etendab siin vastastikune toime lahustuva aine ja lahusti vahel. Üks ja sama aine võib erinevates lahustites olenevalt lahusti omadustest tunduvalt ioniseeruda või ka üldse mitte dissotsieeruda. Kloorvesinik HCl näiteks dissotsieerub vees väga tugevasti ioonideks H^+ ja Cl^-, kusjuures niisugune lahus juhib hästi elektrit. Sama kloorvesiniku lahus kloroformis ei juhi elektrit, mis näitab, et HCl ei ole selles lahuses dissotsieerunud. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni protsessis etendab järelikult suurt osa lahusti loomus.

Tavalistest lahustitest on suurima dissotsieerimisvõimega vesi. See on seoses tema kahe iseärasusega:

1) vee molekulid on dipoolid (vt. VIII ptk., § 9);

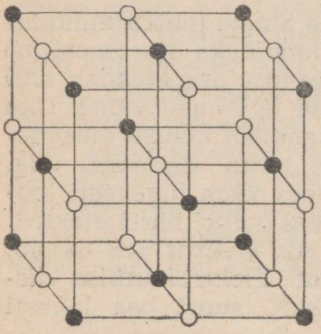


Joon. 53. Polaarse elektrolüüdi ioniseerumise skeem:
A — elektrolüüdi (näiteks HCl) polaarne molekul hüdratiseerumise algstaadiumis; *B* — polaarse struktuuri üleminek iooniliseks; *C* — vabadeks hüdratiseeritud ioonideks lagunemine; *a* — katioon; *b* — anioon.

2) veel on suur dielektriline konstant* — 81. See tähendab, et kahe erimärgilisi laenguid kandva osakese vastastikune elektrostaatiline külgetõmme on vees 81 korda väiksem kui tühjuses.

Polaarse molekuli (näiteks HCl) ioonideks lagunemise protsess on skemaatiliselt kujutatud joonisel 53. Polaarse molekuli positiivse otsa külge tõmbuvad vee molekulid oma negatiivsete poolustega, negatiivse otsa külge aga positiivsete poolustega. Polaarse molekuli otste külge tõmbunud vee dipoolid nagu venitavad HCl molekuli, põhjustades tema pooluste eemaldumist teineteisest. Järk-järgult tungivad vee molekulid ioonide H^+ ja Cl^- vahelisse ruumi ning lõhuvad HCl molekuli kaheks. HCl polaarne struktuur muutub ioonseks (joon. 53, *B*).** Vee dipoolsed molekulid ümbritsevad ioone igast küljest. Ioonidevaheline side nõrgeneb ja ioonid nagu isoleeruvad üksteisest (joon. 53, *C*).

Nagu dissotsiatsiooniprotsessi kirjeldusest selgub, tekivad elektrolüüdi ioniseerumisel mitte üksikud vabad ioonid, vaid nende ühendid lahusti molekulidega. Teatud veehulgaga seotud iooni nimetatakse h ü d r a t i s e e r i t u d iooniks. Mõnede uurijate andmetel võib üks elektrolüüdi ioon siduda kuni 150 molekuli vett. Hüdratiseeritud ioonid võivad liikudes ja omavahel kokku põrgates moodustada uuesti terviklikke molekule, mis aga otsekohe jälle ioniseeruvad.



Joon. 54. Naatriumkloriidi iooniline kristallvõre: mustad ringikesed on naatriumioonid, valged ringikesed kloori-ioonid.

Vabade hüdratiseeritud ioonide tekkimine heteropolaarsetest ühenditest toimub veidi teisiti, mis on seoses kristalsete elektrolüütide struktuuriga tahkes olekus. Enamik soolasid koosneb ka kristalses olekus mitte terviklikest molekulidest, vaid üksikutest ioonidest. Naatriumkloriidi NaCl kristallid näiteks on ehitatud üksikutest naatriumi (Na^+) ja kloori (Cl^-) ioonidest, mis moodustavad kuubilise kristallvõre (joon. 54).

Tahked elektrolüüdid ei juhi tava-

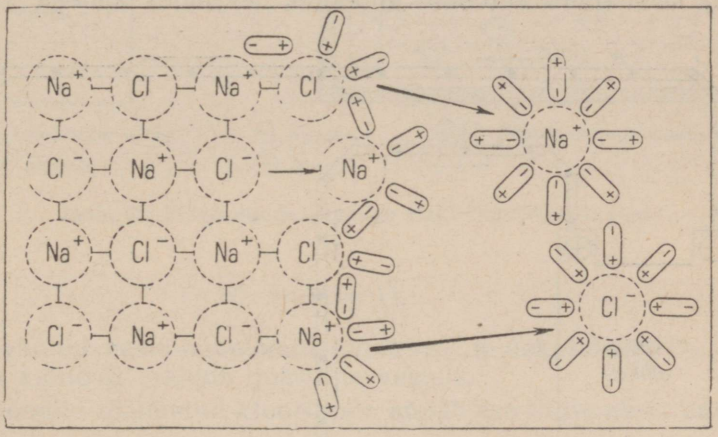
---

* Coulomb'i seaduse järgi oleneb kahe erinimeliselt laetud osakese vaheline elektrostaatiline külgetõmme mitte ainult nende laengute suurusest ja nendevahelisest kaugusest, vaid ka selle keskkonna iseloomust, milles laengud asuvad: $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$, kus f on laengutevaheline külgetõmbejõud, e_1 ja e_2 — nende laengute suurused, r — nendevaheline kaugus ja ε — keskkonna dielektriline konstant. Keskkonna dielektriline konstant näitab, mitu korda on laengute e_1 ja e_2 vaheline külgetõmme antud keskkonnas nõrgem kui tühjuses.

** On olemas reegel, millele vastavalt lahusti ioniseerimisvõime on seda suurem, mida suurem on tema dielektriline konstant. Selle reegli rakendusvõimalused on aga piiratud.

lisel temperatuuril elektrivoolu, milles on kerge veenduda joonisel 52 kujutatud riista abil. Põhjus seisab selles, et tahketes ainetes ei saa ioonid vabalt liikuda (nad ainult võnguvad teatud tsentri ümber). Kui aga elektrolüüt viia vedelasse olekusse (lahustada või sulatada), siis ioonid saavad võimaluse liikuda mistahes suunas ja lahustunud või sulanud elektrolüüt muutub elektrijuhiks. Nii näiteks sulatatud leelised ja soolad (naatriumkloriid, kaaliumkloriid, seatinakloriid jt.) on head elektrijuhid.

Joonisel 55 on skemaatiliselt kujutatud vette asetatud NaCl kristalli lahustumise protsess, mille tulemusena tekivad vabad



Joon. 55. Naatriumkloriidi kristalli vees lahustumise protsessi skeem.

hüdratiseeritud ioonid Na^+ ja Cl^-. Kristalli ioonidele avaldavad mõju dipoolsed vee molekulid: naatriumi-ioonide poole tõmbuvad vee molekulid oma negatiivsete otstega, kloori-ioonide poole positiivsete otstega. Järk-järgult tungivad vee dipoolid ioonide vahele. Selle tulemusena tekivad vabad hüdratiseeritud naatriumi- ja kloori-ioonid, mis tingivad NaCl vesilahuse elektrijuhtivuse ja teised lahustunud elektrolüüdi omadused.

Tuleb märkida, et kõik kristalsed ained ei anna vees vabu ioone. Peedisuhkru kristallid näiteks lagunevad vees lahustudes $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekulideks; suhkur kuulub mitteelektrolüütide hulka.

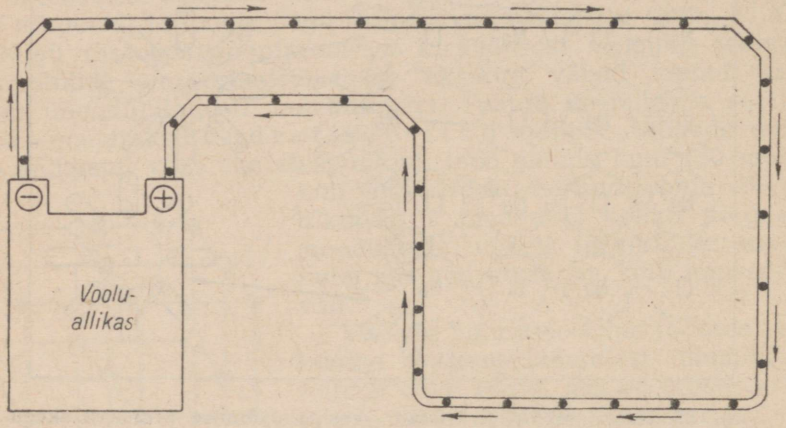
Mittepolaarsete (homöopolaarsete) ainete lahustumisel vees ei teki samuti vabu hüdratiseeritud ioone.

Suure tähtsusega on ka mittevesilahuste (lahused piirituses, bensoolis jne.) elektrokeemia.

Elektrokeemia selle osa rajajaks on tuntud nõukogude teadlane I. A. Kablukov.

Põllumajanduses on tegemist peamiselt vesilahustega. Seepärast on meile eriti tähtsad elektrolüütilise dissotsiatsiooni nähtused, mis iseloomustavad just vesilahuseid.

§ 7. **Elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi olemus.** Akumulaator, nagu teisedki analoogilised elektrivoolu allikad, kujutab enesest seadet, mille ühel elektroodil toimub akumulaatoris kulgevate protsesside tulemusena negatiivsete elektriosakeste — elektronide — kuhjumine, mistõttu see elektrood omandab negatiivse laengu. Katoodil tekib nagu elektronide rõhk. Anoodil aga, vastupidi, esineb elektronide puudujääk, mis põhjustab tema positiivse laengu. Kui akumulaatori mõlemad elektroodid ühendada küllalt suure takistusega metalltraadi abil (suur takistus on vajalik akumulaatori riknemise vältimiseks), siis elektronid voolavad mööda seda traati katoodilt anoodile, tekitades sellega traadis



Joon. 56. Metalli elektronilise elektrijuhtivuse skeem.

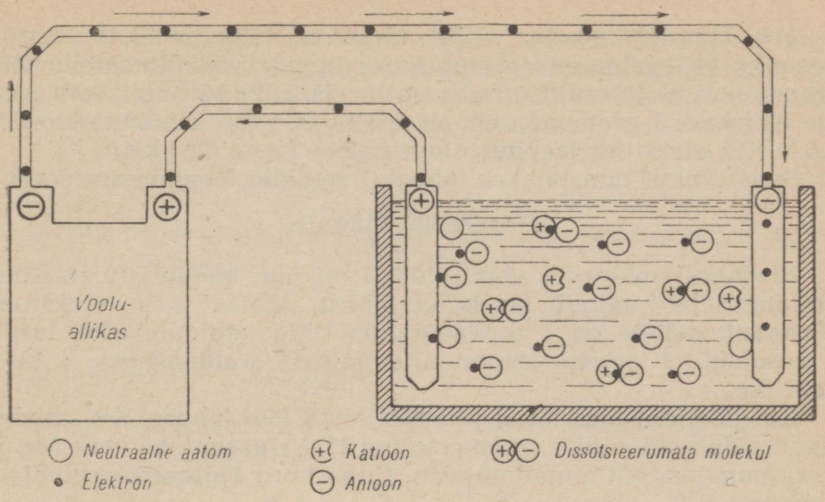
elektrivoolu (joon. 56).* Kui juhe mingis kohas katki lõigata, siis vool katkeb, kusjuures traadi ühes otsas tekib elektronide kuhjumine ja ots omandab negatiivse laengu (muutub katoodiks). Teises traadi otsas tekib elektronide äravoolu tõttu positiivne laeng (ta muutub anoodiks).

Kui elektroodid asetada mingi elektrolüüdi, näiteks HCl lahusesse, siis toimub järgmine protsess (joon. 57). Positiivne vesinikuioon H^+ tõmbub katoodile. Nagu teame, erineb ioon H^+ vesinikuaatomist selle poolest, et ta ei sisalda elektroni (vesiniku-iooni tekkimist kujutasime skeemiga: $H = H^+ + e$).

H^+-iooni kokkupuutumisel katoodiga toimub vastupidine protsess: vesiniku-ioon saab enesele ühe katoodil külluses olevaist elektronidest ja muutub neutraalseks vesinikuaatomiks järgneva skeemi kohaselt:

---

* Tehnikas loetakse voolu suunaks suunda anoodilt katoodile. Tegelikult aga on elektrivoolu (elektronide voolu) suund, nagu näeme, vastupidine (katoodilt anoodile).



Joon. 57. Elektrolüüdi ioonilise elektrijuhtivuse skeem.

$$H^+ + e = H. \quad (1)$$

Tekkinud vesinikuaatomid ühinevad molekulideks H_2, kusjuures katoodil eraldub gaasiline vesinik.

Anoodile tõmmatud kloori-ioon annab ära liigse elektroni:

$$Cl^- = Cl + e \quad (2)$$

ja muutub neutraalseks aatomiks. Selle tulemusena eraldub anoodil gaasiline kloor.

Kirjeldatud protsesside tõttu väheneb elektronide arv katoodil ühe võrra (see elektron läheb üle vesiniku-ioonile), anoodil aga suureneb ühe võrra (selle elektroni annab ära kloori-ioon). Kõik see kokku võrdub ühe elektroni liikumisega läbi lahuse. Kui niisugune protsess toimub miljardite vesiniku- ja kloori-ioonidega, siis määratletakse seda kui *voolu läbiminekut* lahusest.

Käsitletust selgub, et metallilise ja elektrolüütilise juhi elektrijuhtivuse vahel on olemas põhimõtteline erinevus: metallilises juhis liiguvad (voolavad) *ühed ja samad elektronid*, kusjuures metalli aatomid neid peaaegu ei takista. Katoodi kaudu elektrolüüdisse viidavad elektronid aga nagu takerduvad selles elektrolüüdis (seovad end elektrolüüdi positiivsete osakestega — katioonidega) ja nende asemel eraldub anoodil sama arv *teis-i elektrone* elektrolüüdi negatiivsete osakeste — anioonide — arvel.

Niisiis toimub teist liiki juhtides nagu elektronide vahetus elektrolüüdi ja elektroodide vahel.

§ 8. Faraday seadus. Ühe elektroni „läbiminekul" kloorvesiniku HCl lahusest eraldub katoodil üks vesinikuaatom. Ühe gramm-aatomi H eraldamiseks on tarvis $6{,}02 \cdot 10^{23}$ elektroni (sest iga elemendi 1 gramm-aatom sisaldab $6{,}02 \cdot 10^{23}$ üksikut aatomit). $6{,}02 \cdot 10^{23}$ elektroni laengut nimetatakse f a r a d e i k s.*

Seda ühikut tähistatakse tähega F ja selle laengu suurus on

$$F = 96\,500 \text{ kulonit.}$$

Magneesiumkloriidi elektrolüüsil on ühe magneesiumiaatomi eraldumiseks katoodil tarvis, et lahust „läbiks" kaks elektroni. Vastavalt sellele on 1 gramm-aatomi Mg eraldumiseks tarvis 2 faradeid, 1 gramm-aatomi alumiiniumi eraldumiseks 3 faradeid jne.

Kui kõikidel nimetatud juhtudel lasta läbi lahuse üks faradei, siis eraldub katoodil 1 gramm-aatom H, $^1/_2$ gramm-aatomit Mg ja $^1/_3$ gramm-aatomit alumiiniumi, s. t. iga kord 1 gramm-ekvivalent elementi.

Järelikult:

1 faradei, s. o. 96 500 kuloni elektri „läbiminekul" elektrolüüdi lahusest eraldub elektroodidel üks gramm-ekvivalent elektrolüüsitava aine ioone.

Selle seaduspärasuse avastas Faraday katselisel teel (Faraday seadus).

Faraday seadust saab väljendada valemiga:

$$m = Z \cdot \frac{C}{F}, \qquad (1)$$

kus m on aine kogus grammides, mis eraldub elektroodidel elektrolüüsi protsessis, Z — antud elemendi või radikaali gramm-ekvivalent, C — elektrolüüti läbiva elektri hulk kulonites ja F — faradei (96 500 kulonit).

Suurus $\frac{Z}{F}$ annab otsese järeldusena valemist (1) ühe kuloni elektri läbiminekul lahusest elektroodidel eralduva elemendi või radikaali kaalulise koguse. Seda suurust nimetatakse e l e k t r o k e e m i l i s e k s e k v i v a l e n d i k s ja tähistatakse tähega K ($K = \frac{Z}{F}$). Elektrokeemilised ekvivalendid määratakse katseliselt.

Järgnevalt toome mõnede elementide ja radikaalide elektrokeemiliste ekvivalentide suurused:

Ag — $1{,}118 \frac{mg}{kulon}$; Ni — $0{,}3040 \frac{mg}{kulon}$; OH' — $0{,}1762 \frac{mg}{kulon}$; SO_4'' — $0{,}4975 \frac{mg}{kulon}$.

---

* Mitte ära segada faradiga — kondensaatori mahtuvuse ühikuga.

Elektrokeemilist ekvivalenti on kerge arvutada, kui on teada aatomi või radikaali mass ja valents. Võtame järgmise näite: raud moodustab positiivselt kahe- ja kolmevalentseid ioone; selle elemendi aatomi mass on 55,85. Vastavalt sellele saame:

1. Iooni Fe^{++} puhul:

gramm-ekvivalent: $Z = \frac{55{,}85}{2} = 27{,}925$ g $= 27\,925$ mg

elektrokeemiline ekvivalent: $K = \frac{Z}{F} = \frac{27\,925}{96\,500} = 0{,}2894 \ \frac{\text{mg}}{\text{kulon}}$

2. Iooni Fe^{+++} puhul:

gramm-ekvivalent: $Z = \frac{55{,}85}{3} = 18{,}617$ g $= 18\,617$ mg

elektrokeemiline ekvivalent: $K = \frac{Z}{F} = \frac{18\,617}{96\,500} = 0{,}1930 \ \frac{\text{mg}}{\text{kulon}}$.

Füüsikast on teada, et üheamprise voolutugevuse puhul voolab juhi ristlõikest igas sekundis läbi 1 kulon elektrit. Kui voolutugevus on i amprit ja vool kestab t sekundit, siis elektrolüüdist läbi voolanud elektri hulk kulonites on

$$C = i \cdot t. \tag{2}$$

Asetades C väärtuse valemist (2) valemisse (1), saame

$$m = Z \cdot \frac{i \cdot t}{F}. \tag{3}$$

Lähtudes viimasest valemist ja võttes arvesse, et F on püsiv suurus ($F = 96\,500$ kulonit), võib Faraday seadust sõnastada järgmiselt:

elektrolüüsil eraldunud aine hulk on võrdeline selle aine elektrokeemilise ekvivalendiga, voolutugevusega ja elektrolüüsi kestusega sekundites.

Valem (3) on hästi kasutatav elektrolüüsialaste arvutuste teostamisel.

Näide. Arvutada seatina kogus, mis eraldus sulatatud seatinakloriidi elektrolüüsimisel, kui voolutugevus oli 20 amprit ja elektrolüüsi kestus 30 minutit.

Lahendus. Seatina gramm-ekvivalent $Z = \frac{207{,}2}{2} = 103{,}6$ g; $i = 20$ A; $t = 30$ min $= 1800$ sek; $F = 96\,500$ kulonit. Asetades need andmed valemisse (3), saame:

$$m = \frac{103{,}6 \cdot 20 \cdot 1800}{96\,500} = 38{,}65 \text{ g Pb.}$$

§ 9. Elektrivoolu oksüdeeriv-redutseeriv toime. Vaatleme veel kord näiteks sulatatud magneesiumkloriidi $MgCl_2$ elektrolüüsi protsessi. Magneesiumi katioon Mg^{++} kui positiivse laenguga osake tõmbub katoodile, millel on negatiivne laeng. Katoodil, nagu me teame, loob elektrivoolu generaator elektronide ülehulga, mis tingib katoodi negatiivse laengu. Katoodiga kokku puutudes saab magneesiumi-ioon sellelt kaks elektroni ja muutub neutraalseks magneesiumiaatomiks. Tuletame meelde, et elektroni juurdevõtmine aatomi või iooni poolt kujutab enesest redutseerumisprotsessi. Järelikult magneesiumkloriidi elektrolüüsil toimub katoodil redutseerumine järgmise võrrandi järgi:

$$Mg^{++} + 2e = Mg.$$

Kloori-ioonid $2Cl^-$ kui negatiivselt laetud osakesed tõmbuvad positiivsele poolusele — anoodile —, kus nad annavad liigsed elektronid ära ja muutuvad neutraalseteks osakesteks — kloori Cl_2 aatomiteks:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

Elektronide äraandmine aatomi või iooni poolt kujutab endast oksüdeerumisprotsessi. Järelikult anoodil toimub negatiivselt laetud kloori-ioonide oksüdeerumine neutraalseteks aatomiteks.

Käsitletut saab skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

Protsess katoodil:

$$\overset{+2}{Mg} \rightarrow \overset{0}{Mg}$$

$$\uparrow$$

$$2e$$

redutseerumine

Protsess anoodil:

$$\overset{-1}{2Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2}$$

$$\downarrow$$

$$2e$$

oksüdeerumine

Elektrolüüsil annab katood pidevalt elektrone positiivselt laetud ioonidele (katioonidele), s. t. on redutseerijaks. Samaaegselt võtab anood pidevalt elektrone negatiivselt laetud ioonidelt (anioonidelt), s. t. on oksüdeerijaks. Elektrivoolu toime on seejuures tugevam kui keemiliste oksüdeerijate ja redutseerijate toime. Niisiis:

elektrivool on katoodil tugevaim redutseerija ja anoodil tugevaim oksüdeerija.

Elektrivoolu redutseerivat toimet kasutatakse tehnikas rea puhaste metallide saamiseks nende ühenditest. Sel teel saadakse näiteks kaaliumi, naatriumi, kaltsiumi, magneesiumi, alumiiniumi ja teisi metalle. Elektrivoolu oksüdeerivat toimet kasutatakse näiteks kloori saamiseks (naatriumkloriidist), samuti bertolee soola $KClO_3$, seatinadioksüüdi PbO_2 ja rea teiste ainete saamiseks.

§ 10. Ioonide nimetused ja tähistamine. Senini me märkisime ioonide laenguid miinuste ja plussidega. Vedelates (lahustatud või sulatatud) elektrolüütides olevate vabade ioonide tähistamiseks

on tarvitusel teine märkimisviis: plusside asemele pannakse punktid (˙) ja miinuste asemele kriipsud (′). Punktide ja kriipsude arv vastab iooni valentsile (laengute arvule). Tähistamise näiteid:

$Fe^{\cdot\cdot}$ — positiivselt kahevalentne vaba (hüdratiseeritud) raua-ioon;
Fe^{+++} — positiivselt kolmevalentne raua-ioon, mis kuulub lahustumata aine molekuli koostisse;
NO_3' — vaba nitraat-ioon;
SO_4^{--} — lahustumata aine koostisse kuuluv sulfaat-ioon;
SO_4'' — vaba (hüdratiseeritud) sulfaat-ioon.

Anioone — happejääke — nimetatakse samuti nagu vastavate hapete soolasid: SO_4'' — sulfaat-ioon; SO_3'' — sulfit-ioon; S'' — sulfiid-ioon; CO_3'' — karbonaat-ioon; Cl' — kloriid-ioon; CH_3COO' — atsetaat-ioon jne.

§ 11. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste. Vesilahuses dissotsieeruvad näiteks naatriumkloriidi molekulid võrrandi järgi:

$$NaCl \rightarrow Na^{\cdot} + Cl'. \qquad (1)$$

Osaliselt omavahel ühinedes moodustavad naatriumi- ja kloori-ioonid uuesti terviklikke (dissotsieerumata) molekule:

$$Na^{\cdot} + Cl' \rightarrow NaCl, \qquad (2)$$

mis vee toimel lagunevad võrrandi (1) järgi jälle ioonideks, jne. Analoogiline protsess toimub ka teiste elektrolüütide vesilahustes. Elektrolüütide ioniseerumine on seega p ö ö r d u v protsess. Vastavates võrrandites ei kasutata seetõttu võrdusmärki, vaid nooli. Naatriumkloriidi ioniseerumise võrrand oleks järgmine:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'. \qquad (3)$$

Siit järeldub, et iga elektrolüüdi lahuses on samaaegselt olemas terviklikud (dissotsieerumata) molekulid ja üksikud ioonid, mis on tekkinud selle elektrolüüdi molekulide ioniseerumisel. Naatriumkloriidi vesilahus näiteks sisaldab samaaegselt NaCl molekule ning ioone $Na^{\cdot}$ ja Cl'; lämmastikhappe lahus sisaldab HNO_3 molekule ning ioone $H^{\cdot}$ ja NO_3' jne.

Elektrolüütide molekulide ja nende poolt vesilahuses moodustatavate ioonide vahel tekib d ü n a a m i l i n e (l i i k u v) tasakaal. Tasakaal ei tähenda rahuolukorda või protsesside puudumist. Vastupidi, molekulide ioniseerumine ja sellele vastupidine protsess (ioonide ühinemine molekulideks) toimub vahetpidamata. Tasakaaluks nimetatakse antud juhul niisugust olukorda, kus ajaühikus ioonideks lagunevate molekulide arv on võrdne ioonidest uuesti tekkivate molekulide arvuga. „Tasakaal ei ole eraldatav liikumisest ... Iga tasakaal on *suhteline* ja *ajutine*" (Ф. Э н г е л ь с, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949, стр. 195—196).

Ioonideks lagunenud molekulide arvu ja molekulide üldarvu suhe näitab elektrolüüdi ionisatsiooniastet (ehk elektrolüütilise dissotsiatsiooni astet):

elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks nimetatakse arvu, mis näitab, missugune osa lahustunud elektrolüüdi molekulidest on lagunenud ioonideks.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astet tähistatakse tähega α ja seda väljendatakse sageli protsentides, näidates, mitu molekuli sajast on lahuses lagunenud ioonideks. On selge, et elektrolüüdi ionisatsiooniastme arvuline suurus asub 0% (kui lahuses ei ole vabu ioone, nagu mitteelektrolüütide puhul) ja 100% (kui lahuses ei ole vabu molekule, vaid kõik molekulid on lagunenud ioonideks, mis võib esineda tugevate elektrolüütide väga väikese kontsentratsiooniga lahustes) vahel.

Elektrolüütide vesilahuste (teist liiki juhtide) elektrijuhtivuse olemusest järeldub otseselt, et juhtivus on seda suurem, mida rohkem ioone on lahuses. Teiselt poolt on ka van't Hoffi ja Raoult'i seadustest kõrvalekaldumised seda suuremad, mida rohkem on lahuses osakesi, s. t. mida rohkem on elektrolüüt dissotsieerunud. Uurides lahuse elektrijuhtivust ja osmootset rõhku, saab elektrolüütide dissotsiatsiooniastet kindlaks määrata katseliselt.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmele mõjuvad järgmised tegurid: 1) lahusti iseloom, 2) lahustuva aine iseloom, 3) lahuse kontsentratsioon jne.

1. Lahusti iseloomu mõju. Eespool on märgitud, et elektrolüütide ioniseerumise protsessis etendab suurt osa lahusti iseloom. Tavaliste lahustite hulgas on vesi kõige suurema dissotsieerimisvõimega. See on seoses tema suure dielektrilise konstandiga, samuti tema molekuli dipoolse iseloomuga. HCl molekulid näiteks dissotsieeruvad vesilahuses hästi ioonideks ($HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$), bensoolis lahustatuna aga sama aine molekulid üksikuteks ioonideks praktiliselt ei lagune (HCl ionisatsiooniaste bensoolis on võrdne nulliga). Ka teised ained, mis vesilahuses hästi dissotsieeruvad vabadeks ioonideks, ei dissotsieeru või peaaegu ei dissotsieeru niisugustes lahustites, nagu atsetoon, bensool, toluool jne.

2. Lahustuva aine iseloomu mõju. Lahustatuna ühes ja samas lahustis (näiteks vees) ei dissotsieeru mitmesugused ained kaugeltki ühesugusel määral. Suhkru — vees hästi lahustuva aine — molekulid näiteks ei lagune vabadeks hüdratiseeritud ioonideks. Selle aine ionisatsiooniaste on võrdne nulliga. Suhkur on mitteelektrolüüt. Ka teised mitteelektrolüüdid — piiritus, glütseriin, atsetoon, glükoos jne. — ei lagune lahustes ioonideks. Mitmesugused elektrolüüdid ei ioniseeru ühesuguselt. Soolhape näiteks ioniseerub ühesugustes temperatuuri ja kontsentratsiooni tingimustes suuremal määral kui äädikhape. Lk. 190—191

toodud tabelis on antud mitmesuguste elektrolüütide ionisatsiooniastmed normaalsetes ja detsinormaalsetes lahustes. Selle tabeli andmed näitavad, et ühesuguse kontsentratsiooniga lahustes ioniseeruvad mitmesugused ained erinevalt.

Ionisatsiooniastme järgi jaotatakse elektrolüüdid tugevateks ja nõrkadeks. Tugevaid elektrolüüte iseloomustab suur elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste, nõrku väike. Tabel näitab, et kõik soolad on tugevad elektrolüüdid, niisugused ained aga, nagu äädikhape CH_3COOH ja ammooniumhüdroksüüd NH_4OH, nõrgad.

3. Lahuse kontsentratsiooni mõju. Lahuse lahjendamisel suureneb elektrolüüdi ionisatsiooniaste. Kontsentreeritud väävelhappe (95%) dissotsiatsiooniaste näiteks on 1%. Normaalses lahuses on sama hape dissotsieerunud 51%, detsinormaalses lahuses 58%. Lahjendamise mõju rea elektrolüütide ionisatsiooniastmele nähtub selgesti toodud tabeli andmetest (normaalsete ja detsinormaalsete lahuste kohta käivate andmete võrdlemisel). Tugeval lahjendamisel võib dissotsiatsioon tõusta kuni 100 protsendini. Väga lahjendatud tugevate elektrolüütide lahustes niisiis praktiliselt ei ole terviklikke molekule; on ainult vabad hüdratiseeritud ioonid, mis on tekkinud elektrolüüdi molekulide täieliku ioniseerumise tulemusena.

4. Temperatuuri mõju. Temperatuuri tõusmisel enamiku elektrolüütide ionisatsiooniaste muutub vähe. Erinevas olukorras on vesi, mis dissotsieerub (kuigi väga vähesel määral) järgmise võrrandi järgi:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' + 13{,}7 \text{ kcal.}$$

Vee dissotsiatsiooniaste suureneb soojendamisel tugevasti (lähemalt räägitakse selle kohta käesoleva peatüki paragrahvis 17).

Elektrolüütide lahuste (nn. teist liiki juhtide) elektrijuhtivus suureneb temperatuuri tõusuga, takistus aga väheneb. Selle põhjuseks on peamiselt keskkonna viskoossuse vähenemine (vedelike viskoossus väheneb temperatuuri tõusuga tugevasti).

5. Samanimelise iooni juurdelisamise mõju. Samanimelise iooni juurdelisamine vähendab elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet. Nii näiteks äädikhape dissotsieerub võrrandi järgi:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'. \qquad (a)$$

Kui äädikhappe lahusele lisada soola CH_3COONa (samanimelist iooni CH_3COO'), siis tema dissotsiatsiooniaste väheneb: tasakaal (a) nihkub vasakule, s. t. molekulide tekkimise suunas.

§ 12. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon. Hapete ioniseerumise võrrandite võrdlemisel selgub, et iga happe vältimatu koostisosana esinev vesinik (happe vesinik) eraldub dissotsiatsioonil katioonina ($H^{\cdot}$). Näiteks:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl';$$
$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3';$$
$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''.$$

Hape on seega niisugune keemiline ühend, mis annab vesilahuses vesiniku-ioone ($H^{\cdot}$).* Hapete üldised omadused (maitse, toime lakmusesse, reageerimine metallidega jne.) on tingitud just vabadest hüdratiseeritud vesiniku-katioonidest. Kõik happejäägid moodustavad anioone (Cl', NO_3', SO_4'', PO_4''', AsO_4''' jne.).

On kindlaks tehtud, et mitmealuselised happed ei eralda vesiniku-ioone korraga, vaid järk-järgult (järkjärguline dissotsiatsioon), mis on tingitud sellest, et kõik vesiniku-ioonid ei ole happe molekulis seotud ühesuguse tugevusega. Fosforhappes H_3PO_4 näiteks eraldub kolmest vesiniku-ioonist kõige kergemini üks ja see hape dissotsieerub esmajoones järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'. \quad (1)$$

Divesinikfosfaat-ioonid H_2PO_4' dissotsieeruvad edasi:

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4'', \quad (2)$$

see protsess aga avaldub nõrgemini kui (1). Lõpuks, ka vesinikfosfaat-ioonid HPO_4'' dissotsieeruvad:

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4''', \quad (3)$$

Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsiooniaste vesilahustes temperatuuril 18° C

Elektrolüüt ja dissotsieerumisel temast tekkivad ioonid	Dissotsiatsiooniaste (%)	
	normaalsetes lahustes	detsinormaalsetes lahustes
1. Happed		
$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$	78	92
$HBr \rightleftarrows H^{\cdot} + Br'$	—	92
$HJ \rightleftarrows H^{\cdot} + J'$	—	92
$HF \rightleftarrows H^{\cdot} + F'$	—	8,5
$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'$	82	92
$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$	51	58
$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$	—	0,07
$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$	—	0,17
$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'$	0,4	1,3
$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'$	—	27
$H_2SO_3 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_3''$	—	34
$HCN \rightleftarrows H^{\cdot} + CN'$	—	0,01

* Vesiniku-katioon $H^{\cdot}$ on vesilahuses ühendatud ühe molekuli veega ja moodustab kompleks-iooni $H_3O^{\cdot}$. Seda iooni nimetatakse hüdroksooniumiks. Üksikut (hüdratiseerimata) vesiniku-iooni nimetatakse prootoniks (ta on vesinikuaatomi tuum).

Elektrolüüt ja dissotsieerumisel temast tekkivad ioonid	Dissotsiatsiooniaste (%)	
	normaalsetes lahustes	detsinormaalsetes lahustes
2. Alused		
$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$	73	91
$KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'$	77	91
$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + 2OH'$	—	77
$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$	0,4	1,3
3. Soolad		
$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$	67	84
$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$	75	86
$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + Cl'$	—	85
$AgNO_3 \rightleftarrows Ag^{\cdot} + NO_3'$	—	81
$KNO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_3'$	64	83
$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + SO_4''$	53	72,2
$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	40
$CH_3COONa \rightleftarrows Na^{\cdot} + CH_3COO'$	53	79
$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + SO_4''$	45	69
$MgCl_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2Cl'$	—	76,5
$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	44,9
$ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl'$	—	73
$ZnSO_4 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + SO_4''$	—	40

kuid veelgi nõrgemalt. Niisiis on fosforhappe vesilahuses dissotsieerumata H_3PO_4 molekulide kõrval ioonid H_2PO_4' (suurim kogus), HPO_4'' ja PO_4''' (väikseim kogus). Seoses fosforhappe ioniseerumise niisuguse iseärasusega moodustab see hape kõige kergemini hapusid soolasid, näiteks KH_2PO_4 (kaaliumdivesinikfosfaat), $CaHPO_4$ (kaltsiumvesinikfosfaat) jne.

Lahustuvate aluste dissotsiatsioonivõrrandite

$$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$$
$$KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'$$
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

võrdlemisel selgub, et aluste vältimatu koostisosana esinev hüdroksüül muutub aluste dissotsieerumisel vesilahustes aniooniks. Metallid ja metallitaolised radikaalid (näiteks $NH_4^{\cdot}$) moodustavad katioone. Rida leeliste ühiseid omadusi on tingitud just vaba hüdratiseeritud hüdroksüül-iooni OH' olemasolust nende vesilahustes.

Leelised, mis sisaldavad mitut hüdroksüülrühma, dissotsieeruvad samuti järk-järgult, näiteks:

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaOH^{\cdot} + OH'; \quad (1)$$
$$BaOH^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + OH'. \quad (2)$$

Kui lahuses on $H^{\cdot}$-ioonide ülehulk, siis ütleme, et lahusel on happeline reaktsioon. OH'-ioonide ülehulk põhjustab lahuse leelisest reaktsiooni.

Soolade dissotsieerumisel moodustavad metallid ja metallitaolised rühmad katioone, metalloidid ja happejäägid aga anioone, näiteks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl';$$
$$Ca(NO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2NO_3';$$
$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2NH_4^{\cdot} + SO_4'';$$
$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4''.$$

Kaksiksoolade dissotsieerumisel mõlemad metallid eralduvad katioonidena. Maarjase $KAl(SO_4)_2$ dissotsiatsioon näiteks toimub võrrandi järgi:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4''.$$

Niinimetatud komplekssoolade dissotsieerumisel läheb üks metall kompleksiooni koostisse. Komplekssoolade hulka kuuluvad näiteks veresoolad. Nende soolade dissotsiatsioon toimub vesilahustes järgmiste võrrandite kohaselt:

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4K^{\cdot} + [Fe(CN)_6]'''';$$
$$K_3Fe(CN)_6 \rightleftarrows 3K^{\cdot} + [Fe(CN)_6]'''.$$

$Fe(CN)_6''''$ ja $Fe(CN)_6'''$ on kompleks-anioonid. Võivad esineda ka kompleks-katioonid. Kompleks-ioonid asetatakse sageli kandilistesse sulgudesse, näiteks $K_4[Fe(CN)_6]$.

§ 13. Hapete ja aluste tugevus (keemiline aktiivsus). Võrdleme soolhapet HCl ja äädikhapet CH_3COOH*. Nagu valemid näitavad, sisaldavad mõlema happe gramm-molekulid võrdse hulga happe vesinikku (ühe gramm-aatomi). Mõlemad happed dissotsieeruvad analoogiliselt:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl';$$
$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'.$$

Tegelikkus aga näitab, et äädikhape on keemiliselt tunduvalt vähem aktiivne kui soolhape, milles on kerge veenduda, kui jälgida nende reageerimist metallidega: äädikhape reageerib näiteks tsingiga tunduvalt nõrgemini kui soolhape. Samal ajal on soolhappelahus suurema elektrijuhtivusega, tal on suurem osmootne rõhk kui äädikhappelahusel jne. See kõik viitab sellele, et soolhape on tunduvalt suuremal määral dissotsieerunud kui äädikhape (vt. tabel lk. 190—191).

Hapete ja leeliste keemilise aktiivsuse kõrvutamine nende ionisatsiooniastmega võimaldab järeldada, et nimetatud omaduste vahel on olemas otsene seos:

---

* Äädikhappes on ainult üks vesinikuaatom happe vesinikuks. Ülejäänud vesinikuaatomid kuuluvad happejäägi koostisse, mille valem on CH_3COO' (atsetaat-ioon).

1. *Hapete ja aluste tugevus (keemiline aktiivsus) oleneb nende dissotsiatsiooniastmest.*
2. *Mida suurem on hapete ja aluste dissotsiatsiooniaste, seda aktiivsemad on nad keemiliselt.*

Järelikult põhjustab happe keemilist aktiivsust ainult kineetiliselt vaba hüdratiseeritud ioonina esinev vesinik. Vastavalt sellele ka leeliste keemilist aktiivsust põhjustavad ainult vabad hüdratiseeritud hüdroksüül-ioonid OH'.

Happelahuse ruumalaühikus sisalduvat üldist happe vesiniku kogust nimetatakse lahuse üldiseks ehk tiitritavaks happesuseks. Kõikide hapete normaalsete lahuste tiitritav (üldine) happesus on ühesugune: 1 g happe vesinikku 1 liitris lahuses. Vabade vesiniku-ioonide hulk (grammides liitri kohta) moodustab lahuse aktiivse happesuse.

Kasutades eespool toodud tabelit, saab arvutada antud happelahuse happesust. Nii näiteks HCl normaalne lahus sisaldab 1 g happe vesinikku. Sellest kogusest esineb 78% ioonidena. Järelikult antud soolhappelahuse aktiivne happesus on 0,78 g H^+ 1 liitri lahuse kohta.

Kõrvutame mõningate hapete normaalsete lahuste aktiivse ja tiitritava happesuse:

Hape	Normaalse happelahuse happesus (vesiniku-katiooni gramm-ioonides 1 liitri lahuse kohta)	
	tiitritav (üldine)	aktiivne
Soolhape HCl	1	0,78
Lämmastikhape HNO_3	1	0,82
Väävelhape H_2SO_4	1	0,51
Fluorvesinikhape HF	1	0,07
Äädikhape CH_3COOH	1	0,004

Dissotsiatsiooniastme järgi jaotatakse kõik happed järgmistesse rühmadesse:

1. Tugevad happed. Nende dissotsiatsiooniaste detsinormaalses lahuses ületab 50%. Need on keemiliselt kõige aktiivsemad happed: HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4 jt.

2. Keskmise tugevusega happed. Nende dissotsiatsiooniaste detsinormaalses lahuses on 10 kuni 50%. Siia kuuluvad H_3PO_4, H_2SO_3 jt.

3. Nõrgad happed. Nende dissotsiatsiooniaste detsinormaalses lahuses on alla 10%. H^+-ioonide kontsentratsioon on nendes väike, mistõttu need happed on keemiliselt vähe aktiivsed. Nõrkade hapete hulka kuuluvad CH_3COOH, H_3BO_3, HCN, H_2CO_3 ja teised.

Analoogiliselt hapetele jaotatakse ka alused *tugevateks* [NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ jt.] ja *nõrkadeks* (näiteks ammooniumhüdroksüüd NH_4OH).

Vesiniku-ioonide kontsentratsioon on määratu suure tähtsusega bioloogias, tehnikas, põllumajanduses jne. Taimed arenevad normaalselt ainult vesiniku-ioonide teatava kontsentratsiooni puhul mullavees, kusjuures see kontsentratsioon on erinevatel taimedel erinev. Üldiselt ei ole need kontsentratsioonid suured. Talinisu puhul näiteks on kõige soodsamaks $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsiooniks umbes $2 \cdot 10^{-8}$ g mullavee 1 liitri kohta, rukki puhul $1 \cdot 10^{-5}$ g 1 liitri kohta jne. Kui vesiniku-ioonide kontsentratsioon erineb tunduvalt toodud arvudest, siis taim hävib. Mulla happesuse vastu kõige tundlikumate taimede hulka kuuluvad juurviljad (peet, porgand jt.), nisu, punane ristik jt. Vastupidi, niisugused taimed, nagu kartul, kaer, lupiin jt., on mulla happesuse vastu suhteliselt vähem tundlikud. Mikroorganismide elutegevust reguleerib samuti vesiniku-ioonide kontsentratsioon. Sel on suur tähtsus terve mullas toimuvate bakteriaalsete protsesside kompleksi (eriti mulla surnud orgaanilise aine mineraliseerumise protsesside) suhtes. Rida tehnikas kasutatavaid biokeemilisi protsesse on samuti tihedalt seotud $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsiooni suurusega (näiteks leiva küpsetamisel, nahatööstuses, õlletööstuses, juustutööstuses jne. kasutatavad protsessid).

Loomade veres ja maomahlas on vesiniku-ioonide kontsentratsioonil teatud suurus. Loomade haigestumisel need suurused mõnikord muutuvad järsult. Ka kalad saavad vees elada ainult $H^{\cdot}$-ioonide teatavatel kontsentratsioonidel jne.

Seoses sellega, et vesiniku-ioonide kontsentratsioonid, millega tuleb praktikas kokku puutuda, kujutavad endast väga väikesi murdusid, on hakatud neid suurusi väljendama leppeühikuis. Ühikuna kasutatakse vesiniku-ioonide kontsentratsiooni logaritmi vastupidise märgiga. Seda suurust nimetatakse *vesinikeksponendiks* ja teda tähistatakse pH-ga. Nii näiteks $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsioon $2 \cdot 10^{-8}$ annab logaritmimisel:

$$\log 2 \cdot 10^{-8} = \log 2 + \log 10^{-8} = 0{,}3 + (-8) = -7{,}7.$$

Muutes märgi vastupidiseks, saame $pH = 7{,}7$.

Vesinikeksponendi mõiste definitsioonist järeldub, et happesuse tõusuga pH väheneb ja vastupidi. HCl normaalse lahuse $H^{\cdot}$-ioonide kontsentratsioon näiteks on 0,78 g/l, millele vastab $pH = 0{,}1$; äädikhappe normaalse lahuse jaoks saame vesiniku-ioonide kontsentratsiooni $4 \cdot 10^{-3}$ g/l, millele vastab $pH = 2{,}4$.

§ 14. Amfoteersus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt. Eespool märkisime, et alumiiniumhüdroksüüd $Al(OH)_3$ reageerib hapetega nagu alus:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

ja alustega nagu hape, moodustades alumiiniumhappe soolasid — aluminaate:

$$\underset{\text{alumiinium-hape*}}{H_3AlO_3} + 3NaOH = \underset{\text{naatrium-aluminaat}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O.$$

* Alumiiniumhüdroksüüdi valemit võib kirjutada kahel viisil, olenevalt sellest, missuguseid selle amfoteerse aine omadusi — happelisi või aluselisi — soovitakse alla kriipsutada. Aluseliste omaduste esiletõstmise puhul kirjutatakse $Al(OH)_3$ ja happeliste omaduste esiletõstmise puhul H_3AlO_3.

Hüdroksüüde, millel on samaaegselt nii happelised kui ka aluselised omadused, nimetatakse, nagu me teame, amfoteerseteks.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria vaatekohalt seisab amfoteersuse olemus järgnevas. Alumiiniumhüdroksüüd on vees raskesti lahustuv aine, kuid teatav väga väike osa temast siiski lahustub. Selle lahustuva osa molekulid dissotsieeruvad samaaegselt kahes suunas. Osa neist laguneb ioonideks $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $3OH'$ (dissotsiatsiooni aluseline tüüp), teine osa ioonideks $3H^{\cdot}$ ja AlO_3''' (dissotsiatsiooni happeline tüüp). Skemaatiliselt saab seda kujutada järgmiselt:

$$\underset{(1)}{3H^{\cdot} + AlO_3'''} \rightleftarrows \underset{\substack{\downarrow\uparrow \\ Al(OH)_3 \\ \text{sade}}}{\overset{\text{lahus}}{Al(OH)_3}} \rightleftarrows \underset{(2)}{Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'}.$$

Lahuses olevad alumiiniumhüdroksüüdi molekulid, samuti ka iga tekkinud ioon küllastavad lahust ja kogu süsteem on liikuvas tasakaalus.

Kui alumiiniumhüdroksüüdi mõjustatakse leelisega, siis sellega viiakse lahusesse tunduv kogus OH'-ioone. See rikub tasakaalu (1) ja sunnib dissotsiatsiooni kulgema uute $H^{\cdot}$-ioonide tekkimise suunas, mis omakorda vähendab dissotsieerumata $Al(OH)_3$ molekulide kontsentratsiooni lahuses. Selle tulemusena toimub sademe lahustumine ning soola ja vee tekkimine.

Kui alumiiniumhüdroksüüdi mõjustatakse happega, siis rikutakse tasakaal (2): happega lahusesse viidavad $H^{\cdot}$-ioonid seovad $Al(OH)_3$ molekulide dissotsieerumisel tekkinud OH'-ioone. See sunnib alumiiniumhüdroksüüdi molekulide dissotsiatsiooni toimuma uute OH'-ioonide tekkimise suunas, mis viib samuti sademe lahustumisele, kuid mille juures tekivad teised reaktsiooni saadused (vesi ja lisatava happe alumiiniumisool).

Analoogiliselt seletub ka teiste elementide (kroomi, tsingi, tina, seatina jt.) hüdroksüüdide amfoteersus.

Me näeme, et amfoteersetes hüdroksüüdides on ühendatud vastupidised omadused: happesus ja leelisesus. Olenevalt keskkonnast, milles toimub reaktsioon, võivad amfoteersetel hüdroksüüdidel olla erinevad omadused. See räägib sellest, et ainete omadusi ja nende keemilist käitumist ei saa vaadelda eraldatuna keskkonna tingimustest ja selle süsteemi seisukorrast, mille osaks need ained on.

§ 15. Hüdroksüüdid ja nende dissotsiatsioon. On teada, et happeid, aluseid ja amfoteerseid hüdroksüüde saab vaadelda kui elementide oksüüdide hüdraate. Nende koostist saab väljendada üldise valemiga $\overset{+x}{R}(OH)_x$, kus R on mingi element või radikaal ja x tema valents. Antud hüdroksüüdi kuuluvust hapete või aluste

hulka määratakse selle järgi, missugusteks ioonideks ta dissotsieerub vesilahuses. Kui hüdroksüüdist eralduvad vabad hüdratiseeritud vesiniku-katioonid $H^{\cdot}$, siis on ta hape. Kui aga vesilahuses tekivad vabad hüdroksüül-ioonid OH', siis kuulub hüdroksüüd aluste hulka. Lõpuks, kui hüdroksüüdist eralduvad samaaegselt katioonid $H^{\cdot}$ ja anioonid OH', siis on ta amfoteerne. Neid ioniseerumistüüpe saab skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

Aluseline ioniseerumistüüp . . . . . $R|OH \rightleftarrows R^{\cdot} + OH'$
Happeline ioniseerumistüüp . . . . . $RO|H \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$
Amfoteerne ioniseerumistüüp . . . . $R^{\cdot} + OH' \rightleftarrows ROH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$

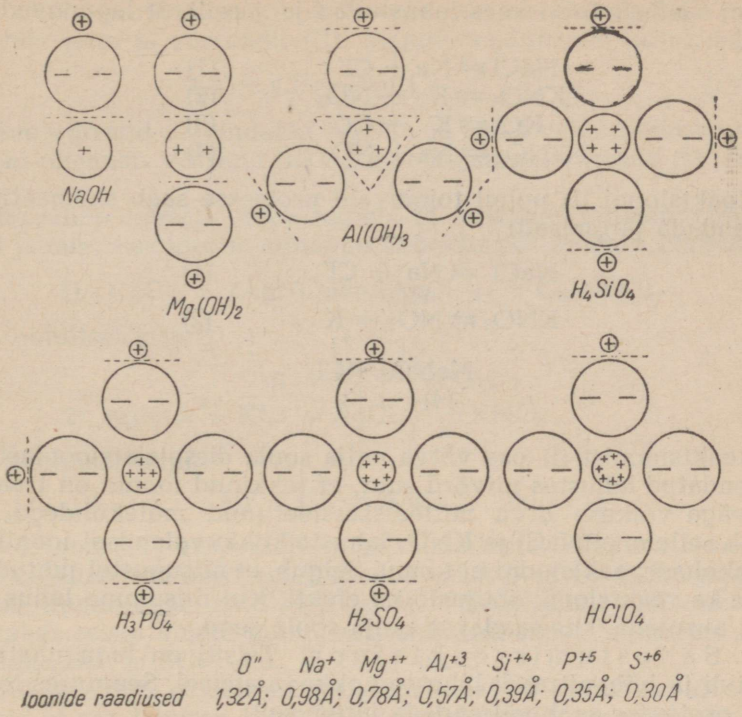
Kui seos R ja O vahel on tugevam seosest O ja H vahel, siis eralduvad dissotsieerumisel ainult vesiniku-ioonid $H^{\cdot}$ (happeline ioniseerumistüüp). Kui seos R ja O vahel on nõrgem kui seos O ja H vahel, siis eralduvad dissotsieerumisel hüdroksüül-ioonid OH' (aluseline ioniseerumistüüp). Kui seos R ja O vahel on peaaegu niisama tugev kui seos O ja H vahel, siis hüdroksüüdi vesilahuses tekivad samaaegselt nii ioonid $H^{\cdot}$ kui ka ioonid OH' (amfoteerne ioniseerumistüüp).

Hüdroksüüdi dissotsiatsiooni iseloom oleneb peamiselt R-iooni laengu suurusest ja tema raadiusest: hüdroksüüdide molekulides tugevneb seos R ja O vahel R-iooni laengu suurenemisel või tema raadiuse vähenemisel; ühtlasi suureneb samanimeliselt laetud $R^{\cdot}$- ja $H^{\cdot}$-ioonide eemaletõukumine.

Võrdleme mitmesuguste elementide hüdroksüüdide koostisse kuuluvate R-ioonide suurusi ja laenguid:

Hüdroksüüdi valem	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
R-iooni laeng . . .	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
R-iooni raadius (Å) .	0,98	0,78	0,57	0,39	0,35	0,30	0,26

Naatriumi-ioonil on väikseim laeng ja suurimad mõõtmed. Seoses sellega on NaOH molekulis seos Na ja O vahel nõrgem kui seos O ja H vahel ning see hüdroksüüd dissotsieerub aluselise tüübi järgi: $NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$. Magneesiumi-ioon on väiksemate mõõtmetega ja tema laeng on suurem. Järelikult magneesiumhüdroksüüdis $Mg(OH)_2$ tõmbavad magneesiumi-ioonid hapniku-ioone tugevamini enda poole kui naatriumi-ioonid naatriumhüdroksüüdis NaOH; OH'-ioonide eraldamise võime on seetõttu nõrgendatud ja $Mg(OH)_2$ on nõrgem alus kui NaOH. See on skemaatiliselt kujutatud joonisel 58. Punktiirjooned näitavad, missuguses kohas toimub hüdroksüüdi lagunemine elektrolüütilisel dissotsiatsioonil. Alumiiniumi-ioonil on veel suurem laeng iooni väiksema läbimõõdu juures. Seos $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja O vahel on tugevam kui seos $Mg^{\cdot\cdot}$ ja O vahel. Peale selle väljendub siin tugevamini samanimeliste ioonide $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $H^{\cdot}$ eemaletõukumine. Seega on alumiiniumhüdroksüüdis $Al(OH)_3$ seose tugevus ioonide $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, O^{-2} ja $H^{\cdot}$ vahel peaaegu ühesugune. Seepärast võib $Al(OH)_3$ dissotsieeruda samaaegselt nii happelise kui ka aluselise tüübi järgi: $3H^{\cdot} + AlO_3''' \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH'$. Tuleb märkida, et ioniseerumine nii



Joon. 58. Hüdroksüüdide dissotsiatsioon (skeem).

ühe kui ka teise tüübi järgi on väga vähene. Seoses R-iooni laengu suurenemisega ja raadiuse vähenemisega, samuti ka keskse iooni eemaletõukava mõju suurenemisega H'-ioonile, muutub järgnevatel hüdroksüüdidel seos R ja O vahel niivõrd tugevaks, et hüdroksüül-ioonide eraldumine muutub võimatuks. Vastupidi, vesiniku-ioonide eraldumine toimub järjest kergemini ja kergemini: elementide Si, P, S ja Cl hüdroksüüdide dissotsieerumine toimub happelise tüübi järgi (eraldub vesiniku-ioon), kusjuures suureneb ka hapete tugevus: H_4SiO_4 on nõrk hape, H_3PO_4 keskmise tugevusega hape, H_2SO_4 ja $HClO_4$ on tugevad, keemiliselt aktiivsed happed.

§ 16. Ioonreaktsioonid ja -võrrandid. Vastavalt elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale toimuvad hapete, aluste ja soolade vahelised reaktsioonid vesilahustes ioonide vahel, milledeks lagunevad nende ainete molekulid.

Vaatleme sellelt seisukohalt mõningaid reaktsioonitüüpe.

1. P ö ö r d u v a d r e a k t s i o o n i d. Naatriumkloriidi NaCl ja kaaliumnitraadi KNO_3 lahuste kokkuvalamisel toimub pöörduv reaktsioon:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows KCl + NaNO_3. \qquad (I)$$

Kõik reaktsioonist osa võtvad ained (nii lähteained kui ka reakt-

siooni saadused) on vees lahustuvad ja järelikult lagunevad ioonideks:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl' \qquad (1)$$
$$KNO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_3' \qquad (2)$$
$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl' \qquad (3)$$
$$NaNO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + NO_3' \qquad (4)$$

Reaktsiooni (I) puhul toimuvaid protsesse saab skemaatiliselt väljendada järgmiselt:

$$\begin{array}{lll} NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl' & & (1) \\ \quad\quad + \quad\quad + & & \\ KNO_3 \rightleftarrows NO_3' + K^{\cdot} & & (2) \\ \quad\quad \uparrow\downarrow \quad\quad \uparrow\downarrow & & \\ \quad\quad NaNO_3 \quad KCl & & \\ \quad\quad (4) \quad\quad (3) & & \end{array}$$

Reaktsioonist (I) osa võtva nelja soola dissotsiatsiooniaste on lahjendatud lahustes niivõrd suur, et tekkinud ioonid on tasakaalus väga väikese arvu mittedissotsieerunud molekulidega. See viitab sellele, et NaCl ja KNO_3 lahuste kokkuvalamisel ioonilisest seisukohast reaktsiooni ei toimu. Selgub, et niisugustel juhtudel ei esine ka reaktsiooni soojuslikku efekti. Kui niisugune lahus kuivaks aurutada, siis saadakse nelja soola segu.

2. S a d e s t u m i s r e a k t s i o o n. Teisiti on lugu naatriumkloriidi ja hõbenitraadi lahuste kokkuvalamisel. Seejuures toimuvaid protsesse saab väljendada järgmiselt:

$$\begin{array}{lll} NaCl \rightarrow Na^{\cdot} + Cl' & & (1) \\ \quad\quad + \quad\quad + & & \\ AgNO_3 \rightarrow NO_3' + Ag^{\cdot} & & (2) \\ \quad\quad \uparrow\downarrow \quad\quad \downarrow & & \\ \quad\quad NaNO_3 \quad AgCl & & \\ \quad\quad (4) \quad\quad (3) & & \end{array}$$

Hõbeda-ioonid moodustavad kloori-ioonidega hõbekloriidi AgCl molekule [reaktsioon (3)]. See aine peaaegu ei lahustu vees ja sadestub välja; selle tõttu hõbeda- ja kloori-ioonid eemalduvad lahusest. Vastassuunaline reaktsioon nõrgeneb niivõrd, et ta kaotab praktiliselt tähtsuse. Niisugusel juhul kõik $AgNO_3$ ja NaCl molekulid lagunevad ioonideks, $Ag^{\cdot}$-ioonid ühinevad Cl'-ioonidega ja reaktsioon

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3 \qquad (II)$$

toimub lõpuni.

Käsitletu alusel saab reaktsiooni (II) kirjutada ioonilisel kujul:

$$Na^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO_3' = AgCl \downarrow + Na^{\cdot} + NO_3'. \qquad (III)$$

Võrrandist (III) selgub, et reaktsioon toimub tegelikult ainult hõbeda- ja kloori-ioonide vahel. Ülejäänud ioonidega mingisugu-

seid olulisi muutusi ei toimu. Seepärast võib $Na^{\cdot}$ - ja NO_3'-ioonid kõrvale jätta ja võrrandit (III) kirjutada järgmisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow . \qquad (IV)$$

See võrrand väljendabki $AgNO_3$ ja NaCl vahel toimuva reaktsiooni olemust. Võrrand (II) on molekulaarne, võrrand (IV) iooniline.

Iooniline võrrand (IV) näitab, et mistahes lahustuv hõbedasool ja mistahes kloriid annavad hõbekloriidi sademe. Näiteks:

1) $CaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl \downarrow + Ca(NO_3)_2$

või ioonilisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow .$$

2) $AgNO_3 + KCl = AgCl \downarrow + KNO_3$

või ioonilisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow \text{ jne.}$$

Võrrand (IV) väljendab niisiis rea ainete vaheliste reaktsioonide olemust, kui need ained sisaldavad $Ag^{\cdot}$- ja Cl'-ioone ja reaktsiooni tulemusena tekib AgCl sade. Täielik analoogia esineb ka mistahes teiste ainete puhul, mis annavad sadet tekitavaid ioone (näiteks $Ba^{\cdot\cdot}$ ja SO_4'', $Ca^{\cdot\cdot}$ ja CO_3'' jne.).

Siit järeldub, et ühinemisel lahustumatuid aineid moodustavad ioonid ei saa lahuses tunduvas kontsentratsioonis koos eksisteerida.

3. Gaaside tekkimine. Kui mingisugust süsihappesoola töödelda mistahes happega, siis tekib süsihappegaas CO_2, näiteks:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow . \qquad (1)$$

Võrrandit (1) saab kirjutada ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + H_2O + CO_2 \uparrow . \qquad (2)$$

Jättes võrrandi kummalgi poolel kirjutamata ühesugused ioonid, saame reaktsiooni ioonilise võrrandi:

$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + CO_2 \uparrow . \qquad (3)$$

See võrrand näitab, et mistahes happe toimel mistahes karbonaadisse eraldub süsihappegaas ja tekib vesi.

Ammooniumisoolade reageerimisel leelistega (soojendamisel) eraldub ammoniaak, näiteks:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow ; \qquad (1)$$

$$NH_4^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O + NH_3 \uparrow ; \qquad (2)$$

$$NH_4^{\cdot} + OH' = H_2O + NH_3 \uparrow . \qquad (3)$$

Viimane võrrand näitab, et mistahes leelise toimel mistahes ammooniumisoolasse toimub gaasilise ammoniaagi eraldumine.

4. Neutraliseerumisreaktsioon. Neutraliseerumisreaktsioon seisab selles, et happe ja aluse reageerimisel tekivad sool ja vesi, näiteks:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O. \quad (1)$$

Ained HCl, NaOH ja NaCl dissotsieeruvad ioonideks. Vesi praktiliselt ei dissotsieeru. Seetõttu võib võrrandit (1) kirjutada järgmiselt:

$$H^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O. \quad (2)$$

Jättes ära ioonid, mis reaktsiooni käigus ei muutu, saame:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O. \quad (3)$$

See on neutraliseerumisreaktsiooni iooniline võrrand. Ta näitab, et neutraliseerumisreaktsioon seisab oma olemuselt selles, et happe vesiniku-ioonid ühinevad aluse hüdroksüül-ioonidega, mille tulemusena tekib peaaegu mitte dissotsieeruv vee molekul. Iooniline võrrand (3) on kehtiv mistahes hapete ja mistahes aluste puhul. Järelikult on võrrand (3) mistahes neutraliseerumisreaktsiooni üldiseks väljenduseks. Katse kinnitab täielikult seda väidet: mistahes tugeva happe gramm-ekvivalendi ja mistahes tugeva aluse gramm-ekvivalendi vahelisel neutraliseerumisreaktsioonil eraldub peaaegu võrdne soojushulk (umbes 13,7 kcal).

Summeerides punktide 1, 2, 3, 4 sisu, võib teha järgmised järeldused:

1) Neil juhtudel, kui keemilise reaktsiooni tulemusena tekivad hästi lahustuvad ja hästi ioonideks dissotsieeruvad ained, on reaktsioon pöörduv.

2) Neil juhtudel, kui lähteainete molekulide dissotsieerumisel tekkinud ioonid ühinevad omavahel, mille tulemusena tekib kas sade (näiteks AgCl) või gaas (näiteks CO_2) või vesi, siis nimetatud ioonide kontsentratsioon segus ei saa olla suur: nende ioonide hulk väheneb kiiresti vaevalt märgatava hulgani. Sel juhul keemiline protsess kulgeb ainult ühes suunas ja reaktsioon on pöördumatu.

Niisiis:

keemiline reaktsioon kulgeb lahustumatu või kergesti lenduva või nõrgalt dissotsieeruva aine tekkimise suunas.

See reegel väljendab reaktsioonide pöördumatuse tingimuste (IX ptk., § 12) olemust.

5. Raskesti lahustuvate ainete lahustumine. Mõned vees raskesti lahustuvad ained lahustuvad kergesti hapetes. Vaatleme näitena magneesiumhüdroksüüdi $Mg(OH)_2$ lahustumist soolhappes. Magneesiumhüdroksüüd lahus-

tub vees väga vähe. Tema lahustuv osa dissotsieerub vastavalt võrrandile:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2OH'. \quad (1)$$

Tekkinud hüdroksüül-ioonid OH′ reageerivad soolhappe H˙-ioonidega, mille tulemusena tekib vesi:

$$2H^{\cdot} + 2OH' = 2H_2O. \quad (2)$$

Seetõttu hüdroksüül-ioonide arv lahuses väheneb ja lahus muutub magneesiumhüdroksüüdi suhtes küllastamatuks. Lahustub uus kogus $Mg(OH)_2$, mis omakorda dissotsieerub võrrandi (1) kohaselt. Tekkinud hüdroksüülrühmad reageerivad uuesti võrrandi (2) kohaselt jne. kuni $Mg(OH)_2$ täieliku lahustumiseni.

Analoogiliselt toimub paljude vees lahustumatute aluste ja soolade lahustumine hapetes.

6. Oksüdeerumise-redutseerumise reaktsioonid. Reaktsiooni elavhõbekloriidi ja tinakloriidi vahel

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4 \quad (1)$$

saab väljendada ioonilise reaktsioonina:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}. \quad (2)$$

Viimane võrrand näitab, et elavhõbe redutseerub (elavhõbeda positiivne valents väheneb kahest nullini), tina aga oksüdeerub (tina positiivne valents suureneb kahest neljani). Me näeme, et iooniline võrrand (2) toob selgelt esile oksüdeerumise-redutseerumise reaktsiooni olemuse: elavhõbeda-ioonid redutseeruvad kuni metallilise elavhõbedani, võttes tina-ioonidelt elektrone ära, kusjuures tina-ioonid oksüdeeruvad.

Analoogiline nähtus esineb ka raudkloriidi reageerimisel joodvesinikhappega:

$$2FeCl_3 + 2HJ = 2FeCl_2 + 2HCl + J_2$$

või ioonilisel kujul:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2.$$

Raua-ioonid osaliselt redutseeruvad, saades elektrone joodi-ioonidelt, mis seejuures ise oksüdeeruvad kuni vaba joodini.

§ 17. Vee dissotsiatsioon ja keskkonna reaktsioon. Seni me vaatlesime vett kui praktiliselt mittedissotsieeruvat ainet. Tegelikult aga vesi siiski dissotsieerub, kuigi väga vähesel määral, järgmise võrrandi järgi:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'. \quad (1)$$

Vee dissotsieerumisel tekkivate ioonide iseloomu järgi otsustades on vesi oma olemuselt amfoteerne elektrolüüt: temas on happeliste omaduste kandjate — vesiniku-katioonide — kõrval ka aluseliste omaduste kandjaid — hüdroksüül-ioone. Järelikult

on vesi samaaegselt nii hape kui ka leelis: mõlemad omadused avalduvad temas äärmiselt nõrgalt, kuid võrdsel määral. Selle tõttu on puhas vesi indikaatorite (lakmuse jt.) suhtes neutraalne. Vee elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste on äärmiselt väike. 556 miljonist vee molekulist on ioniseeritud olekus ainult üks. Järelikult on vee ionisatsiooniaste

$$\alpha = \frac{1}{556\,000\,000} = 18 \cdot 10^{-10}.$$

Sellega on seletatav, et puhas vesi praktiliselt ei juhi elektrit ega mõju indikaatoritele.

Vee kaduvväikest ionisatsiooniastet võib enamikul juhtudel mitte arvestada. On aga siiski juhtumeid, kus vee dissotsiatsioon mängib olulist osa (näiteks hüdrolüüsi puhul, vt. XVII ptk., § 9).

Käesoleval ajal võib lugeda kindlaksmääratuks, et vesiniku-ioonide ja hüdroksüül-ioonide kontsentratsioonide korrutis on antud temperatuuril püsiv suurus:

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K_w, \qquad (2)$$

kus K_w on teatud püsiv suurus, mida nimetatakse **vee ioonkorrutiseks**, ning $[H^{\cdot}]$ ja $[OH']$ on vastavate ioonide kontsentratsioonid, väljendatuna gramm-ioonides* liitri vee kohta.

Konstandi K_w suurust on määratud mitmel viisil. Temperatuuril 22° C on see suurus 10^{-14}. Järelikult nimetatud temperatuuril

$$K_w = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14}. \qquad (3)$$

Ühest vee molekulist tekib ioniseerumisel nii üks ioon $H^{\cdot}$ kui ka üks ioon OH'. Järelikult on vees ioonide $H^{\cdot}$ ja OH' kontsentratsioonid, väljendatuna gramm-ioonides liitri kohta, omavahel võrdsed, s. t. $[H^{\cdot}] = [OH']$. Valemist (3) saame otseselt, et $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$.

Niisiis:

ühes liitris puhtas vees on temperatuuril 22° C 10^{-7} gramm-iooni (ehk 10^{-7} g) vesiniku-ioone $H^{\cdot}$ ja 10^{-7} gramm-iooni (ehk $17 \cdot 10^{-7}$ g) hüdroksüül-ioone OH'.

Vesilahusest ei saa lõplikult ära kaduda ei vesiniku-ioonid ega ka hüdroksüül-ioonid. Kui tugevasti ka muutuksid nende ioonide kontsentratsioonid (näiteks happe või leelise lisamisel veele), kontsentratsioonide korrutis on ikka $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14}$ (temperatuuril 22° C).

---

* Gramm-iooniks nimetatakse antud ioonide kaalulist kogust grammides, mis arvuliselt võrdub üksiku iooni kaaluga hapnikuühikutes. $Na^{\cdot}$-ioon näiteks kaalub 23 h. ü. ja naatriumi gramm-ioon kaalub 23 g; SO_4''-ioon kaalub 96 h. ü. ja üks gramm-ioon SO_4'' kaalub 96 g. Järelikult 1 gramm-ioon vesinikku kaalub 1 g ning 1 gramm-ioon hüdroksüüli OH' kaalub 17 g.

Kui H′-ioonide kontsentratsioon on võrdne OH′-ioonide kontsentratsiooniga (10^{-7} gramm-iooni liitri kohta), siis antud keskkond on neutraalne. Niisuguse lahuse vesinikeksponent (pH) on:

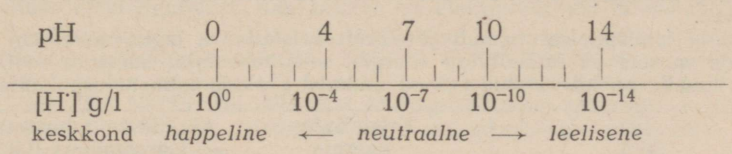
$$pH = -\log 10^{-7} = 7.$$

Kui võtta 0,001 *n* soolhappelahus, siis vesiniku-ioonide kontsentratsioon temas on $[H^{\cdot}] = 10^{-3}$ ja niisuguse keskkonna $pH = -\log 10^{-3} = 3$. Mingi aluse (leelise) lisamine veele suurendab OH′-ioonide kontsentratsiooni. Sel juhul H·-ioonide kontsentratsioon väheneb seni, kuni korrutis $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14}$. Näiteks 0,01 *n* NaOH-lahuses on OH′-ioonide kontsentratsioon 10^{-2} gramm-iooni liitri kohta, H·-ioonide kontsentratsioon aga on selles lahuses 10^{-12} gramm-iooni liitri kohta (korrutis $10^{-2} \cdot 10^{-12} = 10^{-14} = K_w$). 0,01 *n* NaOH-lahuse vesinikeksponent on $-\log 10^{-12} = 12$.

Niisiis:

kui keskkonna $pH = 7$, siis keskkond on neutraalne; kui $pH < 7$, siis keskkond on happeline; kui $pH > 7$, siis keskkond on leelisene.

Näitlikult saab seda kujutada järgmise skeemiga:



Skeemist selgub, et vesiniku-ioonide kontsentratsiooni vähenemisel, s. t. keskkonna happesuse vähenemisel, pH suurus kasvab ja vastupidi.

Praktikas väljendatakse vesiniku-ioonide kontsentratsiooni harva gramm-ioonides liitri kohta: keskkonna reaktsiooni iseloomustamiseks kasutatakse enamikul juhtudel vesinikeksponenti pH. Teades vedeliku pH, saab arvutada vesiniku-ioonide kontsentratsiooni gramm-ioonides liitri kohta (see võrdub vesiniku-ioonide kontsentratsiooniga grammides liitri kohta).

Vaadeldes dissotsiatsiooni protsessi Mendelejevi hüdratisatsiooniteooria alusel, märkas I. A. Kablukov esimesena, et see teooria on kehtiv ainult vesilahuste kohta. Ta jõudis järeldusele, et ainete jaotamine elektrolüütideks ja mitteelektrolüütideks on tinglik ja sõltub kasutatava lahusti iseloomust.

Käesoleval ajal on olemas teooria, mille järgi kõik tugevad elektrolüüdid on vesilahustes täielikult dissotsieerunud, olenemata lahuse kontsentratsioonist. Katselisel teel (näiteks elektrijuhtivuse järgi) määratav dissotsiatsiooniaste on selle teooria kohaselt näiv suurus, sest ioonide liikumine lahuses ei ole vaba. Kontsentreeritud lahuses raskendavad antud märgiga iooni liikumist teda ümbritsevad vastupidise märgiga ioonid ja seepärast

ei ole niisuguste lahuste elektrijuhtivus kuigi suur. Klassikalise teooria järgi seletatakse seda kontsentreeritud lahuse elektrolüütilise dissotsiatsiooni madala astmega.

§ 18. Soolade lahustuvus. Senini määrasime aine suuremat või väiksemat lahustuvust ainult katselisel teel. Nüüd võime sellele küsimusele läheneda sügavamalt.

Eespool oli märgitud, et valdava enamiku soolade kristallid on üles ehitatud ioonidest, mis moodustavad kristallvõre (näiteks NaCl, vt. joon. 54). Kristallvõre eksisteerib ioonide vahel mõjuvate jõudude tõttu. Kristallvõre purustamisel üksikuteks ioonideks tuleb kulutada teatud hulk energiat nende jõudude ületamiseks. Seda energiat on võimalik mõõta. Teda nimetatakse kristallvõre energiaks ja väljendatakse kilokalorites mooli kohta.

Niisiis:

kristallvõre energiaks nimetatakse arvu, mis näitab, mitu kcal kulub antud aine kristallvõre purustamiseks selle aine ühe mooli kohta.

Kui mingi soola kristall paigutada vette, siis kristallvõre moodustavad ioonid satuvad erisuunaliste külgetõmbejõudude mõju alla. Ühelt poolt reageerivad ioonid polaarsete vee molekulidega. Toimub ioonide hüdratiseerumise protsess, mille käigus ioon püüab ennast kristalli küljest lahti rebida ja vette üle minna (kristalli lahustumise protsess). Teiselt poolt töötab lahustumisprotsessile vastu kristallvõre moodustavate erinimeliste ioonide vastastikune külgetõmbejõud. Kui vee poolt mõjuvad jõud on kristalli poolt mõjuvatest jõududest suuremad, siis kõik ioonid lähevad lahusesse. Niisugune sool lahustub vees.

Soola lahustumisel toimub järelikult kristallvõre lagunemine. On selge, et mida suurem on kristallvõre energia, seda raskemini lahustub sool. Järgnevas tabelis on kõrvutatud mõned andmed soolade lahustuvuse kohta.

Sool	Kristallvõre energia (kcal/mool)	Soola lahustuvus grammides 100 ml vees (18° C juures)
Naatriumi soolad:		
NaCl	181	35,86
NaBr	169	88,76
NaJ	156	177,90
Kaaliumi soolad:		
KCl	165	32,95
KBr	154	65,86
KJ	143	137,50

Tabelist nähtub, et kristallvõre energia vähenemisel soola lahustuvus suureneb.

Temperatuuri tõus teatavasti põhjustab enamikul juhtudel soolade lahustuvuse suurenemist. See seletub põhiliselt sellega, et kõrgematel temperatuuridel purunevad kristallvõred ioonide intensiivsema soojusliku liikumise tõttu kergemini ja selleks kulub vähem energiat.

Kui sool lahustub, siis kulub tema kristallvõre purustamiseks soojust. Teiselt poolt hüdratiseeruvad kristallist vabanevad ioonid dipoolsete vee molekulidega reageerides (joon. 53, *C*). Viimase protsessi tulemusena eraldub soojus. Soola lahustumisel esinev soojuslik efekt on seega summaarne ja oleneb kahest vastupidise iseloomuga liidetavast — kristallvõre energiast ja hüdratatsioonisoojusest: $Q = q - c$, kus Q on soola lahustumise soojus,

q — ioonide hüdratatsioonisoojus ja c — kristallvõre energia. Kui hüdratatsioonisoojus q on kristallvõre energiast c suurem, siis soola lahustumisel eraldub soojust ja lahuse temperatuur tõuseb; kui hüdratatsioonisoojus on kristallvõre energiast väiksem, siis lahuse temperatuur langeb soojuse neeldumise tõttu.

Laboratoorsed tööd

19. töö. Elektrijuhtivuse proovimine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid:*

destilleeritud vesi, kristalliline NaCl; HCl, NaOH, NH_4OH ja CH_3COOH lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

elektrijuhtivuse proovimise seadis (joon. 52).

Töö teostamise kord:

1. Seadise puhtasse kuiva purki valada destilleeritud vett ja proovida selle elektrijuhtivust.

2. Seadise puhtas purgis lahustada destilleeritud vees veidi keedusoola; proovida lahuse elektrijuhtivust.

3. Seadise puhtas purgis lahustada destilleeritud vees veidi suhkrut; proovida lahuse elektrijuhtivust. Kas suhkur on elektrolüüt või mitteelektrolüüt?

4. Seadise puhtasse purki valada HCl-lahust ja proovida selle elektrijuhtivust. Niisama proovida ka NaOH-, NH_4OH- ja CH_3COOH-lahuse elektrijuhtivust. Märkida ära, missugused lahused juhivad paremini elektrit: kas HCl või CH_3COOH? Kas NaOH või NH_4OH? Missugused neist ainetest on rohkem dissotsieerunud? Märkida, missugune hape on keemiliselt aktiivsem. Sama märkida ka leeliste suhtes.

5. Seadise puhtas purgis segada NH_4OH- ja CH_3COOH-lahust. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Proovida saadud ammooniumatsetaadi elektrijuhtivust. Mis juhib voolu paremini, kas NH_4OH-, CH_3COOH- või CH_3COONH_4-lahus? Kas ammooniumatsetaat on hästi dissotsieerunud? Kasutades tabeli andmeid (lk. 190—191), ütelda, kas enamik soolasid dissotsieerub hästi.

20. töö. Vee dissotsieeriv toime.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

$CoCl_2$ piirituslahus, $CuCl_2$ lahus atsetoonis; panna välja $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ ja $Cu(NO_3)_2$ lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid, pesupudel veega.

Töö teostamise kord:

1. Võrrelda mitmesuguste koobalti- ja vasesoolade värvust; määrata kindlaks koobalti ja vase hüdratiseeritud katioonide värvus.

2. Katseklaasi, mis sisaldab vaskkloriidi lahust atsetoonis, valada küllaldasel hulgal vett. Mis toimub? Millele viitab lahuses tekkinud helesinine värvus?

3. Koobaltkloriidi piirituslahusele lisada katseklaasis küllaldaselt vett. Mis toimub? Millele viitab lahuses tekkinud roosa värvus?

21. töö. Ioonreaktsioonid.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

puhas pulbriline $CaCO_3$; $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4, $ZnSO_4$, Na_2CO_3, NH_4Cl, NaOH, KCl, $KClO_3$ ja $AgNO_3$ lahused, lakmuspaber (punane).

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid, põleti.

Töö teostamise kord:

1. Vastavate lahuste kokkuvalamise teel teostada järgmised reaktsioonid:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = ?$$
$$BaCl_2 + ZnSO_4 = ?$$
$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = ?$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = ?$$

Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed jaioonilised võrrandid.

2. Katseklaasides teostada reaktsioonid:

$$AgNO_3 + KCl = ?$$
$$AgNO_3 + KClO_3 = ?$$

Kas bertolee soola $KClO_3$ lahuses leidub vabu kloori-ioone? Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.

3. Segada katseklaasis NH_4Cl- ja NaOH-lahust ja soojendada segu, aeg-ajalt nuusutades katseklaasist väljuvat auru. Missugune gaas eraldub? Kirjutada iooniline võrrand, kasutades järgmist molekulaarset võrrandit:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3\uparrow .$$

4. Katseklaasi puistata mõned marmoritükid ($CaCO_3$) ja proovida seda ainet vees lahustada. Märkida ära, kas $CaCO_3$ lahustub vees. Samasse katseklaasi valada soolhappe lahust. Mis toimub? Kuidas seletada vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi lahustumist happes?

XII peatükk

HALOGEENID

§ 1. Halogeenide mõiste. Niinimetatud halogeenide hulka kuuluvad elemendid fluor, kloor, broom ja jood. Need elemendid sarnanevad üksteisega rea keemiliste omaduste poolest. Samal ajal aga on igaühel neist oma selgelt väljendunud individuaalsus, on ainult neile kuuluvad omadused. Järelikult saab iga halogeeni vaadelda halogeenide omavahelise sarnasuse ja erinevuse seisukohalt.

Sellelt seisukohalt tutvume alguses iga halogeeniga eraldi ja pärast võrdleme neid üksteisega.

§ 2. Fluor ja tema ühendid. Looduses on üheks levinumaks fluoriühendiks kaltsiumfluoriid ehk sulapagu CaF_2. Võrdlemisi levinud on mineraal krüoliit Na_3AlF_6 ehk $AlF_3 \cdot 3NaF$.

Fluor kuulub ka fosforimaakide — apatiitide — koostisse. Tuntakse kloor-apatiiti $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ ja fluor-apatiiti $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Tavaliselt on apatiidid nende kahe aine segu. Vähesel määral leidub fluori mullas, taimede tuhas (näiteks kaselehtede tuhk sisaldab umbes 0,1% F), hambaemailis jne.

Puhast fluori saadakse fluoriühendite elektrolüüsimisel.

Fluor on kahvatukollane (kloorist heledam) terava lõhnaga gaas. Tahke fluori sulamistemperatuur on —223° C ja vedela fluori keemistemperatuur umbes —187° C.

Fluori molekul koosneb kahest aatomist. Gaasilise fluori valem on F_2. Fluoriaatomi välises elektronkihis on 7 elektroni. Seepärast moodustab fluor keemilistes ühendites negatiivselt ühevalentseid ioone (F^-). Positiivseid fluori-ioone sisaldavaid ühendeid ei ole seni saadud.

Keemilistelt omadustelt on fluor väga aktiivne metalloid. Vesinikuga ühineb ta plahvatades isegi pimeduses. Fluori ühinemisel vesinikuga eraldub tunduvalt soojust:

$$H_2 + F_2 = \underset{\text{fluor-vesinik}}{2HF} + 128 \text{ kcal.}$$

Fluori keemiline sugulus vesinikuga on nii suur, et fluor võtab vesiniku ära isegi niisugustelt võrdlemisi püsivatelt ühenditelt nagu vesi:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2.$$

Fluor reageerib energiliselt kõikide metallide ja metalloididega. Jood, väävel ja fosfor süttivad fluori atmosfääris. Metallid (isegi kuld ja plaatina) ühinevad kergesti fluoriga. Ei ole saadud ainult inertgaaside (heeliumi, neooni jt.) ühendeid fluoriga. Fluor tõrjub teised metalloidid nende ühenditest metallidega välja, näiteks:

$$2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2;$$
$$2NaBr + F_2 = 2NaF + Br_2;$$
$$2NaJ + F_2 = 2NaF + J_2.$$

F l u o r v e s i n i k k u HF saadakse tavaliselt väävelhappe toimel sulapaosse:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Fluorvesinik on kergesti veelduv gaas. Vedela fluorvesiniku keemistemperatuur on 19,4° C. Fluorvesinik lahustub vees tundu-vates kogustes. Tema vesilahusel on kõik happe omadused ja seda lahust nimetatakse f l u o r v e s i n i k h a p p e k s.

Fluorvesinikhape on mürgine. Keemiliselt reageerib ta enamiku metallidega (peale seatina). Ta võib anda vesiniksoolasid, näiteks KHF_2, mistõttu fluorvesinikhappe valemi võib kirjutada kahealuselise happe valemina (H_2F_2). Fluorvesinikhappe tähelepanuväärseks omaduseks on see, et ta lahustab klaasi. See on tingitud asjaolust, et fluorvesinik moodustab ränidioksüüdiga SiO_2 (mis on klaasi põhiliseks koostisosaks) gaasilise ränitetrafluoriidi SiF_4 järgmise võrrandi kohaselt:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Selle tõttu kasutatakse fluorvesinikhapet klaasi söövitamiseks. Selleks kaetakse klaas mingi fluorvesinikhappele vastupidava ainega (vaha, parafiin jt.). Neilt kohtadelt, kuhu tahetakse saada joonist, võetakse kaitsekiht maha (kraabitakse ära) ja seejärel söövitatakse paljastatud kohti fluorvesinikhappega või gaasilise fluorvesinikuga. Niisugusel viisil kantakse mõõdusilindritele, mensuuridele, bürettidele, pipettidele jne. jaotused.

Et fluorvesinikhape lahustab klaasi, siis ei ole teda võimalik valmistada klaasnõudes; selleks kasutatakse seatinast aparatuuri. Samal põhjusel ei saa fluorvesinikhapet hoida klaaspudelites; teda hoitakse eboniidist, parafiinist või seatinast nõudes. Tarbijaile läheb fluorvesinikhape tavaliselt 40%-lisena.

Hapnikuga annab fluor fluoroksüüdi F_2O. See on iseloomuliku lõhnaga, värvuseta ja mürgine gaas. Selles ühendis on hapniku ja fluori vahel kovalentne seos.

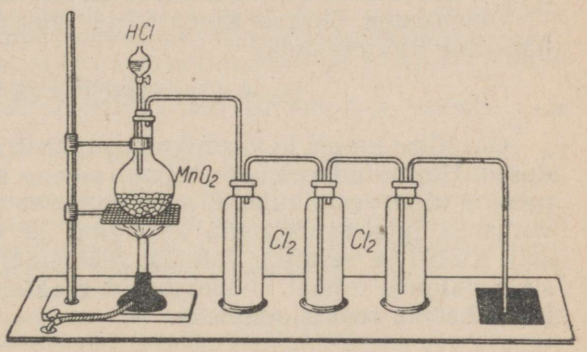
§ 3. **Kloor.** Kloor on keemiliselt väga aktiivne element. Seepärast teda looduses vabal kujul ei esine (välja arvatud vulkaanilistes gaasides leitud minimaalsed kogused). Kloori ühendid teiste elementidega on aga looduses väga levinud. Tähtsaimaks klooriühendiks on naatriumkloriid ehk keedusool NaCl. Merevesi sisaldab umbes 3% lahustunud naatriumkloriidi. Mõnede järvede (näiteks Eltoni ja Baskuntšaki) vesi kujutab enesest küllastunud NaCl-lahust. Põhja sadestunud sool moodustab seal võimsaid lademeid. Nendest toodetud soola nimetatakse settesoolaks. Mõnikord toodetakse keedusoola maapõuest saadavate kontsentreeritud lahuste aurustamise teel. Mereveest toodetav sool võib sisaldada magneesiumisoolasid, mis muudavad saaduse hügroskoopseks ja annavad talle mõnikord ka kibeda kõrvalmaitse. Tunduvates kogustes leidub naatriumkloriidi lademetena maapõues. See on nn. kivisool. Väga puhast kivisoola toodetakse meil Artjomovski (end. Bahmuti) rajoonis (Ukraina NSV) ja Lõuna-Uraalis Tškalovi läheduses.

Määratud klooriühendite lademed leiduvad Solikamskis. Solikamski leiukoha tagavarasid hinnatakse mitmele miljardile tonnile. Solikamski leiukohad on eriti väärtuslikud selle tõttu, et nendes leidub naatriumkloriidi kõrval ka kaaliumkloriidi, millel on suur tähtsus väetisainena.

Tehnikas saadakse puhast kloori keedusoolalahuste elektrolüüsimisel. Edasi saadakse kloori soolhappe toimel mangaandioksüüdisse (soojendamisel). Reaktsiooni võrrand on:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Seda kloori saamise viisi kasutatakse tavaliselt laboratooriumides. Selleks rakendatakse joonisel 59 kujutatud seadist. Kolvis on mangaandioksüüd, korki läbistavas tilklehtris aga soolhape. Kloori ei saa koguda vee peale (nagu näiteks hapnikku), sest ta lahustub võrdlemisi hästi vees. Seepärast kogutakse kloori otse silindrisse. Kloor on õhust raskem ja tõrjub viimase silindrist välja.



Joon. 59. Seadis kloori saamiseks laboratoorsetes tingimustes.

Kloor on terava lõhnaga, lämmatav, kollakasrohelise värvusega gaas. Ta lahustub võrdlemisi hästi vees: üks ruumala vett

lahustab temperatuuril 0° C 4,6 ruumala, temperatuuril 20° C aga 2,25 ruumala kloori. Kloori vesilahust nimetatakse kloorveeks. Sissehingamisel toimib kloor tugevasti limanahale, põhjustab valu rinnas, köha ja suurtes kogustes ka surma. Temperatuuril 0° C ja rõhul 3,7 at kloor veeldub.

Kloori aatomkaal on 35,5. Üks liiter kloori kaalub 3,21 g. Järelikult kloori molekulkaal on 71 ja kloori molekul koosneb kahest aatomist. Sama järelduse tegime ka Avogadro seaduse alusel (vt. lk. 42). Gaasilise kloori valem on Cl_2.

Klooriaatomite välises elektronkihis on 7 elektroni. Seoses sellega moodustab kloor oma ühendites negatiivselt ühevalentseid ioone (Cl^-). Kloori kõrgeim positiivne valents on 7.

Kloor kuulub keemiliselt aktiivsete elementide hulka. Ta võib otseselt ühineda peaaegu kõikide metallide ja metalloididega. Kui näiteks naatriumi eelnevalt soojendada, siis ta põleb kloori atmosfääris, moodustades naatriumkloriidi:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl.$$

Klooriga ühinevad energiliselt ka kaltsium, raud ja vask. Isegi kuld (väga õhukeste lehekeste kujul) ühineb otseselt klooriga.

Kui kloori sisaldavasse nõusse puistata peeneks tambitud antimoni, siis see süttib alla langedes („tulivihm"). Seejuures tekkiv valge suits koosneb antimontrikloriidist $SbCl_3$ ja antimonpentakloriidist $SbCl_5$. Klooris põlevad ka vask, tina ja teised metallid.

Kloor ühineb otseselt ja kergesti ka paljude metalloididega. Valge fosfor näiteks süttib klooriga kokku puutudes.

Vesinikuga ühineb kloor väga energiliselt, kusjuures tekib gaasiline kloorvesinik:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44\ kcal.$$

Gaasilise kloori ja vesiniku segu püsib muutusteta ainult pimeduses. Hajutatud valguses toimub nende elementide aeglane ühinemine kloorvesinikuks. Eredas valguses toimub reaktsioon plahvatusega (plahvatus tekib ka kloori ja vesiniku segu süütamisel). Kloori ja vesiniku vahelist reaktsiooni saab niisiis esile kutsuda valguse toimel. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse fotokeemilisteks reaktsioonideks.

Fotokeemilised reaktsioonid on võrdlemisi levinud. Varem esinenud reaktsioonidest nimetame vesinikperoksüüdi lagunemisreaktsiooni, mis tunduvalt kiireneb valguse toimel. Taimeorganismides toimuvate reaktsioonide kompleks on põhiliselt fotokeemiline. Fotokeemilised reaktsioonid on ka fotograafia aluseks.

Keemia osa, mis tegeleb fotokeemiliste reaktsioonide uurimisega, nimetatakse fotokeemiaks. Fotokeemia on viimasel ajal teinud suuri edusamme: tal on õnnestunud selgitada mitte ainult seni seletamatutena näinud fotokeemiliste reaktsioonide, vaid ka paljude ilma valguse osavõtuta toimuvate reaktsioonide olemust.

Fotokeemilise reaktsiooni puhul muundub valgusenergia keemiliseks energiaks. Iga fotokeemiline protsess koosneb põhiliselt kahest teineteisele järgnevast staadiumist: a) primaarsest fotoreaktsioonist (s. t. valguse toimel kulgevast staadiumist) ja b) sekundaarsest reaktsioonist, mis toimub ilma valguse osavõtuta ja on tingitud eelmise reaktsiooni saadustest. Kloori ja vesiniku ühinemise fotokeemiline reaktsioon näiteks toimub järgmiselt:

a) Kloori ja vesiniku segule langev valgusenergia võetakse vastu teatava osa kloori molekulide poolt, mille tulemusena need molekulid muutuvad keemiliselt aktiivseks, nagu öeldakse — „ergastatuks". Skemaatiliselt saab seda protsessi väljendada järgmiselt:

$$Cl_2 + \varepsilon = Cl_2^*,$$

kus ε on valguse kvant (footon)**.

b) Ergastatud molekulid, millel on suhteliselt suurem energiatagavara, kaotavad nagu oma tasakaalu ja lagunevad aatomiteks järgmise skeemi järgi:

$$Cl_2^* = Cl + Cl.$$

c) Tekkinud klooriaatomid ei ole suutelised iseseisvalt eksisteerima. Nad võtavad vesiniku molekulidelt ühe aatomi ära, mida saab väljendada järgmise võrrandiga:

$$H_2 + Cl = HCl + H.$$

d) Tekkinud vesinikuaatomid ei ole samuti suutelised iseseisvalt eksisteerima ja reageerivad järgmiste ergastamata kloori molekulidega, võttes neilt ühe aatomi ära:

$$Cl_2 + H = HCl + Cl.$$

e) Klooriaatomid reageerivad uute H_2 molekulidega jne., kuni kogu vesinik ja kloor on reageerinud.

Reaktsioone, mis toimuvad analoogiliselt kirjeldatud reaktsioonile, nimetatakse ahelreaktsioonideks.

Uurimised näitavad, et fotokeemiliste reaktsioonide kiirus võib olla väga suur. Nii kestab valguse primaarne toime („ergastamine") umbes 10^{-8} sekundit, reaktsiooni kiirus üksikutes ahela lülides aga võrdub sajandike sekunditega. Seejuures on kindlaks tehtud, et iga valguse poolt aktiveeritud kloori molekul põhjustab kuni 100 000 kloorvesiniku tekkimise elementaarreaktsiooni. Nii on küllaldane ergastada väike arv kloori molekule, et reaktsioon toimuks kiiresti kogu vesiniku ja kloori segu massis.

Analoogiliselt toimub reaktsioon nähtavasti ka kloori ja vesiniku segu süütamisel.

Fotokeemilised reaktsioonid ei moodusta erandit. Täpselt samuti on ka tavalise, valguse kaasabita toimuva reaktsiooni algamiseks vajalik aktiveerimine, ergastamine, üksikute molekulide ja aatomite energiatagavara suurendamine. Alles pärast seda reageerivad ergastatud molekulid. Vahe seisab ainult selles, et fotokeemiliste reaktsioonide puhul ergastuvad molekulid valgusenergia arvel, valguse kaasabita toimuvate reaktsioonide puhul aga teiste energialiikide, näiteks soojusenergia arvel.

Laialdasi uurimisi ahelreaktsioonide valdkonnas teostas N. N. Semjonov, kes töötas välja nende reaktsioonide teooria. N. N. Semjonov tõestas ahelreaktsioonide suure tähtsuse paljude keemiliste protsesside, eriti süttimise ja plahvatamise nähtuste puhul. Neil uurimistel on suur praktiline väärtus.

---

* Ergastatud molekule märgitakse tähekesega.

** Käesoleval ajal on kindlaks tehtud, et valgusenergia (kiirgusenergia) on lainelise olemuse kõrval ka diskreetne, s. t. koosneb üksikutest materiaalsetest osakestest, mida saab vaadelda kui omapäraseid valguse aatomeid — nn. footoneid. Nii võib ütelda, et fotokeemiliste reaktsioonide puhul võtavad reageerivate ainete molekulid vastu teatava hulga footoneid, mille tulemusel nad muutuvad ergastatuks ja põhjustavad ahelreaktsiooni tekkimist.

Kloori keemiline sugulus vesinikuga on nii suur, et kloor on suuteline mitmesugustelt vesinikuühenditelt vesinikku ära võtma. Nii näiteks küünal (mis koosneb süsinikust, vesinikust ja hapnikust) põleb klooris, kusjuures eraldub palju tahma. See toimub selle tõttu, et küünla klooris põlemisel ühineb klooriga ainult küünla aine vesinik, süsinik aga eraldub tahmana. Samuti süttib ja põleb klooris tärpentiniga niisutatud filterpabeririba, andes suurel hulgal musta suitsu.

Senini me mõistsime põlemise all ainult tormilist ühinemist hapnikuga. Nüüd peame tegema järelduse, et hapnik pole ainuke põlemise põhjustaja; põlemine võib näiteks toimuda ka kloori atmosfääris. Keemias mõistetakse termini „põlemine" all laiemas mõttes igasugust reaktsiooni, millega on seotud suure hulga soojuse ja valguse eraldumine.

Kloorvee seismisel reageerib kloor aeglaselt veega, mille tulemusena tekivad soolhape ja hüpokloorishape (alakloorishape):

$$H_2O + Cl_2 = \underset{\text{soolhape}}{HCl} + \underset{\text{hüpokloorishape}}{HClO}.$$

Hüpokloorishape on ebapüsiv aine. Ta laguneb kergesti järgmise võrrandi kohaselt:

$$HClO = HCl + O.$$

Summeerides mõlemad võrrandid, saame:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Hapnik eraldub aktiivsel kujul. Selle tõttu on kloorveel tugev oksüdeeriv toime: ta valastab paljusid värvaineid, oksüdeerib väävlishappe H_2SO_3 väävelhappeks H_2SO_4 jne. Oksüdeeriv toime on peale kloorvee ka niiskel klooril. Selles on kerge veenduda: kui kloori sisaldavasse silindrisse lasta tükike märga värvilist riiet, siis riide värvus kaob. Kloori oksüdeeriv toime on sekundaarse iseloomuga: oksüdeerib mitte kloor ise, vaid veest kloori poolt välja tõrjutud aktiivne hapnik.

Gaasilist kloori kasutatakse laialdaselt keemiatööstuses. Ta on tooraineks reale väärtuslikele toodetele. Tekstiilitööstuses kasutatakse kloori kangaste pleegitamiseks, paberitööstuses paberimassi pleegitamiseks. Kloori kasutatakse ka desinfitseerimiseks, sest ta tapab haigusitekitavaid mikroobe.

§ 4. Kloorvesinik ja soolhape. Kloorvesinikku võib saada otseselt kloori ja vesiniku vahelise reaktsiooni tulemusena. Tavaliselt aga kasutatakse kloorvesiniku saamiseks reaktsiooni keedusoola ja väävelhappe vahel. Vastavalt temperatuurile võib see reaktsioon kulgeda erinevalt:

a) temperatuuril alla 450° C tekib naatriumbisulfaat:

$$NaCl + H_2SO_4 = \underset{\text{naatrium-bisulfaat}}{NaHSO_4} + HCl; \quad (1)$$

b) temperatuuril umbes 700° C reageerib naatriumbisulfaat veel ühe naatriumkloriidi molekuliga, andes naatriumsulfaadi:

$$NaCl + \underset{\text{naatrium-bisulfaat}}{NaHSO_4} = \underset{\text{naatrium-sulfaat}}{Na_2SO_4} + HCl. \quad (2)$$

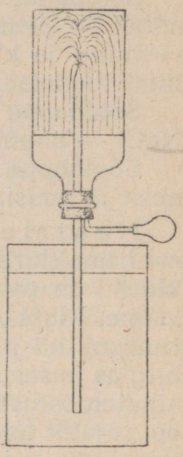
Nii toimub kloorvesiniku eraldumine, kui protsessi teostada küllalt kõrgel temperatuuril, järgmise summaarse võrrandi järgi:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl. \quad (3)$$

Kloorvesinik on värvuseta, terava lõhnaga lämmatav gaas, mis veeldub võrdlemisi kergesti. Vedelana keeb temperatuuril —83,7° C ja tahkub temperatuuril —112° C. Kloorvesinik on püsiv ühend (hakkab lagunema alles temperatuuril üle 1000° C).

Kloorvesinik lahustub vees hästi: 1 ruumala vett lahustab temperatuuril 0° C 507 ruumala HCl.

Kloorvesiniku lahustuvuse demonstreerimiseks võetakse paksuseinaline pudel (või ümmarguse põhjaga kolb), mis täidetakse kloorvesinikuga ja suletakse korgiga, mida läbistavad kaks toru. Üks toru on peene otsaga ja sirge, teine toru aga on painutatud ja selle välisele otsale on kinnitatud kummist balloon (joon. 60), milles on veidike vett. Pudel pööratakse põhjaga ülespoole ja sirge toru väline ots viiakse veeanumasse. Kui vajutada balloonile ja sel teel suruda temas olev vesi pudelisse, siis peaaegu kogu gaasiline kloorvesinik lahustub selles väikeses veekoguses ja pudelis tekib hõrendus. Selle tulemusena tõuseb vesi alumisest anumast pudelisse, kus tekib fontään.



Joon. 60. Seadis, millega demonstreeritakse kloorvesiniku lahustumist vees.

Ühe mooli (36,5 g) gaasilise kloorvesiniku HCl lahustumisel vees eraldub 17,3 kcal soojust. See viitab sellele, et kloorvesinik reageerib lahustumisel veega ka keemiliselt.

Kloorvesiniku vesilahusel on happe omadused ja teda nimetatakse kloorvesinikhappeks ehk soolhappeks.

HCl-lahuse happelised omadused on tingitud sellest, et HCl molekulide polaarne struktuur muutub vee dipoolsete molekulide toimel iooniliseks. Kloorvesiniku molekulid ioniseeruvad vees:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'.$$

Seejuures eraldub vaba hüdratiseeritud vesiniku-ioon — happeliste omaduste kandja (vt. joon. 53).

Soolhape on tüüpiline hape: ta muudab sinise lakmuspaberi punaseks, lahjendatud lahustes on hapu maitsega, lahustab paljusid metalle, kusjuures eraldub gaasiline vesinik, reageerib kõikide alustega neutraliseerumisreaktsiooni skeemi järgi jne.

Keemilise aktiivsuse poolest kuulub soolhape kõige tugevamate hapete hulka. Tema ionisatsiooniaste 0,1 *n* lahuses on 92%.

Kaubastatav soolhape sisaldab umbes 37% lahustunud HCl ja tema erikaal on 1,19.

Kontsentreeritud soolhape suitseb õhu käes, sest temast eraldub gaasiline kloorvesinik. Kloorvesinik neelab õhust niiskust, mille tõttu tekib üliväikestest soolhappetilgakestest koosnev udu („suits"). Seepärast nimetatakse kontsentreeritud soolhapet suitsevaks soolhappeks.

Puhas soolhape on värvuseta, terava lõhnaga (eralduva kloorvesiniku tõttu) vedelik. Tehniline soolhape on kollase värvusega (peamiselt rauasoolade sisalduse tõttu).

Soolhapet kasutatakse laialdaselt tööstuses ja laboratooriumides — peamiselt metallide kloriidide valmistamisel, väikeste vesiniku ja kloori koguste saamisel, värvainete valmistamisel, liimi tootmisel jne.

Soolhappe soolasid nimetatakse kloriidideks. Näiteks NaCl — naatriumkloriid, $CaCl_2$ — kaltsiumkloriid jne.

Soolhappe soolasid kasutatakse samuti laialdaselt. Märgime neist järgmisi.

Naatriumkloriid NaCl. Tavaline nn. keedusool on naatriumkloriid, mis sisaldab vähesel määral lisandeid.* Naatriumkloriid on tooraineks reas keemiatööstuse harudes, näiteks soolhappe, kloori, pleeksoolade, naatriumhüdroksüüdi, sooda, naatriumsulfiidi jt. tööstuses; teda kasutatakse nahatööstuses, metallurgias ja seebitööstuses. Suurtes kogustes tarvitatakse teda toiduainetetööstuses (liha, kala, aedvilja jms. soolamine). Keedusool on vajalik toidulisand. Keedusoola toodetakse määratutes kogustes. Tema maailmatoodang on ligikaudu 22 000 000 t aastas. Sellest kogusest tarvitatakse 60% toiduks ja 40% tehniliseks otstarbeks.

Inimese organism sisaldab keskmiselt 0,5% NaCl.

Kaaliumkloriid KCl. Kaaliumkloriidi toodetakse suurtes kogustes Solikamski sooladest. Ta on tähtis väetisaine; kasutatakse mitmesuguse KCl-sisaldusega preparaate (KCl kohta vt. üksikasjalisemalt ptk. XXI).

Kaltsiumkloriid $CaCl_2$. Kristalliline kaltsiumkloriid sisaldab iga molekuli kohta 6 molekuli vett. Seepärast on selle

---

* Toidu valmistamisel ja tööstuses kasutatav keedusool sisaldab 90—99% puhast naatriumkloriidi NaCl. Lisanditena esinevad enamikul juhtudel kaltsium-, naatrium- ja magneesiumsulfaat ($CaSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$), kaltsium- ja magneesiumkloriid ($CaCl_2$, $MgCl_2$) jt.

soola valem $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (kristallvee molekulid näidatakse eraldi, eraldades neid soola valemist punktiga). Kuumutatud sool (veetu sool või $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) neelab ahnelt vett ja teda kasutatakse niiskuse neelajana.

Baariumkloriid $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ on kasutamisel taimekaitsevahendina. Ta on mürgine.

Elavhõbe(II)kloriid $HgCl_2$ (sublimaat) on vees lahustuv kristalliline aine. Väga mürgine. Lahja lahusena kasutatakse desinfitseeriva vahendina.

Elavhõbe(I)kloriid HgCl (kalomel) on valge, vees lahustumatu pulber. Väikestes kogustes kasutatakse arstimina.

Tsinkkloriidi $ZnCl_2$ kasutatakse liiprite immutamisel (kaitseb puitu mädanemise eest).

Mõnede kloriidide lahustuvused on toodud tabelis ptk. IX, § 12. Väga raskesti lahustuv sool on hõbekloriid (100 ml vees lahustub 18° C juures ainult 0,00016 g AgCl).

Hõbekloriidi sade tekib hõbenitraadi $AgNO_3$ reageerimisel soolhappega:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + H^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow + H^{\cdot} + NO_3';$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow .$$

AgCl sade tekib $AgNO_3$ reageerimisel mistahes lahustuva kloriidiga. Sademe tekkimise iooniline võrrand on seejuures täpselt samasugune nagu $AgNO_3$ reageerimisel soolhappega. Näiteks alumiiniumkloriidi puhul:

$$3AgNO_3 + AlCl_3 = 3AgCl \downarrow + Al(NO_3)_3;$$
$$3Ag^{\cdot} + 3NO_3' + Al''' + 3Cl' = 3AgCl \downarrow + Al''' + 3NO_3';$$
$$3Ag^{\cdot} + 3Cl' = 3AgCl \downarrow ;$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow .$$

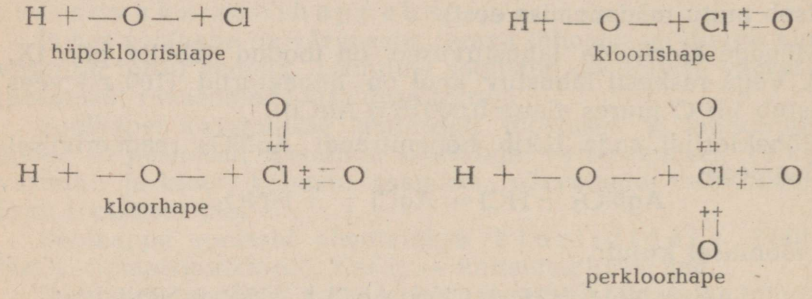
Et hõbekloriidi sade tekib $AgNO_3$ reageerimisel nii soolhappega kui ka selle happe mistahes lahustuva soolaga (õigemini nende ühendite poolt vesilahuses eraldatava kloriid-iooniga Cl'), siis on hõbenitraadi abil võimalik avastada lahuses kloriid-ioone. Järelikult on hõbenitraat $AgNO_3$ kloriid-iooni reaktiiviks.

§ 5. Kloori hapnikuühendid. Kloor ei ühine hapnikuga otseselt. Kaudsel teel aga on võimalik saada tervet rida kloori ja hapniku ühendeid.

Järgnevalt toome kloori hapnikuühendite põhirühmad (sulgudes on antud oletatavad, senini veel saamata ühendid):

Oksüüdid	Happed	Soolad
Cl_2O	$HClO$	$KClO$
dikloorooksüüd	hüpokloorishape	kaaliumhüpoklorit
(Cl_2O_3)	$HClO_2$	$KClO_2$
dikloortrioksüüd	kloorishape	kaaliumklorit
ClO_2	—	—
kloordioksüüd		
(Cl_2O_5)	$HClO_3$	$KClO_3$
dikloorpentoksüüd	kloorhape	kaaliumkloraat
Cl_2O_7	$HClO_4$	$KClO_4$
dikloorseptoksüüd	perkloorhape	kaaliumperkloraat

Hapnikku sisaldavate kloori hapete struktuurvalemitel on järgmine kuju:



Nagu nähtub nendest valemitest, on kloor hapnikuühendites +1-, +3-, +5- ja +7-valentne.

H ü p o k l o o r i s h a p e $HClO$ on ebapüsiv. Teda saadakse ainult nõrkades lahustes. Juba külmalt laguneb ta järk-järgult, eraldades aktiivset hapnikku:

$$\underset{\text{hüpokloo-}\\\text{rishape}}{HClO} = \underset{\text{sool-}\\\text{hape}}{HCl} + \underset{\text{aktiivne}\\\text{hapnik}}{O.}$$

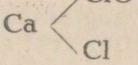
Hüpokloorishappe soolasid nimetatakse h ü p o k l o r i t i t e k s. Neid saadakse kloori toimel leelistesse külmalt, näiteks:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O.$$

Saadud lahust, mis sisaldab naatriumhüpokloritit ja naatriumkloriidi, nimetatakse žavelli veeks.

Tehnikas valmistatakse žavelli vett keedusoola elektrolüüsi teel.

Kloori läbilaskmisel kustutatud lubjast $Ca(OH)_2$ saadakse tehniline produkt — k l o o r l u b i, mille koostist saab väljendada järgmise valemiga:



Järelikult on kloorlubi segasool: ühe metalliga on ühinenud kahe happe — hüpokloorishappe ja soolhappe — jäägid (happejääk ClO on negatiivselt ühevalentne). Kloorlubja tekkimise reaktsiooni võrrand on järgmine:

$$Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Cl_2 = Ca\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix} + H_2O.$$

kustutatud lubi — kloorlubi

Hüpokloorishappe soolad lagunevad soojendamisel, eraldades seejuures aktiivset hapnikku:

$$NaClO = NaCl + O;$$

naatriumhüpoklorit — aktiivne hapnik

$$Ca\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix} = CaCl_2 + O.$$

kloorlubi — aktiivne hapnik

Aktiivne hapnik valastab paljusid värvaineid, mille tõttu hüpokloorishappe soolasid nimetatakse pleeksooladeks. Hüpokloritite pleegitavaid omadusi kasutatakse tehnikas. Naatriumhüpoklorit ja kloorlubi leiavad kasutamist tekstiili- ja paberitööstuses. Kloorlupja kasutatakse peale selle veel suurtes kogustes desinfitseerimiseks. Temaga puistatakse üle loomataudide puhul lõppenud loomade laibad, prügikastid, väljakäigukohad jne.

Kloorlubi lagundab (teeb kahjutuks) paljusid keemilisi ründeaineid. Ipriidiga näiteks reageerib kloorlubi väga energiliselt (mõnikord isegi süttides), kusjuures ipriit laguneb kahjutuiks aineiks. Kloorlubi lagundab ka ljuisiiti. Keemiliste ründeainete lagundamist (kahjutukstegemist) nimetatakse degaseerimiseks. Kloorlubi on üks paremaid degaseerimisvahendeid.

Õhus leiduva süsihappegaasi CO_2 toimel eraldub kloorlubjast järk-järgult kloor:

$$\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix} + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2 \uparrow,$$

millest on tingitud ka selle lubja omapärane lõhn.

Kloori läbilaskmisel kaaliumhüdroksüüdi kuumast lahusest tekib bertolee sool (kaaliumkloraat) $KClO_3$:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Vaatleme leelise ja kloori vahel toimuvat reaktsiooni elektroniteooria seisukohalt.

Nimetatud ainete reageerimisel külmalt tekivad hüpokloritid, soojendamisel aga kloraadid. Nendes reaktsioonides on üks klooriaatom oksüdeerijaks ja teine redutseerijaks, nagu nähtub järgnevaist võrrandeist:

I. Külmalt toimuv reaktsioon:

kloori oksüdeerumine

$$2NaOH + \overset{0}{Cl} + \overset{0}{Cl} = \overset{+1}{NaClO} + \overset{-1}{NaCl} + H_2O.$$

1e 1e *kloori redutseerumine*

II. Soojendamisel toimuv reaktsioon:

kloori oksüdeerumine

$$6KOH + \overset{0}{Cl} + 5\overset{0}{Cl} = \overset{+5}{KClO_3} + 5\overset{-1}{KCl} + 3H_2O.$$

5e 1e *kloori redutseerumine*

Soojendamisel toimub sügavam kloori oksüdeerumise elektroniline protsess: juhul I annab oksüdeeruv klooriaatom ära 1 elektroni (tekib positiivselt ühevalentne ioon Cl^{+}), juhul II aga 5 elektroni (tekib positiivselt viievalentne ioon Cl^{+5}, mis sisaldub kaaliumkloraadi $KClO_3$ molekulis).

Nii näeme, et üks ja sama element (antud juhul kloor) võib olenevalt reaktsiooni tingimustest olla nii oksüdeerijaks kui ka redutseerijaks. See kinnitab, et elementide omadusi ei saa vaadelda eraldatuna reageerimise tingimustest ja keskkonna omadustest.

Käesoleval ajal saadakse bertolee soola tehnikas kaaliumkloriidi elektrolüüsimisel.

Bertolee sool on valge, mürgine, kristalne, tuleohtlik, vees lahustuv pulber.

Bertolee soola kasutatakse laialdaselt tikutööstuses (ta kuulub tikupea koostisse). Peale selle kasutatakse teda mõnede mäeasjanduses tarvitatavate lõhkeainete valmistamiseks. Edasi kasutatakse teda arstiteaduses, keemialaboratooriumides, värvainete tööstuses, ilutulestiku valmistamisel, trükitööstuses jne.

Aeglasel katalüsaatorita soojendamisel laguneb bertolee sool osaliselt järgneva võrrandi kohaselt:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

$KClO_4$ — k a a l i u m p e r k l o r a a t — on perkloorhappe $HClO_4$ sool. Perkloorhape on tihe raske vedelik, mis tuletab meelde väävelhapet. Orgaanilised ained süttivad temaga kokkupuutumisel.

§ 6. Broom ja tema ühendid. Broomi ühendeid (NaBr, $MgBr_2$ jt.) leidub mõnede järvede (Saki järv Krimmis) vees ja Solikamski soolades. Väga väikestes hulkades (umbes 0,0066%) sisal-

dub broomi merevees, veidi rohkem (umbes 0,02%) naftapuuraukudest koos naftaga välja voolavas vees.

Puhas broom on tume pruunikaspunane raske vedelik, mille erikaal on 3,12. Ta on kergesti lenduv (keemistemperatuur 58,7° C). Broomi auru tekib suurel hulgal ka harilikul temperatuuril. Temperatuuril —7,3° C muutub broom tahkeks. Broomi lahustuvus vees on väike: temperatuuril 20° C sisaldab küllastatud lahus 3,4% broomi (kaaluliselt). Seda lahust nimetatakse broomveeks. Broomi lõhn on väga terav ja meenutab veidi kloori lõhna. Broomi aur ärritab nina ja hingamisteede limanahka. Vedel broom põhjustab nahal põletishaavu.

Gaasilise broomi molekul Br_2 koosneb kahest aatomist. Broomiaatomi välises elektronkihis on 7 elektroni. Selle tõttu moodustab broom ühendites vesinikuga ja metallidega negatiivselt ühevalentseid ioone (Br^-). Suurim võimalik positiivne valents on broomil +7. Broomi ühendeid, mis sisaldaksid iooni Br^{+7}, ei ole aga senini saadud (on saadud positiivselt viievalentse broomi ühendeid). Keemilistelt omadustelt on broom üldiselt sarnane klooriga: ta ühineb vesiniku ja metallidega ning on pleegitavate omadustega, kusjuures ka siin on see reaktsioon sekundaarne.

Broom ühineb energiliselt metallidega ja paljude metalloididega, mistõttu ta kuulub samuti energiliste metalloidide hulka.

Sarnasuse kõrval klooriga on broomil ka erinevusi. Nii ühineb broom vesinikuga palju raskemini kui kloor ja seejuures plahvatuseta. Kloor tõrjub broomi selle ühenditest välja, näiteks:

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + 2Br' + \overset{0}{Cl_2} = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + \overset{0}{Br_2};$$

$$2Br' + \overset{0}{Cl_2} = \overset{0}{Br_2} + 2Cl'.$$

Seega oksüdeerub reaktsiooni protsessis bromiid-ioon elektriliselt neutraalseks aatomiks ja klooriaatom redutseerub negatiivselt ühevalentseks iooniks.

Iooniline reaktsioon näitab selgesti, et klooril on valentselektronidega suurem sugulus kui broomil (kloor võtab valentselektroni bromiid-ioonilt Br' ära).

Analoogiliselt toimub reaktsioon KBr ja Cl_2 vahel:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Broom aga ei ole suuteline kloori selle ühenditest välja tõrjuma.

Broomvesinik HBr on värvusetu, terava lõhnaga, kergesti vees lahustuv (1 ruumala vett lahustab temperatuuril 10° C 580 ruum-

ala HBr) gaas. Lahusel on kõik happe omadused ja teda nimetatakse broomvesinikhappeks.

Broomvesinikhape sarnaneb omadustelt soolhappega.

Broomvesinikhappe soolasid nimetatakse bromiididekss. Naatriumbromiid NaBr ja kaaliumbromiid KBr on valged kristalsed ained. Nende lahused on arstimid. Laialdaselt kasutatakse hõbebromiidi AgBr. Ta on vees lahustumatu ja teda võib saada hõbenitraadi $AgNO_3$ lahuse segamisel mingi bromiidi lahusega, näiteks:

$$AgNO_3 + NaBr = AgBr \downarrow + NaNO_3.$$

Valguse käes hõbebromiid laguneb, eraldades metallilise hõbeda, ja tumeneb (peeneteraline hõbe on musta värvusega). Hõbebromiidi ja hõbekloriidi valgustundlikkusele on rajatud nende kasutamine fotograafias.

Hõbeda halogeniidide lagunemist valguse toimel saab väljendada järgmiste võrranditega:

$$AgCl^* = Ag + Cl,$$
$$AgBr^* = Ag + Br,$$
$$AgJ^* = Ag + J$$

(tähekesega on märgitud valguse toimel „ergastunud" molekulid). Aine lagunemist valguse toimel nimetatakse fotolüüsiks. Eespool mainitud vesinikperoksüüdi lagunemine valguse mõjul oli samuti fotolüütiline protsess.

Valgus põhjustab ka kloori ja vesiniku ühinemist. See reaktsioon on lihtsama fotosünteesi näiteks. Fotosünteesi reaktsioonid on taimedes päikesekiirte toimel kulgevate protsesside aluseks.

Broomi ja hapniku ühendeist märgime ära: HBrO — hüpobroomishape ja $HBrO_3$ — broomhape. Need happed moodustavad rea soolasid. Broom on nendes vastavalt +1- ja +5-valentne.

§ 7. Jood ja tema ühendid. Joodi ühendeid leidub looduses vähem kui broomi ühendeid. Väike kogus joodi sisaldub merevees jodiidide kujul. Mõned vetikad (näiteks merikapsas) salvestavad joodi, mis kuulub nende kudede koostisse. Niisuguste vetikate põletamisel järele jäävas tuhas esineb jood metallide jodiidide kujul. See tuhk on joodi saamise tooraineks. Peale selle toodetakse joodi NSV Liidus naftapiirkondades naftapuuraukude veest, kus teda sisaldub umbes samal määral nagu broomigi.

Puhas jood on metalse läikega tahke kristalne aine. Tema erikaal on 4,9. Joodi lõhn sarnaneb kloori ja broomi lõhnaga, kuid on palju nõrgem. Jood lahustub vees halvasti: 100 ml vees lahustub umbes 0,03 g joodi. Tunduvalt rohkem lahustub jood kaalium- või naatriumjodiidi lahuses. Piirituses, bensiinis, kloroformis ja väävelsüsinikus lahustub jood hästi. Soojendamisel aurustub jood veeldumata (sublimeerub), moodustades tumevioletse auru, mis jahtumisel muutub jälle tahkeks. Nii puhastatakse joodi mittelenduvatest lisanditest. Teatud tingimustel saab joodi ka sulatada

(sulamistemperatuur 114° C) ja vedelat joodi kuumutada keemiseni (keemistemperatuur 183° C).

Jood etendab väga suurt (seni veel lõplikult selgitamata) osa loomade organismis. Keeruka orgaanilise ühendi — türoksiini — koostises koguneb ta kilpnäärmesse, mille normaalsest funktsioneerimisest oleneb tunduval määral organismi seisukord (kilpnäärme haigestumine põhjustab inimestel raskeid tervisehäireid: basedovi tõbe, kretinismi, vaimse tegevuse suurt nõrgenemist jne.).

Jood on samuti tüüpiline metalloid. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb ta kloori ja broomiga. Joodiaatomite välises elektronkihis on seitse elektroni. Seoses sellega moodustab ta negatiivselt ühevalentseid ioone (J^-); joodi kõrgeim positiivne valents on +7 (ioonid J^{+7}). Jood ühineb vahetult peaaegu kõikide metallidega ja paljude metalloididega. Vesinikuga moodustab ta ühendi HJ — gaasi, mille vesilahusel on kõik happe omadused (joodvesinikhape). Joodvesinikhappe soolasid nimetatakse joodiidideks. Naatriumjodiidi NaJ kasutatakse arstiteaduses; hõbejodiidi AgJ — väga raskesti lahustuvat soola (1 : 30 000 000) — kasutatakse fotograafias. Mõned jodiidid leiavad kasutamist värvimistööstuses. Ühendites vesinikuga ja metallidega on jood negatiivselt ühevalentne.

Sarnasuse kõrval teiste halogeenidega on joodil ka rida erinevusi. Näiteks kloori ja broomi ühinemisel vesinikuga eraldub soojust:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44{,}0 \text{ kcal},$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr + 16{,}8 \text{ kcal},$$

s. t. need reaktsioonid on eksotermilised. Joodi ühinemine vesinikuga aga on endotermiline ja pöörduv reaktsioon:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ - 12 \text{ kcal}.$$

Joodvesinik on ebapüsiv. Soojendamisel laguneb ta joodiks ja vesinikuks järgmise võrrandi kohaselt:

$$2HJ = H_2 + J_2.$$

Kloor tõrjub joodi selle ühenditest välja, näiteks:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2.$$

Joodi tõrjub ühenditest välja ka broom, näiteks:

$$2KJ + Br_2 = 2KBr + J_2.$$

Kloori ja broomi nende ühenditest vesinikuga ja metallidega joodi abil välja tõrjuda ei õnnestu.

Joodi avastamiseks on olemas väga tundlik reaktsioon: isegi kaduvväike vaba joodi kogus värvib tärklisekliistri intensiivselt siniseks. Soojendamisel värvus kaob, jahtumisel aga ilmub uuesti.

Joodi hapnikuühenditest nimetame järgmisi: J_2O_5 — joodpentoksüüd, HJO_3 — joodhape, HJO_4 — perjoodhape. Jood on nendes ühendites vastavalt +5- ja +7-valentne.

1940. aastal avastati veel üks halogeen — astatiin (järjekorranumber* 85, keemiline märk At). Astatiin on ebapüsiv element: radioaktiivse lagunemise (vt. ptk. XIII, § 6) tõttu muutub ta iseenesest teisteks elementideks. Selle tõttu nimetatigi ta astatiiniks, mis tähendab ebapüsivust.

Keemilistelt omadustelt on astatiin nõrk metalloid (sarnaneb tugevasti metallidega). Iseloomustav on, et astatiinnitraadilahuse elektrolüüsimisel eraldub astatiin samaaegselt nii katoodil kui ka anoodil. Katoodile läheb ta katioonina (nagu metallidki), anoodile aga mingisuguse astatiinhappe jäägina (arvatavasti AtO' või AtO_3'). Astatiini kõrgeim positiivne valents on +5, negatiivne valents —1. Annab hõbedaga ühendi koostisega AgAt (nagu AgJ). Astatiin lahustub orgaanilistes lahustites analoogiliselt joodile.

§ 8. Halogeenide rühma üldine ülevaade. Toome tabelina andmed halogeenide rühma üksikute elementide kohta:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomituuma laeng	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide paigutus elektronkihtides					
					K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
F	19,00	9	+9	9	2	7				
Cl	35,457	17	+17	17	2	8	7			
Br	79,916	35	+35	35	2	8	18	7		
J	126,92	53	+53	53	2	8	18	18	7	
At	211	85	+85	85	2	8	18	32	18	7

Kõik halogeenid ühinevad vesinikuga, moodustades samatüübilisi ühendeid: HF, HCl, HBr, HJ. Nende ainete koostist saab väljendada üldise valemiga HR, kus R tähendab ühte halogeeni — fluori, kloori, broomi või joodi. Kõikides ühendites vesinikuga ja metallidega on halogeenid negatiivselt ühevalentsed. Halogeenide ühendid vesinikuga on terava lõhnaga, õhus suitsevad gaasid, mis lahustuvad hästi vees, andes seejuures happeid üldise valemiga HR (R on üks halogeenidest: F, Cl, Br või J); need happed on omadustelt sarnased (halogeenvesinikhapped). Vesiniku asendumisel neis hapetes metallidega tekivad omadustelt ja koostiselt sarnased soolad, mida nimetatakse halogeniidideks, näiteks naatriumhalogeniidid: NaF, NaCl, NaBr ja NaJ; kaltsiumhalogeniidid: CaF_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2; alumiiniumhalogeniidid: AlF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$ ja AlJ_3 jne. Need soolad tekivad ka vastavate metallide otsesel ühinemisel halogeenidega.

Halogeenide omavaheline sarnasus ei ole kaugeltki ammendatud toodud juhtudega. See väljendub ka teistel juhtudel (näiteks

* Järjekorranumber ehk Mendelejevi arv on arv, mis näitab elemendi asukohta Mendelejevi tabelis.

võimes moodustada koostiselt sarnaseid ühendeid väävliga, fosforiga jne.).

Sarnasuse kõrval on aga halogeenide rühma elementidel ka tunduvaid erinevusi. Need erinevused on seotud aatomi läbimõõdu ja massi suurenemisega ning aatomi tuuma ja välise elektronkihi vaheliste elektronkihtide arvu suurenemisega. Nii on fluoriaatomis küllastamata väline elektronkiht tuumast arvates teiseks kihiks, klooriaatomis kolmandaks, broomiaatomis neljandaks, joodiaatomis aga viiendaks. Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel nõrgeneb seos valentselektronide ja aatomituuma vahel. Metalloidide üleminekul ioonilisse olekusse (s. t. elektronide liitumisel metalloidide aatomitega) eraldub soojust. Eralduv soojushulk oleneb aatomi sugulusastmest valentselektronidega (nn. elektronilisest sugulusest):

Elektronprotsessi skeem	Kcal g-aatomi kohta
$F + e = F^-$	95
$Cl + e = Cl^-$	87
$Br + e = Br^-$	82
$J + e = J^-$	74

Need arvud näitavad, et suurimat sugulust valentselektronide suhtes avaldab fluor, väikseimat jood.

Vastavalt sellele on kõige energilisemaks metalloidiks fluor ja kõige vähem energiliseks metalloidiks jood. See väljendub terves reas halogeenide keemilistes omadustes. Muuseas avaldub toodud vahekord tugeval määral halogeenide vesinikuühendite tekkimise soojuslikus efektis, nagu nähtub järgmistest termokeemilistest andmetest:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 128{,}0 \text{ kcal},$$
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44{,}0 \text{ kcal},$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr + 16{,}8 \text{ kcal},$$
$$H_2 + J_2 = 2HJ - 12{,}0 \text{ kcal}.$$

Kõige rohkem eraldub energiat fluori ühinemisel vesinikuga, joodvesiniku tekkimise reaktsioon on aga isegi endotermiline. Fluor ühineb vesinikuga plahvatuslikult pimeduses ja soojendamiseta, jood aga ühineb vesinikuga ainult soojendamisel.

Halogeenide vesinikuühendite püsivus väheneb samas järjestuses: kõige püsivam on fluorvesinik, kõige ebapüsivam joodvesinik.*

* Halogeenvesinike püsivuse all mõistetakse siin nende vastupidavust — lihtaineteks — vesinikuks ja vastavaks halogeeniks — lagunemise suhtes.

Samasuguses järjekorras kui halogeenide vesinikuühendite tekkesoojus muutub ka halogeenide soolade tekkesoojus. Naatriumisoolade kohta näiteks on saadud järgnevad andmed:

$$2Na + F_2 = 2NaF + 273{,}2 \text{ kcal},$$
$$2Na + Cl_2 = 2NaCl + 195{,}4 \text{ kcal},$$
$$2Na + Br_2 = 2NaBr + 182{,}0 \text{ kcal},$$
$$2Na + J_2 = 2NaJ + 154{,}0 \text{ kcal}.$$

Halogeenide aatomite sugulusastme muutumine valentselektronide suhtes väljendub ka ühe halogeeni teise poolt väljatõrjumise reaktsioonides. Nii tõrjub fluor kergesti välja kloori, broomi ja joodi nende ühenditest vesinikuga või metallidega; kloor tõrjub välja ainult broomi ja joodi, broom aga suudab välja tõrjuda ainult joodi. Sama asjaolu (s. t. halogeenide sugulusastme muutumine valentselektronide suhtes) väljendub teravalt ka halogeenide hapnikuühendite tekkimisel. On selge, et mida tugevamini hoiab halogeen oma elektrone kinni, seda raskem on hapnikuaatomeil neid temalt ära võtta.

Tõepoolest, oksüdeerumisreaktsioon, mille puhul halogeenid annavad oma välisest elektronkihist elektrone ära, toimub broomi ja joodi puhul kergemini kui kloori puhul. Joodi hapnikuühendid on püsivamad kui broomi ja kloori vastavad ühendid. Fluori hapnikuühendeid on raske saada isegi kaudsel teel.

Nii näeme, et halogeenide individuaalsed omadused muutuvad täiesti järjekindlalt ja seaduspäraselt üleminekul ühelt halogeenilt teisele. See on maksev mitte ainult halogeenide keemiliste omaduste, vaid ka rea füüsikaliste omaduste kohta. Nii tõusevad halogeenide aatomkaalu suurenemisel ka nende sulamis- ja keemistemperatuurid jne. (vt. tabel lk. 225).

Kokkuvõttes võib öelda järgmist.

1. Fluor, kloor, broom ja jood moodustavad üksteisega sarnanevate elementide rühma.

2. Halogeenide rühma elementide sarnasus põhineb välise elektronkihi struktuuri sarnasusel: kõikide halogeenide aatomite välises elektronkihis on 7 elektroni. Seoses sellega on kõik halogeenid ühendites vesinikuga ja metallidega negatiivselt ühevalentsed. Nende kõrgeim võimalik positiivne valents on 7 (see esineb ainult klooril ja joodil; fluor on ainult negatiivselt ühevalentne; positiivselt seitsmevalentset broomi sisaldavaid ühendeid ei ole saadud).

3. Sarnasuse kõrval esinevad halogeenidel ka individuaalsed erinevused. Aatomi massi (aatomkaalu), aatomi tuuma laengu ja vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel nõrgenevad halogeenide rühma elementide metalloidsed omadused; nõrgeneb ka nende keemiline aktiivsus.

Halogeenide tähtsamate omaduste võrdlev tabel

Omadus	Fluor F	Kloor Cl	Broom Br	Jood J
Aatomkaal	19,000	35,457	79,916	126,92
Aatomituuma laeng	+9	+17	+35	+53
Elektronide üldarv aatomis	9	17	35	53
Elektronkihtide arv aatomis	2	3	4	5
Elektronide arv aatomi välises elektronkihis (valentselektronide arv)	7	7	7	7
Elemendi negatiivne valents	—1	—1	—1	—1
Kõrgeim positiivne valents	—	+7	+5	+7
Energia, mis eraldub elektronide liitumisel elemendi gramm-aatomiga (elektronsuguluse aste) kilokalorites	+95	+87	+82	+74
Vesinikuühendite tekkimissoojus (kcal/mool)	+64	+22,0	+8,4	—6,0
Vesinikuga ühinemine	plahvatusega pimeduses soojendamiseta	plahvatusega valguse käes	soojendamisel	soojendamisel üle 200° C
Võime teisi halogeenide ühenditest välja tõrjuda	tõrjub välja kõik teised halogeenid	tõrjub välja broomi ja joodi	tõrjub välja ainult joodi	—
Värvus gaasilises olekus	hele rohekaskollane	rohekaskollane	punakaspruun	tumeviolett
Erikaal	1,11 (vedelal)	1,56 (vedelal)	3,12 (vedelal)	4,93 (tahkel)
Sulamistemperatuur (° C)	—223	—102	—7,3	+114
Keemistemperatuur (° C)	—187	—34,1	+58,8	+183

Laboratoorsed tööd

22. töö. Kloori oksüdeerivad omadused.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kloorvesi, indigolahus ja lakmuselahus.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Katseklaasi valada veidi indigolahust ja sellele lisada kloorvett. Mis toimub?

2. Katseklaasi valada vett, lisada veidi lakmuselahust ja valada juurde veidi kloorvett. Loksutada katseklaasi sisu. Mis toimub?

3. Missugustele kloorvee omadustele viitavad need katsed? Missugust osa etendab siin vesi? Kirjutada kloori ja vee vahelise reaktsiooni võrrand.

23. töö. Kloorvesiniku saamine.

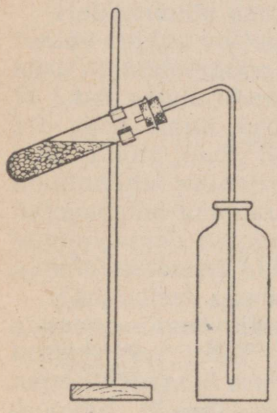
Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kuiv keedusool, väävelhape (lahjenduses: 60 ml vee kohta 140 ml kontsentreeritud — erikaal 1,84 — hapet), $AgNO_3$, NaCl ja $CaCl_2$ lahused, soolhape, vatt, lakmuspaber.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaas gaasi ärajuhtimise toruga, puhtad ja kuivad katseklaasid, suur portselankauss (või kristallisaator), statiiv klambriga, põleti.



Joon. 61. Kloorvesiniku saamise seadis.

Töö teostamise kord:

1. Puistata katseklaasi peeneks hõõrutud keedusoola (mitte üle veerandi katseklaasi mahust) ja sellele valada ettevaatlikult eespool nimetatud kontsentratsiooniga väävelhapet niisuguses koguses, et ta kogu soola hästi niisutaks.

2. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbistab gaasi ärajuhtimise toru, ja kinnitada katseklaas statiivile nii, nagu on näidatud joonisel 61.

3. Valada kristallisaatorisse vett.

4. Asetada gaasi ärajuhtimise toru alla kuiv ja puhas katseklaas või väike purk, nagu on näidatud joonisel.

5. Soojendada keedusoola ja väävelhappe segu (ettevaatlikult ja alguses nõrgalt!). Varsti ilmub katseklaasi avausest valge suits. Mis suits see on? Millele viitab tema ilmumine?

6. Niipea kui katseklaas on täitunud gaasilise kloorvesinikuga (milles võib veenduda suitsu ilmumise järgi), võtta ta ettevaatlikult gaasitoru alt ära ja katta tema avaus põidlaga, hoides teda nimetissõrme ja keskmise sõrme vahel.

7. Pöörata katseklaas ümber, lasta ta põialt ära võtmata avausega vette ja vee all võtta põial avauselt ära (katseklaasi seejuures mitte veest välja tõmmata!). Mis toimub? Kas kloorvesinik lahustub vees hästi?

8. Vee all katta katseklaasi avaus uuesti põidlaga, võtta katseklaas veest välja, pöörata ta avausega ülespoole ja võtta põial ära. Missugune aine on nüüd katseklaasis? Kirjutada keedusoola ja väävelhappe vahelise reaktsiooni võrrand (tekib naatriumbisulfaat).

Märkus. Katseklaasi täitmist kloorvesinikuga ja selle lahustuvuse proovimist soovitatakse korrata mitu korda (võtta kuivad katseklaasid). Katse lõpetamisel seadis lahti võtta ja katseklaasis olevale reageerivale segule valada vett.

9. Selleks, et veenduda happe olemasolus katseklaasis, proovida seda vedelikku sinise lakmuspaberiga.

Kas lakmuspaberi abil saab kindlaks teha, et katseklaasis on just soolhape?

10. Valada väike osa lahusest teise katseklaasi ja lisada sinna 2—3 tilka hõbenitraadilahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand (molekulaarne ja iooniline).

11. Kahte puhtasse katseklaasi valada veidi naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi lahust. Lisada kummassegi katseklaasi 2—3 tilka hõbenitraati. Mis toimub? Kirjutada reaktsioonide võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul). Võrrelda saadud andmeid eelmisel katsel saadud sademega (vt. p. 10).

12. Mis teha, kui on tarvis tõestada, mida sisaldab katseklaas:
a) kas üldiselt mingit hapet,
b) kas just soolhapet?
Missuguseid kahte reaktiivi on selleks tarvis?

24. töö. Katsed broomiga ja joodiga.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kloorvesi, broomvesi, KBr (või NaBr) ja KJ (või NaJ) lahused, tärklisekliister, bensiin (või bensool); välja panna broom, kristalne jood ja KJ (või NaJ), $AgNO_3$-lahus ja destilleeritud vesi.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid alusel, piirituslamp, klambrid katseklaaside hoidmiseks.

Töö teostamise kord:

a) *Halogeeni väljatõrjumine teise halogeeniga.*

1. Valada katseklaasi vett, lisada 1—2 ml KBr (või NaBr) lahust ning valada juurde 1 ml bensiini (või bensooli).

2. Samasse katseklaasi valada veidi kloorvett ja tugevasti loksutada. Lasta vedelikel jaguneda kaheks kihiks. Mis toimub? Kirjutada kloori abil broomi väljatõrjumise reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja ioonilisel kujul). Missugune element — kloor või broom — avaldab suuremat sugulust valentselektronidega?

3. Puhtasse katseklaasi valada 1—2 ml KJ (või NaJ) lahust ja lisada samuti 1 ml bensiini või bensooli. Seejärel lisada kloorvett ja loksutada. Lasta vedelikel jaguneda kaheks kihiks. Mis toimub? Kirjutada kloori abil joodi väljatõrjumise reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja ioonilisel kujul). Missugusel elemendil — joodil või klooril — on suurem sugulus valentselektronidega?

4. Teostada analoogiline katse, valades katseklaasi veidi KJ (või NaJ) lahust ja lisades sinna broomvett. Mis toimub? Kirjutada broomi abil joodi väljatõrjumise reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja ioonilisel kujul).

b) *Broomi reaktsioon metallilise magneesiumiga.*

Katseklaasi valada veidi broomvett ja puistata juurde pulbrilist magneesiumi. Loksutada. Mis toimub broomiga? Kirjutada magneesiumi ja broomi ühinemise reaktsiooni võrrand (molekulaarsel ja ioonilisel kujul).

c) *Joodi lahustuvus.*

1. Asetada katseklaasi joodikristallike ja lisada 1—2 ml vett. Loksutada ja veenduda, kas jood lahustub vees.

2. Samasse katseklaasi lisada 1 ml kaaliumjodiidi (või naatriumjodiidi) lahust ja uuesti loksutada. Veenduda, kas kristalne jood lahustub (lahus hoida alal järgmiseks katseks).

3. Katseklaasi asetada joodikristallike ja valada juurde piiritust (või eetrit, või bensiini). Kas jood lahustub?

d) *Joodtärklise reaktsioon.*

1. Katseklaasi valada veidi lahjendatud tärklisekliistrit ja lisada mõned tilgad olemasolevat joodi lahust kaaliumjodiidis (või naatriumjodiidis). Mis toimub?

2. Soojendada katseklaasi, mis sisaldab joodi ja tärklise ühendi sinist lahust. Mis toimub?

3. Katseklaasi saadud kuuma värvusetu joodtärkliselahusega uuesti jahutada. Mis toimub?

XIII peatükk

D. I. MENDELEJEVI KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISUSE SEADUS JA PERIOODILINE SÜSTEEM

§ 1. Keemiliste elementide klassifitseerimise vajadusest. Keemia kui teaduse arenemise käigus võib tähele panna mitut etappi. Keemia arenemise kõige varajasemas staadiumis oli ülekaalus üksikute faktide ja tähelepanekute kogumine ning faktilise materjali koondamine. Sellel alusel tekkinud algeline keemiline tehnoloogia baseerus peamiselt veel lahtimõtestamata kogemustel, pikaajalistel katsetamistel ja otsingutel. Keemia arenemise järgneval etapil püütakse juba kogutud materjali teoreetiliselt üldistada: luuakse hüpoteese ja selgitatakse reaalseid seaduspärasusi, mis on täheldatavate nähtuste aluseks. Toimub juba uutel teaduslikel andmetel põhineva tehnoloogia üleminek kõrgemale astmele; see omakorda esitab teadlastele uusi ja ikka suuremaid nõudeid. Nii arenevad teadus ja praktika loomingulises koostöös, vastastikku teineteist edasi viies.

Keemia kui teaduse arenemises teostas oma töödega põhilise pöörde D. I. Mendelejev. Selle suure teadlase geniaalsuse tulemusena rikastus keemia teadusliku ettenägemise võimsa relvaga ning saavutas õitsengu. Oma avastustega valgustas D. I. Mendelejev keemiateaduse edasist arenemisteed.

Möödunud sajandi keskpaiku alustati keemias laialdaste üldistuste tegemist. Sel ajal tunti juba paljusid keemilisi elemente, oli uuritud nii elementide kui ka rea nendest koosnevate liitainete omadusi. Tekkis vajadus keemilisi elemente klassifitseerida, mis loomulikult omakorda põhjustas rea katseid luua keemiliste elementide ratsionaalne klassifikatsioon. Püüdes süstematiseerida keemilisi elemente, esitas Döbereiner 1829. aastal oma triaadide („kolmikute") tabeli: liitium — naatrium — kaalium; kaltsium — strontsium — baarium jt. Triaadidesse ühendas ta omavahel sarnased elemendid. Pärast Döbereinerit tegid niisuguseid katseid veel: Gmelin (1843), Pettenkofer (1850), Gladstone (1853), Cook (1854), Odling (1857), Dumas (1859), Chancourtois (1862), Newlands (1863), Lothar Meyer (1864) jt. Kõik need katsed aga jäid

viljatuks. Ükski esitatud klassifikatsioonidest ei suutnud küllalt rahuldavalt süstematiseerida neid fakte ja nähtusi, mida tol ajal keemias tunti. Klassifikatsioonide autorid ise polnud küllaldasel määral kindlad oma ettepanekute õigsuses ning käsitlesid neid niiöelda esimese lähendusena.

Selle vajalikuks saanud keemia-alase probleemi lahendas aastal 1869 hiilgavalt vene teadlane D. I. Mendelejev, kes mitte ainult klassifitseeris keemilised elemendid rangelt teaduslikus järjestuses, vaid samaaegselt avastas ka keemia tähtsaima seaduse — elementide perioodilisuse seaduse.

§ 2. Keemiliste elementide perioodilisuse seadus. Halogeenide käsitlemisel veendusime selles, et nimetatud rühma keemiliste elementide omaduste sarnasus on tingitud nende elementide aatomite välise elektronkihi struktuuri sarnasusest: kõikide halogeenide aatomite välises elektronkihis on ühesugune arv (7) elektrone. Me teame aga ka, et sarnasusele vaatamata erinevad halogeenid üksteisest füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest, mis muutuvad seaduspäraselt aatomi elektronkihtide arvu suurenemisega. Nimetatud asjaolu põhjustab halogeenide metalloidsete omaduste nõrgenemist ning metalliliste omaduste tugevnemist.

Tutvume nüüd sellega, kuidas mõjub keemilise elemendi omadustele elektronide arvu suurenemine aatomi välises elektronkihis juhul, kui vahepealsete elektronkihtide arv on sama. Selleks otstarbeks kirjutame välja 16 elementi, alates liitiumist (vesiniku ja heeliumi jätame ajutiselt välja), ning asetame nad aatomkaalu suurenemise järjekorras ritta. Saame allpool toodud tabeli, milles elemendid on tinglikult jaotatud kahte sarja, mis erinevad teineteisest aatomis olevate elektronkihtide arvu poolest.

	Element	Aatomkaal (ümardatud)	Aatomituuma laeng	Elektronide arv	Elektronide asetus elektronkihtides		
					K	*L*	*M*
Elementide esimene sari	Liitium (Li)	7	+3	3	2	1	
	Berüllium (Be)	9	+4	4	2	2	
	Boor (B)	11	+5	5	2	3	
	Süsinik (C)	12	+6	6	2	4	
	Lämmastik (N)	14	+7	7	2	5	
	Hapnik (O)	16	+8	8	2	6	
	Fluor (F)	19	+9	9	2	7	
	Neoon (Ne)	20	+10	10	2	8	
Elementide teine sari	Naatrium (Na)	23	+11	11	2	8	1
	Magneesium (Mg)	24	+12	12	2	8	2
	Alumiinium (Al)	27	+13	13	2	8	3
	Räni (Si)	28	+14	14	2	8	4
	Fosfor (P)	31	+15	15	2	8	5
	Väävel (S)	32	+16	16	2	8	6
	Kloor (Cl)	35,5	+17	17	2	8	7
	Argoon (Ar)	39,9	+18	18	2	8	8

Tabeli vaatlemisel näeme, et keemiliste elementide aatomitel liitiumist kuni neoonini on kaks elektronkihti, elementide aatomitel naatriumist kuni argoonini aga kolm elektronkihti. Vaatleme esmalt kahe elektronkihiga elementide rida, s. t. keemilisi elemente liitiumi, berülliumi, boori, süsinikku, lämmastikku, hapnikku, fluori ja neooni (esimene sari). Jälgime, kuidas mõjub nende elementide omadustele elektronide arvu suurenemine aatomi välises elektronkihis, kui aatomi elektronkihtide üldine arv jääb samaks. L i i t i u m on positiivselt ühevalentne metall. Liitiumiaatomi välises elektronkihis on üks elektron. Keemilise reaktsiooni protsessis muutub liitium positiivselt ühevalentseks iooniks Li^+. Liitium, nagu see on omane metallidele, ei moodusta negatiivseid ioone. Liitium lagundab vett, moodustades seejuures leelise LiOH. Liitiumile järgnev b e r ü l l i u m on samuti metall, mis lagundab vett, kuid tunduvalt vähem energiliselt. Berülliumiaatomi välises elektronkihis on kaks elektroni, millede kaotamisel tekib positiivselt kahevalentne ioon Be^{++}. Berüllium ei moodusta negatiivseid ioone. Berülliumile järgnev b o o r on kolmevalentne element, millel on rohkem metalloidseid kui metallilisi omadusi (moodustab boorhappe anhüdriidi B_2O_3, boorhappe H_3BO_3 jt.). Järgmisel kohal on s ü s i n i k. Süsinikuaatomi välises elektronkihis on neli elektroni. Süsinik on juba selgesti avalduv metalloid. Ta on ühendites positiivselt või negatiivselt neljavalentne. Metalloidina moodustab süsinik happe anhüdriidi (süsihappe anhüdriid CO_2), mis veega annab ebapüsiva happe (süsihape H_2CO_3). Süsinikule järgneb l ä m m a s t i k, mis on veel selgemalt avalduv metalloid. Lämmastikuaatomi välises elektronkihis on viis elektroni, millest on tingitud selle elemendi negatiivne valents —3 ja kõrgeim positiivne +5 (ioonid N^{-3} ja N^{+5}). Metalloidina moodustab lämmastik hapete anhüdriide N_2O_3 ja N_2O_5, mis veega ühinedes annavad happeid HNO_2 ja HNO_3 (viimane on tugev ja suhteliselt püsiv hape). Järgmine element h a p n i k on selgesti avalduv metalloid. Hapnikuaatomi välises elektronkihis on kuus elektroni; keemilisel reageerimisel teiste elementidega (peale fluori) ei kaota ta ühtegi nendest elektronidest. Hapnik moodustab negatiivselt kahevalentseid ioone (O^{--}). Järgmine element selles reas on f l u o r, kõige energilisem tuntud metalloididest. Fluoriaatomi välises elektronkihis on seitse elektroni. Käesoleva ajani ei tunta ühtegi reaktsiooni, kus fluoriaatomid kaotaksid oma valentselektrone. Fluor moodustab ainult negatiivseid ioone F^-, võttes oma välisesse elektronkihti juurde ühe (kaheksanda) elektroni. Rea viimane element n e o o n on inertgaas, mis ei ole võimeline keemiliselt reageerima ning mille valents on null; see on tingitud tema välise elektronkihi struktuurist (kaheksaelektroniline, püsiv).

Tabeli esimese kaheksa elemendi lühiülevaatest selgub, et keemiliste elementide metallilised omadused, mis avalduvad kõige selgemini liitiumil, nõrgenevad järk-järgult üleminekul teis-

tele käsitletud elementidele, millega samaaegselt käib kaasas metalloidsete omaduste pidev tugevnemine, mis saavutab maksimumi fluori juures.

Järelikult põhjustab elektronide arvu suurenemine aatomi välises elektronkihis sama arvu elektronkihtide olemasolul elemendi metalloidsete omaduste tugevnemist.

Kui elementide omadused muutuksid samas suunas edasi, siis tuleks pärast fluori oodata veel metalloidsemate omadustega elementi.

Tegelikult aga seda ei esine. Fluorile järgnev neoon on inertgaas ning viimasele järgnev naatrium on jälle positiivselt ühevalentne element ja tüüpiline metall, mis omadustelt sarnaneb liitiumiga. Fluori ja naatriumi vahel toimub hüppeline üleminek teravalt avalduvate metalloidsete omadustega elemendilt teravalt avalduvate metalliliste omadustega elemendile. See on seletatav sellega, et naatriumiaatomite nagu liitiumiaatomitegi välises elektronkihis on ainult üks elektron. Kuid see elektron asub liitiumil tuumast arvates teises elektronkihis, naatriumil aga kolmandas. Samal ajal on teada, et elektronkihtide arvu suurenemine sama elektronide arvu puhul aatomi välises elektronkihis põhjustab elemendi metalliliste omaduste tugevnemist. Seega peab naatrium olema liitiumist keemiliselt energilisem metall, mida ka tegelikult täheldatakse (naatrium lagundab vett energilisemalt kui liitium; leelis NaOH ioniseerub vesilahustes paremini ja on keemiliselt aktiivsem kui LiOH jne.). Jõudes liitiumist naatriumini, oleme nagu läbinud spiraali keeru ja jõudnud kohastikku liitiumiga esimesest elementide sarjast (liitium ja naatrium kuuluvad samasse leelismetallide rühma).

Vaatleme nüüd teises sarjas toodud elemente magneesiumi, alumiiniumi, räni, fosforit, väävlit, kloori ja argooni. See elementide sari moodustab nagu spiraali teise keeru. Tõepoolest, naatriumile järgneb kahevalentne element magneesium, mis omadustelt sarnaneb berülliumiga, kuid erineb viimasest oma tugevamate metalliliste omaduste poolest (teise, vahepealse elektronkihi mõju). Järgmine element alumiinium on kolmevalentne nagu boorgi (alumiinium on amfoteerne metall, boor aga metalloid). Alumiiniumile järgnev räni sarnaneb süsinikuga. Lämmastikuga samasse rühma kuuluv fosfor on omadustelt sellega väga sarnane. Edasi tuleb väävel, mis sarnaneb hapnikuga (kuulub viimasega samasse rühma), siis kloor — halogeenide rühma kuuluv element, millel on rida ühiseid omadusi fluoriga — ning lõpuks argoon, mille välises elektronkihis on kaheksa elektroni. Keemiliselt passiivse argooni valents on null; ta sarnaneb väga neooniga, mida iseloomustab samuti püsiv väline elektronkiht. Vaadeldes teise sarja elementide (naatriumist kuni argoonini) omadusi, näeme seega samasugust järjekindlat elementide omaduste muutumist, nagu esines esimese sarja elementide (liitiumist kuni neoonini) puhul: tüüpiliselt metallilt — naatriu-

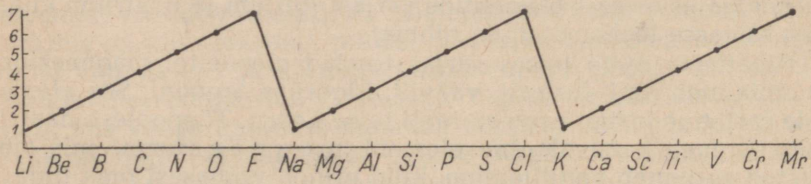
milt — jõudsime järk-järgult tüüpilise metalloidini — kloorini — ning inertgaasini — argoonini. Kuid teise sarja keemilistel elementidel on esimese sarja elementidega võrreldes tugevamad metallilised omadused. See on tingitud lisa-elektronkihi olemasolust teise sarja elementide aatomites (vt. tabelit § 2 alguses).

Kirjutame nüüd käsitletud 16 keemilist elementi kaheksa kaupa kahte ritta vastavalt nende aatomites olevate elektronkihtide arvule:

Aatomi elektronkihtide arv	Elektronide arv aatomi välises elektronkihis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2 kihti	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3 kihti	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Igas vertikaallahtris paiknevad siin keemilised elemendid, millede välises elektronkihis on sama arv valentselektrone ning mis omadustelt on sarnased ja kuuluvad samasse rühma. Nii näiteks kuuluvad fluor (F) ja kloor (Cl) halogeenide rühma, liitium (Li) ja naatrium (Na) leelismetallide rühma jne.

Kui jätkata argoonile järgnevate elementide omaduste muutumise vaatlemist, siis selgub, et nad muutuvad sama seaduspärasuse alusel, ja mis kõige huvitavam, ka samas järjestuses, nagu see toimus ülaltoodud kahe rea puhul: kloorile järgneb inertgaas



Joon. 62. Keemiliste elementide kõrgeima positiivse valentsi muutumine seoses nende aatomkaalu suurenemisega.

argoon, sellele aga k a a l i u m, s. t. liitiumi ja naatriumiga samasse rühma kuuluv element; kaaliumile järgneb k a l t s i u m (berülliumi ja magneesiumiga samasse rühma kuuluv element) jne.

Keemiliste elementide tähtsaim omadus — nende valents — sõltub reaktsiooni vältel ühelt aatomilt teisele üle minevate elektronide arvust. Kui tabeli ridades toodud keemiliste elementide kõrgeima positiivse valentsi muutumist kujutame graafiliselt, siis saame joonisel 62 toodud kõvera. Me näeme, et valents muutub realt reale perioodiliselt. Analoogilist pilti märkame ka elementide teiste omaduste suhtes.

Seega võime teha järgmise järelduse: keemiliste elementide omaduste muutumine, mis on seoses aatomi massi suurenemisega ning elektronkihtide struktuuri ja arvu muutumisega, ei toimu pidevalt samas suunas, vaid on perioodilise iseloomuga. See muutumine meenutab liikumist spiraali mööda: pärast teatud arvu elemente just nagu lõpeb spiraali üks keerd ning järgnevatel elementidel täheldatakse analoogilist omaduste muutumist samas järjekorras, kuid juba teisel tasemel (vahepealse lisa-elektronkihi tekkimise tõttu). Nagu selgub, kehtib see seaduspärasus mitte ainult elementide ja lihtainete omaduste, vaid ka nende elementide mitmesuguste keemiliste ühendite omaduste kohta.

D. I. Mendelejev avastas keemiliste elementide perioodilisuse seaduse, kõrvutades elementide aatomkaale ning võttes arvesse elementide ja nende ühendite kõiki tol ajal tuntud omadusi. Mendelejev omistas seejuures erakordselt suurt tähtsust elementide aatomkaaludele. Ta kirjutas: „. . . keemilistel elementidel on täpselt mõõdetav ja mitte mingisugusele kahtlusele alluv omadus, mis avaldub nende aatomkaalus. Selle suurus näitab aatomi massi suhtelist suurust. . . Loodusnähtuste kohta olemas olevate täpsete andmete alusel aga on just mass aine niisuguseks omaduseks, millest peavad sõltuma kõik teised omadused. . . Seepärast on kõige lähem ja loomulikum otsida seda sõltuvust ühelt poolt keemiliste elementide omaduste ja sarnasuse ning teiselt poolt nende aatomkaalu vahel."* D. I. Mendelejev sõnastas perioodilisuse seaduse järgmiselt:

> *„Lihtainete omadused, samuti ka keemiliste elementide ühendite vormid ja omadused on perioodilises sõltuvuses (ehk, algebraliselt väljendades, moodustavad perioodilise funktsiooni) elementide aatomkaalu suurusest."*

§ 3. Mendelejevi keemiliste elementide perioodiline süsteem. Tuginedes perioodilisuse seadusele, paigutas D. I. Mendelejev tol ajal tuntud keemilised elemendid rühmade ja ridade kaupa tabelisse. Seda tabelit hakati nimetama „Mendelejevi keemiliste elementide perioodiliseks süsteemiks". Tänapäeva andmetega täiendatud tabel on toodud lehekülgedel 234 ja 235.

Nagu sellest tabelist nähtub, moodustavad kõik käesoleval ajal tuntud keemilised elemendid seitse perioodi, mis võtavad tabelis enda alla kümme rida, ja üheksa rühma. Esimeses perioodis on ainult kaks elementi — vesinik ja heelium. See on tingitud sellest, et aatomi tuumale kõige lähemal olevas kihis võib olla maksimaalselt kaks elektroni. Vesinikuaatomil on selles kihis üks elektron, inertgaasi heeliumi aatomil aga maksimaalselt võimalik elektronide arv — kaks. Teises, samuti ka kolmandas perioodis

* Д. И. Менделеев, Основы химии, т. II, ГИЗ, 1928, стр. 55 и 56.

Perioodid	Read	Elementide I	II	III	IV	V	VI
I	1	**H** 1 Vesinik 1,0080					
II	2	**Li** 3 Liitium 6,940	**Be** 4 Berüllium 9,013	5 **B** Boor 10,82	6 **C** Süsinik 12,010	7 **N** Lämmastik 14,008	8 **O** Hapnik 16,000
III	3	**Na** 11 Naatrium 22,997	**Mg** 12 Magneesium 24,32	13 **Al** Alumiinium 26,97	14 **Si** Räni 28,06	15 **P** Fosfor 30,98	16 **S** Väävel 32,066
IV	4	**K** 19 Kaalium 39,096	**Ca** 20 Kaltsium 40,08	**Sc** 21 Skandium 45,10	**Ti** 22 Titaan 47,90	**V** 23 Vanaadium 50,95	**Cr** 24 Kroom 52,01
	5	29 **Cu** Vask 63,54	30 **Zn** Tsink 65,38	31 **Ga** Gallium 69,72	32 **Ge** Germaanium 72,60	33 **As** Arseen 74,91	34 **Se** Seleen 78,96
V	6	**Rb** 37 Rubiidium 85,48	**Sr** 38 Strontsium 87,63	**Y** 39 Ütrium 88,92	**Zr** 40 Tsirkoonium 91,22	**Nb** 41 Nioobium 92,91	**Mo** 42 Molübdeen 95,95
	7	47 **Ag** Hõbe 107,88	48 **Cd** Kadmium 112,41	49 **In** Indium 114,76	50 **Sn** Tina 118,70	51 **Sb** Antimon 121,76	52 **Te** Telluur 127,61
VI	8	**Cs** 55 Tseesium 132,91	**Ba** 56 Baarium 137,36	**La** 57* Lantaan 138,92	**Hf** 72 Hafnium 178,6	**Ta** 73 Tantaal 180,88	**W** 74 Volfram 183,92
	9	79 **Au** Kuld 197,2	80 **Hg** Elavhõbe 200,61	81 **Tl** Tallium 204,39	82 **Pb** Seatina 207,21	83 **Bi** Vismut 209,00	84 **Po** Poloonium 210
VII	10	**Fr** 87 Frantsium 223	**Ra** 88 Raadium 226,05	**Ac** 89** Aktiinium 227,05	**(Th)**	**(Pa)**	**(U)**
Valents	kõrgeim positiivne	+1	+2	+3	+4	+5	+6
	negatiivne	—	—	—	—4	—3	—2

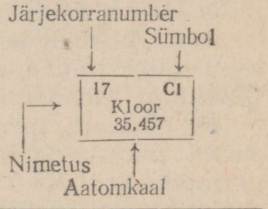
* 58—71 Lantaniidid	**Ce** 58 Tseerium 140,13	**Pr** 59 Praseodüüm 140,92	**Nd** 60 Neodüüm 144,27	**Pm** 61 Promeetium 147	**Sm** 62 Samaarium 150,43	**Eu** 63 Euroopium 152,0	**Gd** 64 Gadoliinium 156,9	**Tb** 65 Terbium 159,2
** 90—98 Aktiniidid	**Th** 90 Toorium 232,12	**Pa** 91 Protaktiinium 231	**U** 92 Uraan 238,07	**Np** 93 Neptuunium 237	**Pu** 94 Plutoonium 239	**Am** 95 Ameriitsium 241	**Cm** 96 Küürium 242	**Bk** 97 Berkelium 243

rühmad				
VII	VIII			0
				He 2 Heelium 4,003
9 **F** Fluor 19,00				**Ne** 10 Neoon 20,183
17 **Cl** Kloor 35,457				**Ar** 18 Argoon 39,944
Mn 25 Mangaan 54,93	**Fe** 26 Raud 55,85	**Co** 27 Koobalt 58,94	**Ni** 28 Nikkel 58,69	
35 **Br** Broom 79,916				**Kr** 36 Krüptoon 83,7
Tc 43 Tehneetsium 99	**Ru** 44 Ruteenium 101,7	**Rh** 45 Roodium 102,91	**Pd** 46 Pallaadium 106,7	
53 **J** Jood 126,92				**Xe** 54 Ksenoon 131,3
Re 75 Reenium 186,31	**Os** 76 Osmium 190,2	**Ir** 77 Iriidium 193,1	**Pt** 78 Plaatina 195,23	
85 **At** Astatiin 211				**Rn** 86 Radoon 222
+7	+8			0
−1	--			0

Dy 66 Düsprooosium 162,46	**Ho** 67 Holmium 164,94	**Er** 68 Erbium 167,2	**Tu** 69 Tuulium 169,4	**Yb** 70 Üterbium 173,04	**Lu** 71 Luteetsium 174,99
Cf 98 Kalifornium 244					

Elektronide asetus nullrühma aatomites orbiitide järgi (kihid tuumast eemaldumise järjekorras)

K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
2						
2	8					
2	8	8				
2	8	18	8			
2	8	18	18	8		
2	8	18	32	18	8	



on kaheksa elementi. Neid perioode käsitlesime üksikasjaliselt eelmises paragrahvis. Nad asetsevad tabeli teises ja kolmandas reas. Neljandas perioodis on 18 elementi, nimelt:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
kaalium	kaltsium	skandium	titaan	vanaadium	kroom	mangaan	raud

Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
koobalt	nikkel	vask	tsink	gallium	germaanium	arseen	seleen	broom	krüptoon

Selles perioodis on järjekorras seitsmendaks elemendiks mangaan. Mangaan on kõrgemates hapnikuühendites seitsmevalentne ja sellelt seisukohalt vaadatuna sobiks ta halogeenide rühma (VII rühma), kuid teiste omaduste poolest erineb mangaan tunduvalt halogeenidest: ta on metall, moodustab aluselisi oksüüde, aluseid jne. Mangaanile järgnevad aatomkaalu suurenemise järjekorras metallid raud, koobalt, nikkel, vask jt. Alles 17. element on halogeen (broom). Kui uuesti kirjutame välja selle perioodi kõik elemendid ning märgime nende alla elemendi kõrgeima positiivse valentsi, siis saame järgmise rea:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	(Fe	Co	Ni)	Cu*	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1	2	3	4	5	6	7				1	2	3	4	5	6	(7)	

Elementide kõrgeima positiivse valentsi suuruse alusel võib selle pika perioodi lahutada kaheks osaks, kusjuures viimased kaheksa elementi moodustavad antud perioodis eri rea:

	Rühmad:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
IV periood	4. rida:	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	5. rida:	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	.	.	.	Kr

IV perioodi viienda rea elemendid (vasest kuni broomini) on metalloidsemate omadustega kui nendega valentsilt sarnased neljanda rea elemendid (vask ja tsink on passiivsemad metallid kui vastavalt kaalium ja kaltsium, jne.). Et seda iseärasust tabelis ära märkida, on metalloidsemad elemendid antud rühma lahtris nihutatud paremale, metallilisemad elemendid aga vasakule (vt. keemiliste elementide tabelit).

Raud, koobalt ja nikkel moodustavad omavahel väga sarnaste, kuid teiste rühmade elementidest erinevate elementide triaadi (kolmiku). Mendelejev paigutas nad eri rühma (kaheksandasse).

IV perioodi, mis koosneb 18 elemendist, nimetatakse *suureks perioodiks* (II ja III perioodi nimetatakse väikesteks perioodideks). Ka V periood koosneb 18 elemendist ning kannab samuti suure perioodi nimetust. Ta algab leelismetalli rubiidiu-

---

* Vaseaatomil on välises elektronkihis üks elektron, mistõttu vask moodustab positiivselt ühevalentseid ioone (Cu^+). See pole aga vase kõrgeimaks positiivseks valentsiks; vaseaatomid moodustavad kõige sagedamini positiivselt kahevalentseid ioone (Cu^{++}). See on seletatav sellega, et vase-ioonide moodustamisest võtavad osa mitte ainult välise elektronkihi elektronid, vaid ka väljastpoolt lugedes teises elektronkihis olevad elektronid.

miga (Rb) ning ulatub kuni halogeeni joodini (J) ja inertgaasi ksenoonini (X). VIII rühma kuuluvad elemendid ruteenium (Ru), roodium (Rh) ja pallaadium (Pd) moodustavad teise triaadi. Elemendid hõbe (Ag), kadmium (Cd), indium (In), tina (Sn), antimon (Sb), telluur (Te) ja jood (J) moodustavad V perioodis suhteliselt metalloidsemate elementide rea ning nende keemilised sümbolid on vastavates rühmades nihutatud paremale. See periood asetseb tabeli kuuendas ja seitsmendas reas.

Perioodilise süsteemi kaheksas ja üheksas rida moodustavad VI perioodi, mis on samuti suur periood. Selle perioodi III rühmas ei asetse üksainus element, vaid sinna on paigutatud 15 elemendist koosnev perekond. Neid omadustelt väga sarnaseid keemilisi elemente nimetatakse lantaniidideks (ehk haruldasteks muldelementideks). Kaheksanda rühma keemilised elemendid osmium (Os), iriidium (Ir) ja plaatina (Pt) moodustavad kolmanda triaadi. Perioodi metalloidsemad elemendid kuld (Au), elavhõbe (Hg), tallium (Tl), seatina (Pb), vismut (Bi), poloonium (Po) ning lõpuks viimane halogeen — astatiin (At) — on paigutatud üheksandasse ritta (VI perioodi teine rida). Kõikide nende elementide keemilised sümbolid on tabelis nihutatud paremale poole. Viimane, s. t. kümnes rida on lõpetamata ja moodustab VII perioodi alguse. Metalliliste omaduste tõttu on selle rea elementide keemilised sümbolid nihutatud vastavates rühmades vasakule poole.

Seega koosneb keemiliste elementide perioodiline tabel kümnest horisontaalsest reast, mis moodustavad kolm väikest, kolm suurt ja ühe lõpetamata perioodi, s. t. kokku seitse perioodi.

Tabeli vertikaallahtritesse on paigutatud ühte ja samasse rühma kuuluvad keemilised elemendid. Neil on ühesugune kõrgeim positiivne valents, mis arvuliselt võrdub rühma numbriga perioodilises süsteemis. Nii näiteks on nullrühma elemendid nullvalentsed, esimese rühma elemendid positiivselt ühevalentsed, teise rühma elemendid positiivselt kahevalentsed jne. Kaheksanda rühma elementide kõrgeimaks positiivseks valentsiks peaks rühma numbri järgi otsustades olema kaheksa, kuid enamikul juhtudel on selle rühma elementide valents kaheksast väiksem ja nimelt kas kuus, neli, kolm või kaks. Ainult kahel elemendil — ruteeniumil (Ru) ja osmiumil (Os) — tuntakse kõrgeimaid oksüüde, milledes nad on positiivselt kaheksavalentsed (ruteeniumtetroksüüd RuO_4 ja osmiumtetroksüüd OsO_4). Ülejäänud VIII rühma elementide kaheksavalentseid ühendeid pole käesoleva ajani veel saadud.

I, II ja III rühma elemendid (peale boori) on metallid. Nad ei moodusta negatiivseid ioone ega anna seetõttu ühendeid positiivse vesiniku-iooniga (H^+). Mõningate nende elementide seni saadud vesinikuühendid (hüdriidid) on tahked soolataolised ained. Vesinik on nendes ühendites negatiivselt ühevalentne (H^-).

Käsitletust selgub, et tabeli iga rühm jaguneb kaheks alarühmaks — pea-alarühmaks ja kõrval-alarühmaks. IV, V, VI ja VII

rühma pea-alarühmades asuvad metalloidid, millede keemilised sümbolid on nihutatud paremale. Samade rühmade kõrval-alarühmades asuvad metallid, millede keemilised sümbolid on nihutatud vasakule. Nimetatud rühmade pea-alarühmades olevad metalloidid võivad moodustada positiivseid ja negatiivseid ioone, avaldades ühendites vastavalt positiivset või negatiivset valentsi. Nad annavad vesinikuühendeid, milledes vesinik esineb positiivselt ühevalentse ioonina (H^+).

Ühte ja samasse rühma kuuluvatel metalloididel on ühesugune negatiivne valents, mis arvuliselt võrdub arvu kaheksa ja rühma numbri vahega. Kõik halogeenide rühma (VII rühm) elemendid näiteks on negatiivselt ühevalentsed (8 — 7 = 1); nad moodustavad ioone F^-, Cl^-, Br^- ja J^-. Hapnikurühma kuuluvad elemendid on negatiivselt kahevalentsed (8 — 6 = 2); nad moodustavad ioone O^{--}, S^{--}, Se^{--}, Te^{--} jne.

Üldistades käsitletut, võib D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi kohta öelda, et:

1) iga periood (peale esimese ja viimase) kujutab endast just nagu spiraali keerdu: alates leelismetallist jõuame selgelt avalduva metalloidini;

2) liikumisel tabeli ülemisest parempoolsest nurgast alumisse vasakpoolsesse nurka täheldatakse metalliliste omaduste tugevnemist, vastupidisel liikumisel aga metalloidsete omaduste tugevnemist; seega jäävad metallid tabeli vasakusse (alumisse) kolmnurka, metalloidid aga paremasse (ülemisse) kolmnurka;

3) suurte perioodide paarisread sisaldavad perioodi metallilisemaid elemente, paaritud read aga suhteliselt metalloidsemaid elemente;

4) ühte ja samasse rühma kuuluvatel keemilistel elementidel on ühesugune kõrgeim positiivne valents, mis arvuliselt võrdub vastava rühma numbriga perioodilises süsteemis;

5) antud rühma metalloididel on samuti ühesugune valents, mis arvuliselt võrdub arvu kaheksa ja vastava rühma numbri vahega.

Keemiliste elementide valentsi leidmisel Mendelejevi tabeli abil tuleb tingimata silmas pidada järgmist.

1. Vase ja elavhõbeda valents on +1 ja +2.

2. Tina valents on +2 ja +4; seatina valents on enamasti +2, harvemini +4.

3. Fluori valents on ainult —1; hapniku valents on praktiliselt ainult —2.

4. Raua valents tema tähtsamates ühendites on +2 ja +3.

5. Broomi kõrgeimaks valentsiks tema seni saadud ühendites on +5 (ühendeid, milledes broomi valents oleks +7, pole saadud).

6. Paljude metalloidide lähim madalam positiivne valents on kahe ühiku võrra väiksem nende kõrgeimast positiivsest valentsist. Fosfori kõrgeim positiivne valents näiteks on +5, lähim madalam positiivne valents aga +3 jne.

§ 4. Perioodilise süsteemi tähtsus. D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisel süsteemil on keemias erakordselt suur tähtsus. Selles avalduvad elementide kõik tähtsamad omadused. Elementide klassifitseerimisel Mendelejevi järgi ilmneb, et elementide omadused pole juhuslikud, vaid seaduspärased, s. t. nende aatomkaal, metallilisus või metalloidsus, valents jne. muutuvad seaduspäraselt. Elemendi koht tabelis on määratud tema omadustega ja, ümberpöördult, igale kohale vastavad kindlad omadused. Lähtudes elemendi asukohast perioodilises süsteemis, on seega võimalik elementi põhiliselt iseloomustada. Element magneesium näiteks asetseb tabeli horisontaalses reas naatriumi ja alumiiniumi vahel. Naatrium on leelismetall, alumiinium aga amfoteerne aine. Järelikult peab magneesium olema naatriumist keemiliselt passiivsem, alumiiniumist aga aktiivsem metall. Ja tõesti, magneesium lagundab vett ainult soojendamisel (kuna naatrium lagundab seda soojendamiseta), kuid erinevalt alumiiniumist pole ta amfoteerne (magneesiumhüdroksüüd ei reageeri leelistega). Vertikaalses lahtris asetseb magneesium berülliumi ja kaltsiumi vahel. See viitab sellele, et magneesium on berülliumist metallilisem ja kaltsiumist vähem metalliline, mida kinnitab ka katse: kaltsium lagundab vett juba tavalisel temperatuuril, kuna magneesium lagundab seda ainult soojendamisel, jne. Magneesiumi aatomkaal 24,32 on väga lähedane teda ümbritsevate elementide (naatriumi, alumiiniumi, berülliumi ja kaltsiumi) aatomkaalude aritmeetilisele keskmisele, milleks on

$$\frac{23 + 27 + 9 + 40}{4} = \frac{99}{4} = 24{,}75.$$

Täpselt samuti on võimalik määrata selle elemendi teisigi omadusi.

Kasutades analoogilist kõrvutamist, jõudis Mendelejev kindlale veendumusele, et looduses on olemas veel rida teaduse poolt avastamata keemilisi elemente. Geniaalse ettenägelikkusega kirjeldas ta nende tol ajal veel tundmatute elementide omadusi ning jättis oma tabelis nende jaoks tühje kohti. Nii näiteks ei tuntud Mendelejevi ajal kolmandasse rühma kuuluvaid elemente skandiumi (Sc) ja galliumi (Ga) ning neljandasse rühma kuuluvat germaaniumi (Ge). Mendelejev nägi ette nende olemasolu, nimetas nad vastavalt ekabooriks, ekaalumiiniumiks ja ekasiliitsiumiks ning andis nende täieliku kirjelduse. Need elemendid avastati hiljem (veel Mendelejevi eluajal). Mendelejevi ennustuste täpsust illustreerib järgmine näide:

Mendelejevi poolt (1871. a.) ennustatud ekasiliitsiumi omadused.	**Winkleri poolt (1886. a.) avastatud germaaniumi omadused.**
1. Ekasiliitsium on sulav metall, mis lendub kõrgel temperatuuril.	1. Germaanium sulab temperatuuril 960° C, lendub kõrgemal temperatuuril.
2. Ekasiliitsiumi aatomkaal peab olema 72.	2. Germaaniumi aatomkaal on 72,6.

3. Ekasiliitsiumi erikaal on ligikaudu 5,5.
4. Ekasiliitsiumoksüüdi valem peab olema EsO_2.
5. Ekasiliitsiumoksüüdi erikaal on 4,7.
6. Ekasiliitsiumkloriidi valem on $EsCl_4$; see on vedelik erikaaluga 1,9 ja keemistemperatuuriga ligikaudu 90° C.

3. Germaaniumi erikaal on 5,469 (temperatuuril 20° C).
4. Germaaniumoksüüdi valem on GeO_2.
5. Germaaniumoksüüdi erikaal on 4,703.
6. Germaaniumkloriid $GeCl_4$ on vedelik erikaaluga 1,887 ja keemistemperatuuriga 86° C.

Täpselt samuti osutusid teisedki ekasiliitsiumi kohta ennustatud omadused väga lähedasteks germaaniumi omadustele.

Mendelejevi ennustuste täpsus hämmastas XIX sajandi lõpu teadlasi. Nad veendusid, et perioodiline süsteem on mitte üksnes keemiliste elementide klassifikatsiooni õnnestunud lahendus, vaid ka suure teadusliku tähtsusega avastus. Sel viisil sai Mendelejevi keemiliste elementide perioodiline süsteem üldise tunnustuse osaliseks.

Ennustatud keemiliste elementide avastamise puhul kirjutas D. I. Mendelejev: „Ma ei lootnud, et elan nii kaua, kuni leiab kinnitust see järeldus perioodilisuse seadusest, kuid tegelikkus andis teistsuguse vastuse. Ma kirjeldasin kolme elementi — ekaboori, ekaalumiiniumi ja ekasiliitsiumi — ja ei möödunud 20 aastatki, kui minu suurimaks rõõmuks nad kõik kolm avastati."

Juhindudes perioodilisuse seadusest, parandas Mendelejev mõnede elementide aatomkaale, mis olid ebaõiged või ebatäpselt määratud. Järgnevast võrdlusest nähtub, et need parandused olid küllalt suured:

Element	Aatomkaal parandamata	Aatomkaal parandatud
Indium (In)	75,4	114
Uraan (U)	120	240
Toorium (Th)	118	236
Titaan (Ti)	52	48

Mendelejevi poolt parandatud aatomkaalude suurused on väga lähedased tänapäeval kehtivatele (indium — 114,76, uraan — 238,07, toorium — 232,12, titaan — 47,90).

Edasi võimaldas perioodiline süsteem täpsemalt määrata elementide valentsi. Nii näiteks arvati pikemat aega, et berüllium on kolmevalentne element, tema oksüüdile omistati valem Be_2O_3 ning tema aatomkaaluks loeti 13,5. Perioodilisest süsteemist ilmnes aga, et berüllium tuleb paigutada teise rühma, magneesiumist ülespoole, et ta on kahevalentne element ning et tema aatomkaal on 9.

Kõik need andmed leidsid edaspidi täielikku kinnitust.

D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem on tänapäevani keemias võimsaks uurimisvahendiks. Mendelejevi seadus on vajalikuks ja kindlaks tugipunktiks teadlastele, kes töötavad uute keemiliste elementide

avastamise ning elementide kunstliku loomise alal. Pärast perioodilisuse seaduse sõnastamist on kuni käesoleva ajani avastatud ligikaudu 30 uut keemilist elementi. Nii tunti aastal 1913 juba 85 elementi. Viimaseks elemendiks oli tabelis uraan järjekorranumbriga 92. Eespool uraani puudusid tabelis elemendid nr. 43, 61, 72, 75, 85, 87 ja 91, seega seitse elementi, kusjuures elemendid nr. 43 ja 75 olid ennustatud Mendelejevi poolt, kes nimetas neid ekamangaaniks ja dvimangaaniks. Kõik need seitse elementi on nüüd avastatud Mendelejevi poolt ennustatud omaduste alusel. Nii avastati aastal 1918 element nr. 91, mis nimetati protaktiiniumiks (Pa); aastal 1922 avastati element nr. 72 — hafnium (Hf); aastal 1925 element nr. 75 — reenium (Re); aastal 1937 element nr. 43 — tehneetsium (Tc); aastal 1939 element nr. 87 — frantsium (Fr). Aastast 1940 kuni käesoleva ajani avastati ka ülejäänud elemendid: nr. 61 — promeetium (Pm) ja nr. 85 — astatiin (At).

Üheaegselt Mendelejevi tabelis eespool uraani paiknevate elementide avastamisega lahendati ka uraanile järgnevate elementide (nn. transuraanide) küsimus. Lähtudes jälle D. I. Mendelejevi keemiliste elementide süsteemist, tõestati teaduslikult 92-st suurema järjekorranumbriga elementide olemasolu võimalus. Ja tõepoolest, varsti järgneski mitme transuraan-elemendi avastamine. Nii avastati aastal 1940 element nr. 93, mis nimetati neptuuniumiks (Np). Hiljem avastati elemendid nr. 94 — plutoonium (Pu), nr. 95 — ameriitsium (Am), nr. 96 — küürium (Cm), nr. 97 — berkelium (Bk) ja nr. 98 — kalifornium (Cf).* Et anda kujutlust sellest, kuivõrd täiuslikuks oli muutunud teaduslike uurimiste tehnika, nimetame, et näiteks tehneetsiumi omadusi uuriti detailselt ainekoguses, mille mass oli 1 mg. Seejuures tegid uurijad kindlaks selle elemendi valentsi, said rea tema ühendeid teiste elementidega, määrasid meetodid elemendi redutseerimiseks tema keemilistest ühenditest, tegid kindlaks metallilise tehneetsiumi tiheduse jne. Analoogiliselt õpiti tundma ka transuraanide omadusi.

Me näeme, et Mendelejevi seadus ja elementide süsteem on tänapäeva keemia teoreetiliseks aluseks.

Mendelejevi seadus etendab suurt osa mitte ainult keemias, vaid ka füüsikas, geokeemias, biokeemias ja füsioloogilises keemias, metallurgias ja teistes teadusharudes.

Viimase aja hämmastavad saavutused uute keemiliste elementide kunstliku saamise alal, samuti ka teaduse ja tehnika teised edusammud näitavad Mendelejevi avastuse suurust.

Fr. Engels annab Mendelejevi avastustele järgmise hinnangu: „Mendelejev... sooritas teadusliku kangelasteo, mida võib julgesti kõrvutada Leverrier' avastusega, kes arvutas alles tundmatu

---

* Viimastel aastatel on avastatud veel elemendid nr. 99 — einsteinium (E), 100 — fermium (Fm) ja 101 — mendelevium (Mv). *Toim.*

planeedi Neptuuni orbiidi" (Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949, стр. 43).

Mendelejev sooritas oma teadusliku kangelasteo seetõttu, et ta julgelt murdis tol ajal kehtivaid traditsioone, mis olid vananenud ning pidurdasid teaduse arenemist. Seda selgitavad järgmised faktid.

Sel ajal, kui Mendelejev avastas oma perioodilisuse seaduse (1869. a.), ei tunnustanud paljud keemikud aatomkaalu kui teaduslikku mõistet. Nii hakkas prantsuse keemik Berthelot alles möödunud sajandi üheksakümnendatel aastatel ekvivalendi mõiste asemel kasutama aatomkaalu mõistet. Mendelejev asus nendele vaadetele vastupidisel seisukohal ning tunnistas keemilise elemendi tähtsaks iseloomustajaks aatomkaalu.

Tol ajal tunti ainult 64 keemilist elementi, kusjuures 28 nendest ei mahtunud süsteemi. Mendelejev paigutas need elemendid julgelt süsteemi, täpsustades vajaduse korral elementide valentsi ja aatomkaalu.

Rida kohti keemiliste elementide tabelis jäi täitmata. Kui need kohad oleks täidetud tol ajal tuntud elementidega, siis oleksid paljud elemendid sattunud niisuguste elementide rühma, milledel oleks nendega olnud vähe ühist. Mendelejev avaldas julge mõtte: lahtrid on täitmata seetõttu, et nendesse peavad mahtuma seni veel avastamata, uued keemilised elemendid; see Mendelejevi teaduslik ennustus leidis täielikku kinnitust.

Luues keemiliste elementide süsteemi, tõestas Mendelejev selgelt, et ükski looduses eksisteeriv keemiline element pole muutumatu, igavesti püsiv, nagu arvasid idealistid alates Lavoisier'st. Mendelejevi keemiliste elementide süsteemis avaldub selgelt elementidevaheline seos, mis toob esile nende arengu kui objektiivselt reaalse loodusliku protsessi.

D. I. Mendelejevi geniaalne avastus on materialistliku dialektika seaduste hiilgavaks kinnituseks. Mendelejev tõestas, et keemiline protsess on materialistlik protsess, mis toimub mateeria osakestes — aatomites — peituvate sisemiste vastuolude tulemusena. Aatomi struktuuri kvantitatiivsed muutused kutsuvad esile järske, hüppelisi kvalitatiivseid muutusi. Kõik keemilised elemendid on omavahel seotud ühtses looduslikus, s. t. materiaalses protsessis.

§ 5. Perioodilise süsteemi edasine areng. D. I. Mendelejevi keemiliste elementide süsteemis esinesid mõned vasturääkivused. Nende vasturääkivuste uurimine põhjustas nende ületamist ja Mendelejevi avastuse edasist süvendamist.

Mõned kõrvalekaldumised Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisest süsteemist on põhiliselt kokku võetud järgmistes momentides.

1. Vesinik on paigutatud esimesse elementide rühma, s. t. leelismetallide rühma, sest ta moodustab peamiselt positiivselt ühe-

valentseid ioone, kuid füüsikaliste omaduste poolest erineb vesinik järsult leelismetallidest (vesinik on gaas, kõik leelismetallid aga on tahked ained). Peale selle moodustab vesinik rea metallidega hüdriide, kus ta esineb negatiivselt ühevalentse ioonina. Sel viisil läheneb ta viimasel juhul halogeenidele. Selle kasuks kõnelevad veel järgmised faktid: a) hüdriidid on tahked soolataolised ained; b) vesiniku molekul H_2 koosneb kahest aatomist nagu halogeenide molekulid Cl_2, F_2 jt.

2. Vase kõrgeim positiivne valents peaks vastavalt tema asukohale perioodilises süsteemis olema üks, kuid oma keemilistes ühendites on vask peamiselt positiivselt kahevalentne.

3. Lantaniidid ei mahu Mendelejevi tabelisse. Kuigi neid on kaunis palju (15), on nende jaoks tabelis olemas ainult üks koht.

4. Perioodilise süsteemi ülesehituse põhimõttest — elementide paigutamisest aatomkaalu suurenemise järjekorras — ei ole igal pool küllalt rangelt kinni peetud. Telluuri aatomkaal (127,61) on joodi aatomkaalust (126,92) suurem. Kui lähtuda ainult aatomkaalust, siis tuleks nende elementide kohad vahetada, kuid sel juhul satuks telluur ühte rühma halogeenidega, milledega tal on vähe ühist. Täpselt samuti ei sobi jood VI rühma. Nimetatud kaalutlustel paigutas Mendelejev telluuri ja joodi tabeli rühmadesse nende omaduste, mitte aga nende aatomkaalude põhjal.

Analoogilisi kõrvalekaldumisi võib täheldada ka argooni ja kaaliumi, samuti koobalti ja nikli puhul.

Nagu teada, võttis D. I. Mendelejev oma perioodilise süsteemi aluseks elementide aatomkaalu. Kui aga võrrelda elementide järjekorranumbreid ja asukohti perioodilises süsteemis, siis võib jõuda järeldusele, et elemendid ei ole selles süsteemis paigutatud aatomkaalu suurenemise järjekorras, vaid nende aatomite tuumade laengute suurenemise järjekorras.

Nüüd on vastuvaidlematult kindlaks tehtud, et:

> *keemilise elemendi aatomi tuuma positiivne laeng võrdub arvuliselt selle elemendi järjekorranumbriga, s. t. selle numbriga, mille all see element esineb Mendelejevi tabelis.*

Aatomi tuuma laeng iseloomustab elementi täpsemalt kui tavaliste keemiliste meetoditega määratav aatomkaal.

Eespool loeti Mendelejevi perioodilise süsteemi üheks puuduseks kolmes kohas esinevat kõrvalekaldumist elementide järjestusest aatomkaalu suurenemise järjekorras (telluur ja jood, argoon ja kaalium, koobalt ja nikkel). See näiv vastuolu laheneb perioodilisele süsteemile uue lähtealuse andmisel. Telluuriaatomi tuuma laengu suuruseks saadi määramisel 52, joodiaatomi tuuma laenguks aga 53. Seetõttu peab telluur, vaatamata oma suuremale aatomkaalule (Te — 127,61; J — 126,92), asetsema keemiliste elementide tabelis eespool joodi. Samuti tehti kindlaks,

et argooni ja kaaliumi ning koobalti ja nikli aatomite tuumade laengud vastavad täpselt nende asetuse järjekorrale perioodilises süsteemis. See näitab, et elementide järjestus järjekorranumbrite (s. t. aatomituumade laengute) alusel vastab täiesti nende elementide keemilistele omadustele.

Siit järeldub, et elemendi keemilised omadused määrab põhiliselt aatomituuma laengu suurus, mitte aga elemendi aatomkaal.

Seega tuleb perioodilisuse seaduse eelmist sõnastust muuta järgmiselt:

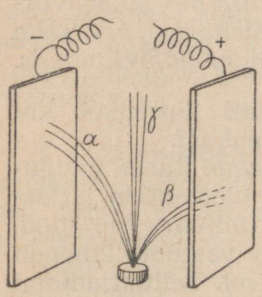
> *keemiliste elementide omadused, samuti ka nende ühendite vormid ja omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuumade laengutest.*

Keemilise elemendi järjekorranumbrit on võimalik määrata katseliselt. Järelikult on tänapäeval võimalik katseliselt kontrollida iga keemilise elemendi asetust perioodilises süsteemis.

Keemia uued saavutused ei õõnestanud D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilist süsteemi, vaid, vastupidi, kinnitasid seda, andsid talle suure teadusliku väärtuse ning kõrvaldasid ühtlasi ühe tema näivatest vastuoludest. See on perioodilise süsteemi õigsuse parimaks kinnituseks.

§ 6. Radioaktiivsuse nähtused. Aastal 1896 avastati, et uraanil (U) ja tema ühenditel on haruldane omadus: nad saadavad välja nähtamatuid kiiri, mis toimivad pimedas fotoplaadisse, muudavad õhu elektrijuhiks, läbistavad õhukesi läbipaistmatuid kehi jne. Uraani ja tema ühendite seda omadust hakati nimetama radioaktiivsuseks (ladinakeelsest sõnast *radius* — kiir).

Seejuures oli tähelepanuväärne see, et uraanimaak oli suurema radioaktiivsusega kui puhas uraan. Sellest järeldati, et uraanimaagis sisaldub mingi uraanist palju radioaktiivsem element. Lähtudes sellest oletusest, õnnestus Curie'de abielupaaril eraldada ühest tonnist uraanimaagist ligikaudu 1 mg uue metalli kloriidi; selle uue metalli nimetasid nad raadiumiks. Eraldatud kogus osutus küllaldaseks, et määrata avastatud elemendi hämmastavaid omadusi. Tehti kindlaks, et raadium kiirgab pidevalt energiat. Ta on alati ümbruskonnast veidi soojem. 1 g raadiumi eraldab ühes tunnis 140 cal soojust. Raadiumikiired panevad paljusid aineid pimedas helendama, muudavad õhu heaks elektrijuhiks jne. Raadiumikiired põhjustavad kehal raskesti paranevaid haavandeid. Seepärast tuleb raadiumipreparaate hoida paksudes seatinast karpides, et kaitsta end



Joon. 63. Radioaktiivse kiirguse jagunemine elektriväljas (skeem).

nende ohtliku toime eest. Raadiumikiirte toimel kaotavad seemned idanemisvõime, hapnik muutub osooniks ning paljud liitained lagunevad.

Vastavatel uurimistel selgus, et raadiumikiired koosnevad mitmest komponendist. Kui asetada mingisugune raadiumiühend (näiteks raadiumbromiid $RaBr_2$) tugevasse elektrivälja, siis raadiumikiired lahutuvad kolme liiki kiirteks (joon. 63):

1) alfakiired (α-kiired), mis kujutavad endast positiivselt laetud heeliumiosakeste voogu, levivad väga suure kiirusega — ligikaudu 20 000 km/sek*; α-osake kujutab endast heeliumiaatomi tuuma. Seda osakest nimetatakse „heelioniks". Elektriväljas hälbivad α-osakesed negatiivse pooluse suunas.

2) beetakiired (β-kiired), mis kujutavad endast vabade elektronide voogu, levivad tohutu kiirusega — ligikaudu 200 000 km/sek. Elektriväljas hälbivad nad positiivse pooluse suunas**.

3) gammakiired (γ-kiired), mis oma olemuselt sarnanevad röntgenikiirtega, ei hälbi elektriväljas.

Raadium avaldab radioaktiivseid omadusi nii puhtal kujul kui ka mitmesugustes ühendites.

Keemiliselt on raadium perioodilise süsteemi II rühma metall. Ta on positiivselt kahevalentne. Raadium ühineb halogeenidega, moodustades seejuures soolasid, näiteks $RaCl_2$, $RaBr_2$ jt.

Raadium on looduses väga levinud element: teda sisaldub kõikides muldades ja mineraalides. Paljude allikate veed on radioaktiivsed (sellega seletub nende tervistav toime). Nimetatud ainete raadiumisisaldus on aga kaduvväike — 1 m^3 maakera koort näiteks sisaldab keskmiselt umbes $4 \cdot 10^{-6}$ g raadiumi. Kõige raadiumirikkam on uraanimaak, mis sisaldab 1 tonni kohta ligikaudu 0,2 g raadiumi.

Väikseim raadiumikogus, mida on veel võimalik avastada tema radioaktiivsuse põhjal, on üks sajamiljondik grammi (10^{-8} g).

Raadiumi ja tema ühendeid rakendatakse peamiselt teaduslikel uurimistel. Peale selle kasutatakse raadiumi ja tema ühendeid arstiteaduses (vähi, söötraia ja teiste haiguste ravimisel) ning pidevalt helendavate värvide valmistamisel.

Mullas olevad radioaktiivsed ained avaldavad taimedesse suurt, kuid seni veel puudulikult uuritud toimet. Kaaliumi suurt tähtsust taimedele seovad mõned teadlased tema radioaktiivsusega. On esinenud juhtumeid, kus mulla väetamine radioaktiivsete ainetega on avaldanud kasulikku toimet. Radioaktiivse

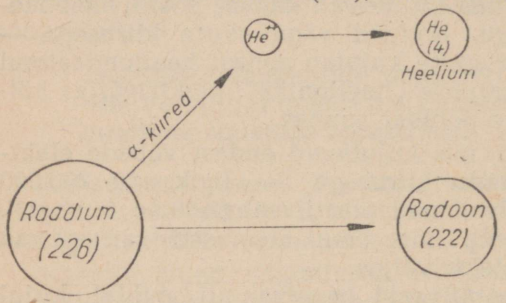
---

* Heeliumiaatomite keskmine liikumiskiirus temperatuuril 0° C on 1,3 km/sek. Kiirus, millega α-osakesed eralduvad radioaktiivsel lagunemisel (umbes 20 000 km/sek), vastaks heeliumi temperatuurile ligikaudu 66 000 000 000 °C.

** On kindlaks tehtud, et raadium ise kiirgab ainult α- ja γ-kiiri. Raadiumikiirtes avastatavad β-kiired on sekundaarse päritoluga (neid kiirgavad mõned raadiumi radioaktiivse lagunemise saadused; vt. lisa 1).

veega kastmine näiteks tõstab teravilja- ja heinasaaki (stimuleerib taimede kasvu). Need tulemused pole aga veel lõplikult kontrollitud.

§ 7. Radioaktiivne lagunemine. Nagu juba tähendatud, kiirgab raadium lagunemisel α-osakesi, mis on heeliumiaatomite tuumad (He^{++}). Raadium ise muundub seejuures uueks keemiliseks elemendiks — radooniks (Rn), mille aatomkaal on 222. Heeliumiaatomite tuumad liidavad endaga kaks elektroni ja muunduvad seejuures gaasiliseks heeliumiks: $He^{++}+2e = He$. See protsess on skemaatiliselt kujutatud joonisel 64 ning teda on võimalik väljendada järgmise võrrandiga (keemiliste sümbolite all on toodud elementide aatomite massid,



Joon. 64. Raadiumiaatomi lagunemise skeem.

s. t. nende aatomkaalud):

$$\underset{226}{Ra} = \underset{222}{Rn} + \underset{4}{He}.$$

Raadium, radoon ja heelium on keemilised elemendid. Seega kohtume siin esimest korda keemiliste elementide muundumisega.

Radioaktiivse lagunemise tulemusena tekkinud radoon on nagu raadiumgi radioaktiivne. Heites tuumast välja α-osakese, muundub radoon uueks, samuti radioaktiivseks aineks, mida nimetatakse raadiumiks A(RaA). Viimane muundub edasise kiirgamise tagajärjel järgnevaks radioaktiivseks aineks jne.

Selgub, et ka raadium ise on uraani radioaktiivse muundumise pika ahela vahepealseks lüliks. See muundumiste ahel on toodud raamatu lõpus olevas tabelis (lisa 1). Sellest tabelist nähtub, et uraani radioaktiivsete muundumiste lõppsaaduseks on seatina aatomkaaluga 206.

Radioaktiivsed ained, mis on omavahel ühendatud muundumiste ahelaga, moodustavad nn. radioaktiivseid perekondi. Peale uraani perekonna tuntakse veel tooriumi perekonda ja aktiinouraani perekonda (vt. lisa 1). Tooriumi perekonna viimaseks liikmeks on samuti seatina, kuid aatomkaaluga 208. Asjaolu, et uraani ja tooriumi radioaktiivsel lagunemisel tekivad kaks erineva aatomkaaluga seatina teisendit (isotoopi), on seletatav aatomi tuuma ehitusega, mida käsitleme edaspidi.

Teistest radioaktiivsetest elementidest mainime veel kaaliumi ja rubiidiumi, mis kiirgavad vähesel määral β-kiiri. Nõrgalt radioaktiivne on element samaarium (nr. 62).

Kunstlik radioaktiivsus avastati Joliot-Curie'de abielupaari poolt, kes said radioaktiivset fosforit, naatriumi, lämmastikku, mangaani, väävlit, vismutit ja teisi radioaktiivseid elemente, millest räägime pikemalt edaspidi.

Ühe või teise keemilise elemendi radioaktiivse lagunemise kiirust iseloomustab nn. poolestusperiood. Poolestusperioodiks nimetatakse ajavahemikku, mille vältel antud keemilise elemendi kogus kahaneb radioaktiivse lagunemise tagajärjel poole võrra. Poolestusperiood on igale radioaktiivsele elemendile iseloomustavaks suuruseks.

Keemilised elemendid erinevad üksteisest suurel määral radioaktiivse lagunemise kiiruse suhtes. Uraani poolestusperiood näiteks on 4 500 000 000 aastat, raadiumi poolestusperiood 1580 aastat, radooni poolestusperiood 3,85 ööpäeva, RaC′ poolestusperiood aga ainult 0,000001 sekundit. Radioaktiivse muundumise lõppsaadused on püsivad ained.

Teades uraani radioaktiivsete muundumiste kiirust, on võimalik uraanimaakide keemilise koostise põhjal määrata nende vanust. Sel viisil on radioaktiivsete nähtuste varal kindlaks tehtud, et kivisöeajastu oli umbes 300 000 000 aastat tagasi.

Kõik radioaktiivsuse nähtused kinnitavad materialistliku dialektika põhiseadust mateeria igavesest liikumisest ja muutumisest: keemilised elemendid ei ole absoluutselt muutumatud. Me näeme, et keemilised elemendid teevad läbi sügavaid muutusi, mille tulemusena tekivad uued elemendid. Need protsessid erinevad aga tavalistest keemilistest reaktsioonidest. Keemiliste protsesside käigus elementide aatomid põhiliselt ei muutu, sest ainete vahel toimuvad keemilised reaktsioonid kulgevad välistes elektronkihtides, kusjuures aatomite tuumad jäävad muutumatuks. Radioaktiivne protsess aga seisab aatomi tuuma lagunemises. Edasi, keemiliste reaktsioonide kiirus sõltub temperatuurist, katalüsaatorite juuresolekust jne. ning iga keemiline protsess on suuremal või väiksemal määral pöörduv. Radioaktiivse protsessi kulgemisele aga ei avalda mingit märgatavat mõju temperatuur ega rõhk ja seda protsessi peetakse käesoleva ajani pöördumatuks.

§ 8. Aatomi tuum. Esimesel tutvumisel aatomi struktuuriga (VIII ptk., § 2) käsitlesime aatomi tuuma leppeliselt tervikliku, jagamatu osakesena, kuid radioaktiivsuse nähtus, mille olemus seisab aatomi tuuma lagunemises, viitab tuuma keerukusele ja ka sellele, et tal on kindel struktuur.

Vastavalt nõukogude teadlaste D. D. Ivanenko ja J. N. Gaponi teooriale (1932. a.) koosneb aatomi tuum põhiliselt kaht liiki osakestest — prootonitest ja neutronitest. Prooton on vesinikuaatomi tuum. Prootoni mass võrdub ühe ühikuga ja tema laeng on +1. Neutron seevastu on elektriliselt neutraalne. Neutroni mass

on suuruselt väga lähedane prootoni massile ja see loetakse samuti võrdseks ühikuga.

Erinevate keemiliste elementide aatomite tuumad tekivad erineva arvu prootonite ja neutronite ühinemisel. Kroomiaatomi tuuma koostisse näiteks kuulub 24 prootonit ja 28 neutronit. Nimetatud osakesi on seega tuumas $24 + 28 = 52$. Et iga osakese (s. t. prootoni ja neutroni) mass võrdub ühe ühikuga, siis on kroomiaatomi mass 52 h. ü. Aatomi mass on praktiliselt koondunud tuuma. Seega peab kroomi aatomkaal olema lähedane suurusele 52 h. ü., mis vastab ka tegelikkusele.

Neutroni laeng on null. Järelikult ei avalda neutronid mingit mõju tuuma laengu suurusele. 24 prootonit annavad kroomiaatomi tuumale laengu $+1 \cdot 24 = +24$. Sellele suurusele vastab ka kroomi järjekorranumber. Kroomiaatomis on 24 elektroni.

Seega:

1) keemilise elemendi aatomi tuuma laengu määrab tuuma koostisse kuuluvate prootonite arv;

2) keemilise elemendi järjekorranumber Z võrdub arvuliselt aatomi tuuma positiivse laenguga ning näitab prootonite arvu tuumas ja antud elemendi aatomi koostisse kuuluvate elektronide üldarvu;

3) keemilise elemendi täisarvuline aatomkaal näitab aatomi tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite üldarvu;

4) keemilise elemendi aatomkaalu ja järjekorranumbri vahe (A—Z) näitab aatomi koostisse kuuluvate neutronite arvu.

Edaspidi vajame keemilise elemendi nn. struktuurset sümbolit:

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{R}, $$

kus R — üks või teine keemiline element, *A* — tema aatomkaal ja *Z* — järjekorranumber. Arseeni struktuurne sümbol näiteks on ${}^{75}_{33}\mathrm{As}$. See sümbol näitab, et: 1) arseeni aatomkaal (*A*) on 75 h. ü.; 2) arseeniaatomi tuuma mass on samuti 75 h. ü.; 3) arseeniaatomi tuum sisaldab kokku 75 prootonit ja neutronit; 4) arseeni järjekorranumber (*Z*) on 33; 5) arseeniaatomi tuuma laeng on +33; 6) arseeniaatomi tuum sisaldab 33 prootonit; 7) arseeniaatomi tuumas olevate neutronite arv $(A—Z) = 75 — 33 = 42$; 8) arseeniaatom sisaldab 33 elektroni. Kasutades Mendelejevi tabelit, saab neid elektrone jaotada kihtide järgi (arseenil kui IV perioodi elemendil on aatomis neli elektronkihti):

As: +33 | 2)8)18)5).

§ 9. Isotoobid ja isobaarid. Uraani radioaktiivse muundumise lõppsaaduseks on, nagu eespool tähendatud, seatina. Selle seatina aatomkaalu määramisel märgati tähelepanuväärset fakti: ta oli 206, s. t. oli tavaliste keemiliste meetoditega määratavale seatina aatomkaalule (207,2) lähedane, kuid mitte sellega võrdne.

Ka tooriumi radioaktiivsel lagunemisel tekib seatina. Selle seatina aatomkaal on 208. Järelikult tekivad uraani ja tooriumi lagunemisel seatina teisendid, mis erinevad teineteisest aatomkaalu suuruse poolest, keemiliste omaduste poolest aga on teineteisele väga lähedased. Ühe ja sama keemilise elemendi teisendeid, mis keemiliste omaduste poolest on üksteisele väga lähedased, kuid milledel on erinev aatomkaal, nimetatakse isotoopideks (kreeka sõnadest *isos* — sama ja *topos* — koht), sest nad asetsevad perioodilises süsteemis ühel ja samal kohal.

Aatomi tuuma struktuuri vaatekohast seletub seatina isotoopsus järgmiselt. Seatina järjekorranumber $Z = 82$. Seatina-aatomi tuum sisaldab 82 prootonit. Nimetatud arvu prootonitega võib olla ühinenud erinev arv neutroneid. Ühel juhul on käsitletava elemendi aatomi tuuma koostises 124 neutronit, teisel juhul aga 126. Seatina-aatomi mass on esimesel juhul $82 + 124 = 206$, teisel juhul aga $82 + 126 = 208$. Nende seatina isotoopide struktuursed sümbolid on $^{206}_{82}Pb$ ja $^{208}_{82}Pb$. Järelikult on seatina isotoopidel erinevad massid, kuid ühesugused tuumalaengud.

Toodud näitest selgub, et isotoopsus on tingitud sellest, et aatomi tuuma koostisse võib ühe ja sama prootonite arvu puhul kuuluda erisugune arv neutroneid, mis tingibki isotoopide erinevat aatomkaalu ühesuguse tuumalaengu juures.

Et isotoopide aatomite tuumadel on ühesugune laeng, siis on neil aatomitel ka võrdne arv elektrone, mis moodustavad sama arvu elektronkihte ühesuguse arvu valentselektronidega välises elektronkihis. Seatina mõlemate isotoopide aatomitel näiteks on ühesugune elektronkihtide struktuur (seatina kuulub IV rühma ja VI perioodi):

Pb: +82 | 2)8)18)32)18)4).

Sellega seletub ka, miks isotoobid on keemiliste omaduste poolest üksteisele väga lähedased.

Antud elemendi isotoopide keemiliste omaduste lähedus ongi põhjuseks, miks tavaliste keemiliste meetodite abil ei saada üksikuid isotoope, vaid nende segu. Keemilisi elemente, mis kujutavad endast isotoopide segu, nimetatakse plejaadideks. Plejaadidel on püsiv koostis. See võimaldab plejaadi vaadelda keemia seisukohast kui praktiliselt homogeenset keemilist elementi.

Tavaliste keemiliste meetoditega määratud aatomkaalud kujutavad endast antud plejaadi moodustavate isotoopide keskmisi aatomkaale. Seatina plejaadis näiteks tuleb iga 12 aatomi Pb kohta, mille aatomkaal on 208, veel 8 aatomit Pb aatomkaaluga 206. Seega on nimetatud koostisega plejaadi osakese keskmine mass $(208 \cdot 12 + 206 \cdot 8) : 20 = 207{,}2$ h. ü. See ongi keemiliste meetoditega määratud ja keemias kasutatav seatina aatomkaal.

Isotoopsus on keemiliste elementide hulgas väga levinud. Nii tuntakse kolme vesiniku isotoopi, millede struktuursed sümbolid on: $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$ ja $^{3}_{1}H$. Hapniku plejaad koosneb samuti kolmest isotoobist: $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ ja $^{18}_{8}O$; tsingi plejaad sisaldab viis erinevat isotoopi, tina plejaad üksteist, elavhõbeda plejaad kaheksa jne.

Fluori, naatriumi, arseeni ja mõningaid teisi keemilisi elemente pole veel õnnestunud isotoopideks lahutada.

Käesoleval ajal tuntakse ligi 800 isotoopi, kaasa arvatud radioaktiivsed elemendid. Mitteradioaktiivsete (püsivate) isotoopide arv on ligikaudu 250.

Tuleb tähendada, et keemiliste elementide isotoopide olemasolu ennustas aastal 1866, seega kaugelt enne välismaa teadlasi, geniaalne vene keemik A. M. Butlerov. Samal ajal seletas Butlerov õigesti ka paljude keemiliste elementide murdarvulisi aatomkaalusid.

Erinevate keemiliste elementide mõnede isotoopide aatomkaalud võivad omavahel ühtida. Kroomi ühe isotoobi aatomkaal näiteks on 54. Samasugune aatomkaal on ka raua ühel isotoobil. Keemilisi elemente, milledel on ühesugune aatomkaal, kuid erinevad keemilised omadused, nimetatakse i s o b a a r i d e k s (kreeka sõnadest *isos* — sama ja *baros* — raskus, kaal).

Toome mõnede isobaaride struktuursed sümbolid:

$^{65}_{29}Cu$ ja $^{65}_{30}Zn$; $^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{19}K$ ja $^{40}_{20}Ca$; $^{54}_{24}Cr$ ja $^{54}_{26}Fe$; $^{123}_{51}Sb$ ja $^{123}_{52}Te$.

Isobaaride aatomite tuumad sisaldavad erineva arvu prootoneid, mistõttu isobaaridel on erinev tuumalaeng ja elektronide arv aatomis. Isobaarid erinevad omavahel keemiliste omaduste poolest — nad on erinevad keemilised elemendid.

Isotoopide ja isobaaride kohta öeldut illustreerime kahe elemendi — antimoni (Sb) ja telluuri (Te) — kõrvutamisega:

Struktuursed sümbolid	$^{121}_{51}Sb$	$^{123}_{51}Sb$	$^{123}_{52}Te$	$^{128}_{52}Te$
	Isotoobid		Isotoobid	
Prootonite arv	51	51	52	52
Aatomituuma laeng	+51	+51	+52	+52
Neutronite arv	70	72	71	76
Osakeste üldarv tuumas	121	123	123	128
Elemendi aatomkaal	121	123	123	128
	Isobaarid			

Seega:

Isotoopideks nimetatakse ühe ja sama keemilise elemendi teisendeid, milledel on üksteisest erinev aatomkaal, kuid sama tuumalaeng, elektronide arv aatomis ja elektronkihtide struktuur.

Isobaarideks nimetatakse erinevate keemiliste elementide teisendeid, milledel on üksteisest erinev tuumalaeng, elektronide arv aatomis ja elektronkihtide struktuur, kuid sama aatomkaal.

§ 10. Raske vesi. Vesiniku isotoop aatomkaaluga 2 avastati aastal 1932. Omadustelt erineb ta märgatavalt vesiniku kergest isotoobist, mille aatomkaal on 1. Vesiniku rasket isotoopi nime-

tatakse deuteeriumiks ning tähistatakse keemilise sümboliga D. Deuteeriumi ühend hapnikuga D_2O meenutab väliselt tavalist vett, kuid erineb viimasest suurema erikaalu poolest. Seoses sellega nimetatakse ühendit D_2O „raskeks veeks".

Esmakordselt eraldati raske vesi tavalisest veest aastal 1933. Omadustelt erineb ta tavalisest veest.

Omadused	Raske vesi D_2O	Tavaline vesi H_2O
Erikaal temperatuuril 20° C	1,1056	0,9982
Suurima tiheduse temperatuur (° C)	11,6	4
Külmumistemperatuur (° C)	3,82	0
Keemistemperatuur (° C)	101,42	100
Soolade lahustuvus vees (soola kogus grammides, mis küllastab 100 g vett temperatuuril 25° C):		
naatriumkloriid NaCl	30,5	39,5
baariumkloriid $BaCl_2$	28,9	35,7

Seega külmub ja keeb raske vesi kõrgemal temperatuuril kui tavaline vesi, on viimasest halvem lahusti jne. Raske vesi avaldab pidurdavat toimet organismide elutegevusele ning vähendab fermentide aktiivsust. Raske vesi on käesoleval ajal rohkearvuliste füüsika-, keemia- ja bioloogia-alaste uurimiste objektiks.

Tavalises vees sisaldub ligikaudu 0,003% rasket vett (kolmest tonnist tavalisest veest on võimalik saada ligi 100 ml rasket vett).

On selgunud, et tavaline vesi laguneb elektrolüüsil kiiremini kui raske vesi, missugust asjaolu kasutataksegi raske vee eraldamiseks tavalisest veest.

Vesiniku kolmandat isotoopi, mille aatomkaal on 3, nimetatakse triitiumiks ning tähistatakse keemilise sümboliga T. Triitiumi ühendit hapnikuga T_2O nimetatakse „üliraskeks veeks" ehk triitiumoksüüdiks.

§ 11. Elementaarosakesed. Eespool mainisime kahte aatomituuma koostisse kuuluvat elementaarosakest — prootonit ja neutronit. Tuttav on meile ka aatomi struktuuri kuuluv kolmas osake — elektron. Peale nende on käesoleval ajal kindlaks tehtud veel teiste elementaarosakeste — positroni, mesoni ja neutriino — olemasolu.

1. Positron on positiivse laenguga osake, mille mass võrdub elektroni massiga.

2. Meson on „poolraske" osake, mille mass võrdub ligikaudu ühe kümnendikuga vesinikuaatomi massist. Mesonitel võib olla nii positiivne kui ka negatiivne laeng, mis arvuliselt võrdub elektroni laenguga. Niisuguse osakese eluiga on väga lühike — miljondike sekundite piires.

3. Neutriino on elektriliselt neutraalne osake, mille mass on väga väike (elektroni massist palju kordi väiksem).

Järgnevas tabelis on toodud tuumafüüsikas ja -keemias tähtsust omavad osakesed.

Osakese nimetus	Osakese tähis	Osakese laeng	Mass (h. ü.)
Prooton	${}_1^1n$ või ${}_1^1H$	+1	1,0076
Neutron	${}_0^1n$	0	1,0089
Elektron	e^- või β^-	—1	0,00055
Positron	e^+ või β^+	+1	0,00055
α-osake (heeliumiaatomi tuum)	α või ${}_2^4He$	+2	4,0028
Deutron (deuteeriumiaatomi tuum) . . .	${}_1^2D$ või ${}_1^2H$	+1	2,0142
Meson	m	—	—
Neutriino	ν või γ_i	0	Neutriino mass pole täpselt kindlaks tehtud

§ 12. Tuumareaktsioonid. Keskajal peeti keemias võimalikuks muundada ühte keemilist elementi teiseks. Seda perioodi tuntakse keemia ajaloos alkeemia perioodi nime all. Alkeemikud nägid sajandite jooksul palju vaeva ja kulutasid suuri varandusi ühtede keemiliste elementide teisteks muundamise viiside otsingutel, püüdes eeskätt muundada vähem väärtuslikke aineid kullaks. Nad tegid palju katseid ja proovisid mitmesuguseid aineid, kuid kõik oli asjata. Alkeemikute tagajärjetu töö on seletatav sellega, et nad kogusid ainult faktilist materjali, taotlemata saadud andmete teaduslik-teoreetilist läbitöötamist ja üldistamist. Kaasaja teadus annab ühtede keemiliste elementide teisteks muundamise küsimusele täiesti kindla vastuse: tavaliste keemiliste meetodite abil on võimatu keemilisi elemente üksteiseks muundada, sest tavalised keemilised protsessid puudutavad ainult aatomi väliseid elektronkihte. Et muundada ühte keemilist elementi teiseks, tuleb muuta aatomi tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite arvu. See teaduslik fakt pani aluse uuele teadusharule — tuumafüüsikale ja -keemiale.

Üks esimesi tuumareaktsioone teostati aastal 1932 Leipunski ja tema kaastöötajate poolt Harkovis. Liitiumisse (${}_3^7Li$) toimiti kiiresti lendavate prootonite (${}_1^1n$) vooga. Prootoni sattumisel liitiumiaatomi tuuma läheb viimane, nagu öeldakse, „ergastatud" olekusse. Nimetatud elemendi esialgne tuum sisaldab kolm prootonit ja neli neutronit. Pärast täiendava prootoni neelamist on tuumas neli prootonit ja neli neutronit. Selline tuum on ebapüsiv ning laguneb silmapilkselt kaheks püsivaks heeliumiaatomi tuumaks. Seda tuumareaktsiooni võib avaldada järgmise võrrandi kaudu:

$$ {}_3^7Li + {}_1^1n \rightarrow {}_2^4He + {}_2^4He. \qquad (1) $$

Sel teel teostati ühe keemilise elemendi (liitiumi) kunstlik muundamine teiseks elemendiks (heeliumiks).

Kiiresti lendavate prootonite või deutronitega kiiritamise

(„pommitamise") abil on käesoleval ajal teostatud enamiku keemiliste elementide üksteiseks muundamisi. Näitena toome berülliumi muundamise booriks metallilise berülliumi plaadikese „pommitamisel" deutronitega:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}n. \qquad (2)$$

Seejuures tekivad koos booriga ka neutronid ${}^{1}_{0}n$, mida kasutatakse teisteks tuumareaktsioonideks. Neutronite kui elektriliselt neutraalsete osakeste kasutamine on kõige efektiivsem (prootonid ja deutronid reageerivad aatomituumaga raskemini, sest nad kannavad nagu tuumadki positiivset laengut).

§ 13. Kunstlik radioaktiivsus. F. Joliot ja I. Curie avastasid aastal 1934, et alumiiniumi kiiritamisel α-osakestega (${}^{4}_{2}\mathrm{He}$) tekib radioaktiivne fosfor (ehk radiofosfor) järgmise võrrandi kohaselt:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} + {}^{1}_{0}n.$$

(Radioaktiivseid isotoope on tavaks tähistada tähekesega.)

Radioaktiivse fosfori aatomituum sisaldab positiivse laengu liiga, millest ta vabaneb ühe prootoni neutroniks muutmisega positroni ja neutriino väljapaiskamise teel:

$$^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + \beta^{+} + \nu.$$

Tuuma positiivne laeng väheneb ühe ühiku võrra ning radioaktiivne fosfor muundub räniks:

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} \rightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^{+} + \nu.$$

Sel viisil avastati kunstliku radioaktiivsuse nähtus.

Hiljem avastati terve rida kunstliku radioaktiivsuse juhtumeid. On saadud peaaegu kõikide püsivate keemiliste elementide radioaktiivseid isotoope; praegu tuntakse ligi 400 niisugust isotoopi. Toome näitena veel lämmastiku radioaktiivse isotoobi saamise. Radiolämmastikku on võimalik saada fluori „pommitamisel" neutronitega. Seejuures tekivad lämmastiku raske isotoop ja heelium:

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{16}_{7}\mathrm{N}^{*} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Tekkinud raske lämmastiku tuum sisaldab neutronite liiga: 7 prootoni kohta 9 neutronit. Järgneval beetalagunemisel (β-lagunemisel) paiskab raske lämmastiku aatomi tuuma üks „liigseid" neutroneid välja elektroni ja neutriino ning muundub seejuures prootoniks:

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + \beta^{-} + \nu.$$

Selle tagajärjel suureneb radiolämmastiku-aatomi tuumas olevate prootonite arv ühe võrra (7 prootoni asemel on nüüd 8). Ühes aatomituuma laengu muutumisega muutub ka elemendi järjekorranumber. Radiolämmastik muundub seega spontaansel lagunemisel hapnikuks:

$$^{16}_{7}N^{*} \rightarrow {}^{16}_{8}O + \beta^{-} + \nu.$$

Järgnevas tabelis on toodud mõned kunstlikult saadud radioaktiivsed isotoobid.

Mõned praktikas kasutatavad kunstlikud radioaktiivsed isotoobid

Element	Isotoobi sümbol	Poolestusperiood
Vesinik (triitium)	$^{3}_{1}H$ ehk $^{3}_{1}T$	12,46 aastat
Süsinik	$^{14}_{6}C$	6000 aastat
Naatrium	$^{24}_{11}Na$	14,8 tundi
Fosfor	$^{32}_{15}P$	14,3 ööpäeva
Väävel	$^{35}_{16}S$	87,1 ööpäeva
Kaalium	$^{42}_{19}K$	12,4 tundi
Kaltsium	$^{45}_{20}Ca$	152 ööpäeva
Raud	$^{59}_{26}Fe$	45,5 ööpäeva
Vask	$^{64}_{29}Cu$	12,88 tundi
Tsink	$^{65}_{30}Zn$	250 ööpäeva
Hõbe	$^{110}_{47}Ag$	270 ööpäeva
Baarium	$^{140}_{56}Ba$	12,8 ööpäeva
Kuld	$^{198}_{79}Au$	2,7 ööpäeva

Radioaktiivseid isotoope kasutades on võimalik tungida sügavamale keemiliste reaktsioonide olemusse. Tuntud nõukogude keemik V. I. Spitsõn kasutas (1917. a.) esimesena mõningaid looduslikke radioaktiivseid keemilisi elemente tooriumi lahustuvuse tundmaõppimiseks. Seoses sellega, et radioaktiivseid elemente on võimalik avastada nende kiirguse põhjal (näiteks nende toime põhjal fotoplaadisse), avaneb võimalus jälgida üksikute aatomite „käitumist" mitmesugustes protsessides. Niisugune meetod osutus väga kasulikuks paljude keemiliste, füsioloogiliste ja teiste protsesside uurimisel. See on märgitud aatomite meetod ehk isotoopsete indikaatorite meetod.

Kasutades radioaktiivset lämmastikku, avastati eespool nimetatud meetodi abil, et oder on kasvamise protsessis võimeline

omastama väikestes kogustes vaba lämmastikku (seni arvati, et teraviljad pole suutelised vahetult kasutama õhus olevat lämmastikku). Naatriumi radioaktiivse isotoobi $^{24}_{11}Na$ abil tehti kindlaks, et organism omastab seda naatriumi-iooni seedetrakti sattunud keedusoolast mõnede minutite kestel; kaaliumi-iooni omastab organism ligikaudu kaks korda aeglasemalt. Radioaktiivset naatriumi $^{24}_{11}Na$ kasutatakse nagu looduslikke radioaktiivseid aineidki vähi ravimiseks.

Käesoleval ajal kasutatakse teaduslikel uurimistel „märgitud" aatomitena ka mõnede mitteradioaktiivsete isotoopide ($^{2}_{1}D$, $^{13}_{6}C$, $^{15}_{17}N$, $^{18}_{8}O$ jt.) aatomeid.

Püsivate keemiliste elementide kunstlikult saadud radioaktiivseid isotoope iseloomustab väga väike poolestusperiood, mis avaldub tavaliselt tundides, minutites või sekundites (vt. eespool toodud näiteid). See ongi põhjuseks, miks looduslikud elemendidplejaadid (isotoopide segud) ei sisalda radioaktiivseid isotoope (olles ühel või teisel teel tekkinud, lagunevad need kiiresti).

Kunstliku radioaktiivsuse nähtus on aluseks uute keemiliste elementide saamisel järjekorranumbriga üle 92. Need on nn. „transuraanid"; niisuguste keemiliste elementide hulka kuuluvad neptuunium (Np), plutoonium (Pu), ameriitsium (Am), küürium (Cm), berkelium (Bk), kalifornium (Cf) jne.

Uraani $^{238}_{92}U$ kiiritamisel neutronitega näiteks neelab uraaniaatom ühe neutroni ning muundub isotoobiks $^{239}_{92}U$:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U.$$

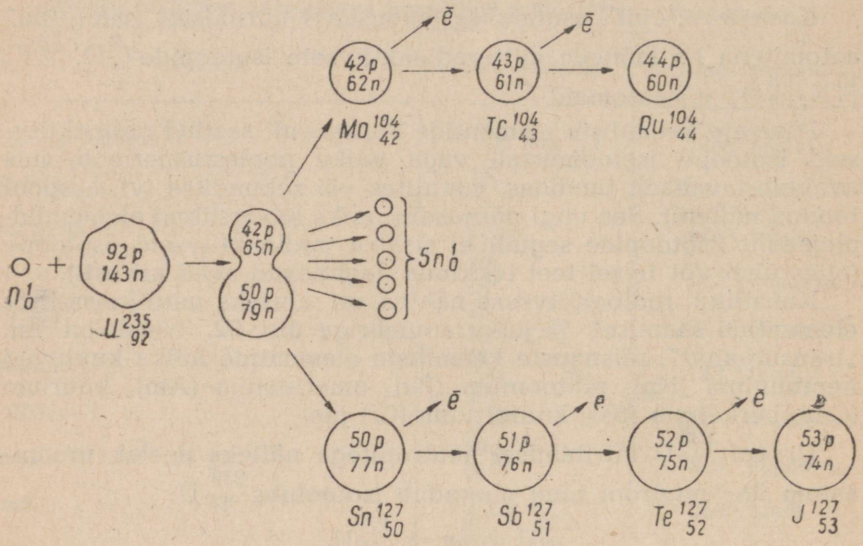
See uraani isotoop on ebapüsiv (s. t. radioaktiivne); beetalagunemisel muundub ta neptuuniumiks, mis omakorda analoogilisel viisil muundub plutooniumiks jne.:

$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu.$$

§ 14. Tuumade jagunemine. Eelmises paragrahvis käsitlesime niisuguseid tuumareaktsioone, mille puhul tuumas olevate prootonite ja neutronite arv muutus mõne ühiku võrra. Hoopis teisiti kulgevad reaktsioonid, mille puhul aatomituum lõhustub (jaguneb) kaheks peaaegu võrdse massiga „killuks". Nii näiteks on kindlaks tehtud, et uraani isotoobi $^{235}_{92}U$ tuumad jagunevad neutronitega „pommitamisel"*. Tekkinud „killud" kujutavad endast uute

* Uraani mõlemate põhiisotoopide $^{238}_{92}U$ (ehk U 238) ja $^{235}_{92}U$ (ehk U 235) suhtumine neutronitesse on täiesti erinev. Esimene nendest isotoopidest ($^{238}_{92}U$) peamiselt neelab neutroneid, muundudes seejuures isotoobiks $^{239}_{92}U$ järgmise võrrandi kohaselt: $^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n = {}^{239}_{92}U$; uraani teise isotoobi ($^{235}_{92}U$) tuumad seevastu lõhustuvad neutronite toimel „kildudeks".

keemiliste elementide aatomituumi. Nii lõhustub uraani aatomituum näiteks krüptooni ja baariumi aatomituumadeks (kuid on võimalik ka elementide Mo ja Sn või La ja Ba või Xe ja Sr jt. aatomituumade tekkimine). Et niisugustel tuumakildudel on neutroneid rohkem kui vastavate keemiliste elementide püsivatel isotoopidel, siis laguneb iga selline juba iseenesest ebapüsiv kild edasi, tehes läbi rea üksteisele järgnevaid muundumisi ja andes lõpptulemusena püsiva keemilise elemendi.



Joon. 65. Uraani 235 aatomituuma lõhustumisprotsessi skeem; *p* — prooton, *n* — neutron.

Uraani isotoobi aatomituumade jagunemisel tekkinud radioaktiivsed „killud" paiskavad püsivateks elementideks muundumisel välja mitmesuguseid elementaarosakesi, nende hulgas ka neutroneid. Need neutronid lõhustavad uusi uraanituumi, mille tagajärjel vabanevad jälle neutronid, jne. Sellist isearenevat tuumareaktsiooni nimetatakse „ahelreaktsiooniks" ning see haarab väga kiiresti kogu uraani massi. Joonisel 65 on skemaatiliselt kujutatud neutronite arvu kiire (laviinitaoline) suurenemine. Et niisugune neutronite laviin võib praktiliselt tekkida silmapilkselt (10^{-6} sekundi jooksul), siis kulgeb uraani aatomituumade lõhustumine plahvatuslikult.

Uraani 235 aatomituumade lõhustumisel vabaneb tohutu suur hulk energiat: 1 g uraani muundumisel näiteks vabaneb ligikaudu 20 000 000 kcal soojust, mis vastab 20 t lõhkeaine energiale. Sellel põhinebki uraani 235 kasutamine nn. aatomipommide (ehk õigemini tuumapommide) valmistamisel.

Selleks, et neutronid kutsuksid esile laviinitaoliselt kasvava jagunemisprotsessi ega väljuks uraani 235 tükist, peab võetud uraanikoguse mass olema suurem teatavast nn. kriitilisest massist. Kriitilisest väiksema massi puhul aatomipomm ei plahvata. Kui kahte uraanitükki, millest kummagi mass võrdub poolega kriitilisest massist, hoitakse teineteisest lahus, siis nad ei plahvata; kui need tükid aga kokku viia, siis põhjustab juba esimene uraanis eneses tekkinud või väljastpoolt (näiteks kosmilistest kiirtest) pärit olev neutron silmapilkselt võimsa plahvatuse.

Mitte ainult uraanituumade lõhustumisel, vaid ka rea teiste tuumareaktsioonide toimumisel vabaneb tohutu hulk energiat. Eespool nimetatud liitiumi heeliumiks muundumise reaktsioonil vabaneb 1 g-aatomi (s. t. 7 g) liitiumi kõigi aatomite reageerimisel 400 000 000 kcal soojust. Seega vabaneb siin niisama palju energiat kui ligi 50 t kivisöe põlemisel. Tuumaprotsessist

$$4(^{1}_{1}H) \rightarrow {}^{4}_{2}He + 6{,}5 \cdot 10^{8} \text{ kcal}$$

osa võtva 1 g vesiniku muundumisel vabaneb niisama palju energiat kui 20 t kivisöe põlemisel.

Me näeme, et tuumaprotsesse saab kasutada energiaallikatena, mis võimsuse poolest paljukordselt ületavad kõiki teisi teadaolevaid energiaallikaid.

Nõukogude Liidu seisukoha järgi tuleb aatomienergiat kasutada ainult kogu inimühiskonna hüvanguks.

XIV peatükk

VÄÄVEL JA TEMA ÜHENDID

§ 1. Väävli levik looduses. Väävel on looduses laialdaselt levinud ning teda leidub sageli mitmesuguste ühenditena. NSV Liidus leidub rikkalikke vaba väävli lademeid. Eriti tähtsad on väävli ühendid metallidega, näiteks: FeS_2 — püriit, ZnS — tsinkläik, Cu_2S — vaskläik, PbS — seatinaläik, Ag_2S — hõbeläik jne. Veel sagedamini esineb väävel mitmesugustes mineraalides, näiteks: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — kips, $CaSO_4$ — anhüdriit (veevaba kaltsiumsulfaat), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — mirabüliit (glaubri sool), $BaSO_4$ — raskepagu, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — mõrusool jt. Edasi kuulub väävel kivisöe ja valkude koostisse (järelikult sisaldub teda ka taimsetes ja loomsetes organismides); vähesel määral leidub väävlit naftas, merevees jne.

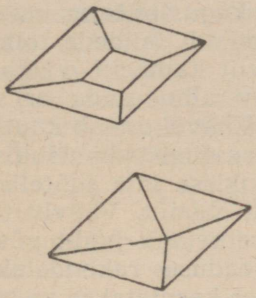
§ 2. Väävli saamine. Varem tarvitati peamiselt vulkaanilise päritoluga väävlit. Käesoleval ajal on väga levinud väävli saamine vääveldioksüüdist (SO_2), mis tekib kõrvalainena metallide tootmisel sulfiidsetest maakidest ja leidub kivisöe töötlemisel eralduvates gaasides. Tähtsaks väävli saamise allikaks on sulfiidsete maakide rikastamisel tekkivad jäätmed. Laialdaselt kasutatakse ka vaba väävli lademeid.

Puhastamiseks destilleeritakse väävlit retortides. Seejuures tekkiv väävliaur juhitakse kivist kambritesse. Esimesed külma ruumi sattuvad aurukogused sadestuvad peene kollase pulbrina (väävelõis). Kambri seinte soojenemisel muutub väävel vedelaks. Sulanud väävel lastakse vormidesse, kus ta hangub ümmarguste pulkadena (kangväävel).

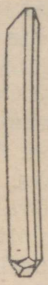
§ 3. Väävli allotroopia. Väävel esineb mitmes allotroopses teisendis. Kõige levinum on *oktaeedriline* (ehk rombiline) väävel (joon. 66). Oktaeedriline väävel esineb kollase värvusega kristallidena; tema erikaal on 2,05 ja sulamistemperatuur 113° C ning ta lahustub hästi väävelsüsinikus CS_2. Sulanud väävli hangumisel tekivad teistsuguse kujuga kristallid, mis moodustavad *prismaatilise* (ehk monokliinse) väävli (joon. 67). Prismaa-

tiline väävel muutub harilikul temperatuuril aegamööda oktaeedriliseks. Prismaatilise väävli sulamistemperatuur on 119° C ja erikaal 1,96. Ta lahustub samuti väävelsüsinikus.

Keeva väävli valamisel külma vette tekib plastiline (amorfne) väävel, mis moodustab poolläbipaistva, pehme, elastse, pruuni värvusega massi (joon. 68). Plastiline väävel on väävelsüsinikus täiesti lahustumatu. Õhu käes seistes muutub ta aegamööda oktaeedriliseks väävliks.



Joon. 66. Oktaeedriline (rombiline) väävel.



Joon. 67. Prismaatiline (monokliinne) väävel.



Joon. 68. Plastiline väävel.

Tuntakse veel teisi väävli allotroopseid teisendeid. Kõige püsivam on oktaeedriline väävel, milleks muutuvad tavalisel temperatuuril kõik teised väävli allotroopsed teisendid. Seetõttu esineb looduslik väävel ainult oktaeedrilises teisendis.

§ 4. Väävli füüsikalised ja keemilised omadused. Väävli sulatamisel pannakse tähele huvitavat nähtust: temperatuuril 113° C on väävel liikuv kollane vedelik; edasisel soojendamisel ta pakseneb ja muutub värvuselt punakaspruuniks; temperatuuril ligikaudu 250° C on väävel muutunud niivõrd sitkeks, et ta peaaegu ei voola enam kummulipööratud klaasist välja; edasisel temperatuuri tõstmisel muutub ta jälle järjest vedelamaks ning hakkab lõpuks temperatuuril 444,5° C keema, moodustades oranžkollaseid aurusid. Jahtumisel korduvad need nähtused vastupidises järjekorras.

Väävel on vees lahustumatu, kuid lahustub suuremal või väiksemal määral bensoolis, toluoolis, bensiinis, petrooleumis, piirituses, eetris ja kloroformis, eriti hästi aga väävelsüsinikus.

Temperatuuri tõusmisel muutub väävli molekuli koostis: madalal temperatuuril on väävli molekuli koostis avaldatav valemiga

S_8, temperatuuril 500° C valemiga S_6 ja temperatuuril 1000° C valemiga S_2. Väävliauru soojendamisel temperatuurini 1700° C ja üle selle dissotsieeruvad (lõhustuvad) väävli molekulid üksikuteks aatomiteks.

Keemiliste omaduste poolest on väävel tüüpiline metalloid. Tema aatomi välises elektronkihis on kuus elektroni, mistõttu ta võib moodustada negatiivselt kahevalentseid ning positiivselt nelja- ja kuuevalentseid ioone (s. t. ioone S^{-2}, S^{+4} ja S^{+6}). Väävel reageerib energiliselt paljude metallide ja metalloididega; ta ühineb raua, tsingi, vesiniku, hapniku, fosfori, kloori jt. elementidega.

§ 5. Väävli kasutamine. Väävlit tarvitatakse väga laialdaselt lihtainena. Väävelõit kasutatakse suurtes kogustes taimekaitsevahendina, eriti viinamarjade ja puuvilla puhul (taimede tolmutamine väävliga). Samuti kasutatakse väävlit kautšuki vulkaniseerimisel. Looduslik kautšuk on kleepuv aine, mida ei saa otseselt tehnilisteks otstarveteks kasutada. Väävel annab kautšukile rea väärtuslikke omadusi. Väävli sisseviimist kautšukisse nimetatakse vulkaniseerimiseks. Kui kautšukisse viia suhteliselt palju väävlit, siis saadakse kõvakummi ehk eboniit. Väävlit tarvitatakse suurtes kogustes tuletikkude, musta (ehk jahi-) püssirohu, ilutulestiku jm. valmistamisel. Arstiteaduses rakendatakse teda nahahaiguste ravimisel. Keemiatööstuses kasutatakse väävlit väävelsüsiniku, väävelhappe, ultramariini (sinine värvaine), tina(IV)sulfiidi SnS_2 (kulla värvusega värvaine — „kassikuld") jt. ainete tootmisel.

§ 6. Väävelvesinik ja sulfiidid. Kõrgel temperatuuril ühineb väävel vahetult vesinikuga, moodustades gaasilise väävelvesiniku H_2S. Tavaliselt saadakse väävelvesinikku hapete toimel sulfiididesse (peamiselt raudsulfiidisse FeS):

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow.$$

Laboratooriumides kasutatakse väävelvesiniku saamiseks tavaliselt laboratoorset gaasigeneraatorit (vt. joon. 15).

Väävelvesinik on värvuseta, ebameeldiva (mädamuna) lõhnaga gaas. Normaalsetes tingimustes kaalub 1 liiter väävelvesinikku 1,54 g. Väävelvesinik tekib väävlit sisaldavate valkude ja teiste orgaaniliste ühendite õhu juurdepääsuta toimuval lagunemisel (eriti palju eraldub teda munade riknemisel). Väävelvesinik on mürgine ja võib suuremates kogustes sissehingamisel põhjustada surma.

Väävelvesinik põleb. Tema põlemisel tekivad vääveldioksüüd SO_2 ja vesi:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2\uparrow.$$

Kui väävelvesiniku leeki asetada külm ese, näiteks portselankauss, siis leegi temperatuuri alanemise tõttu toimub gaasi mittetäielik põlemine:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

Eralduv väävel tekitab kausil kollase kirme.

Väävelvesinik lahustub vees: 1 ruumalas vees lahustub temperatuuril 0° C 4,62 ruumala, temperatuuril 20° C aga 2,4 ruumala väävelvesinikku. Lahusel, mida nimetatakse *väävelvesinikveeks*, on happelised omadused: ta värvib sinise lakmuse punaseks, sisaldab vesinikku, mis on asendatav metallidega, jne. Sel põhjusel nimetatakse väävelvesiniku vesilahust ka *väävelvesinikhappeks*. See on väga nõrk hape (tema dissotsiatsiooniaste kümnendiknormaalses lahuses on ainult 0,07%).

Väävelvesinikhappe soolasid nimetatakse *sulfiidideks*. Kõiki metallide sulfiide, mis on tekkinud metalli otsesel ühinemisel väävliga (näiteks FeS), võib vaadelda kui väävelvesinikhappe soolasid.

Paljude metallide sulfiide võib saada väävelvesiniku läbilaskmisel vastavate metallide soolade lahustest, kusjuures sulfiidid eralduvad sademena, näiteks:

$$1.\ CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

Iooniline võrrand:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' = CuS\downarrow.$$

$$2.\ Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3.$$

Iooniline võrrand:

$$Pb^{\cdot\cdot} + S'' = PbS\downarrow.$$

$$3.\ Hg(NO_3)_2 + H_2S = HgS\downarrow + 2HNO_3.$$

Iooniline võrrand:

$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = HgS\uparrow.$$

Võttes arvesse metallide sulfiidide sademete värvust ja teisi omadusi, samuti ka nende sadestumise tingimusi, on võimalik väävelvesiniku abil kindlaks teha mõningaid metalle. Sel põhjusel kasutatakse väävelvesinikku analüütilises keemias.

Metallide sulfiidide (näiteks Na_2S) vesilahused lahustavad väävlit, kusjuures tekivad nn. *polüsulfiidid*. On näiteks saadud järgmisi naatriumi polüsulfiide: Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 ja Na_2S_5. Naatriumi polüsulfiidide segu tekib ka väävli sulatamisel soodaga. Polüsulfiide kasutatakse põllumajanduses taimekaitsevahenditena. Püriit FeS_2 on looduslik polüsulfiid.

§ 7. Väävlishappe anhüdriid ja väävlishape. Väävli põlemisel tekib väävlishappe anhüdriid ehk vääveldioksüüd SO_2 ja vähesel määral väävelhappe anhüdriidi SO_3. Suurtes kogustes saadakse vääveldioksüüdi rauapüriidi FeS_2 särdamisel (põletamisel õhuvoolus):

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow.$$

Väävlishappe anhüdriid on värvuseta, terava lämmatava lõhnaga mürgine gaas. Eriti hävitavalt toimib ta taimedesse (tehaste ümbruses, kus jäätmena eraldub vääveldioksüüd, hävineb igasugune taimestik). Meie tehastes püütakse vääveldioksüüd kinni ja kasutatakse ära (vt. eespool, § 2). Normaalsetes tingimustes kaalub 1 liiter vääveldioksüüdi 2,93 g. Järelikult on vääveldioksüüd üle kahe korra õhust raskem. Ta veeldub atmosfääri rõhu juures temperatuuril —10° C, 2,5-atmosfäärise rõhu juures aga tavalisel temperatuuril. Seetõttu säilitatakse ja kaubastatakse vääveldioksüüdi vedeliku kujul terasballoonides.

Vääveldioksüüd valastab paljusid värvaineid. Punane roos näiteks muutub põleva väävli kohal, s. t. vääveldioksüüdi atmosfääris, värvusetuks. See valastumine on aga teistsugune kui värvusetuks muutumine atomaarse hapniku toimel. Viimasel juhul toimub värvaine keemiline lagunemine, esimesel juhul aga moodustab vääveldioksüüd värvainega ebapüsiva, värvuseta ühendi. Kui valastatud õielehti niisutada kontsentreeritud soolhappega, siis roosi värvus taastub. Vääveldioksüüdi kasutatakse tehnikas villa, siidi, õle jt. ainete pleegitamiseks.

Vääveldioksüüd mõjub surmavalt haigusi tekitavatele pisikutele, hallitusseentele jne. Seepärast „suitsutatakse" põleva väävliga keldreid, veinivaate jne.

Vääveldioksüüd lahustub hästi vees. Ühes ruumalas vees lahustub temperatuuril 20° C 39,4 ruumala SO_2. Lahusel on happelised omadused, sest vääveldioksüüdi veega ühinemisel tekib väävlishape H_2SO_3:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Järelikult on vääveldioksüüd väävlishappe anhüdriid.

Väävlishape on püsiv ainult nõrkades vesilahustes. Kontsentreerimisel laguneb ta vääveldioksüüdiks ja veeks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow .$$

Seetõttu näiteks väävelhappe toimel naatriumsulfitisse Na_2SO_3 tekivad vääveldioksüüd ja vesi:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3,$$
$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow .$$

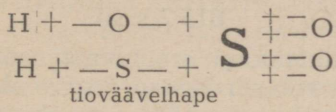
Seda reaktsiooni kasutatakse laboratooriumides vääveldioksüüdi saamiseks.

Kuigi väävlishape on ebapüsiv, võivad tema soolad puhtal kujul iseseisvalt eksisteerida. Väävlishappe soolasid nimetatakse sulfititeks. Kahealuselise happena moodustab väävlishape kahte liiki (hapusid ja neutraalseid ehk normaalseid) soolasid, nagu näiteks naatriumvesiniksulfit $NaHSO_3$ ja naatriumsulfit Na_2SO_3.

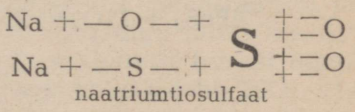
Väävlishappe sooladest kasutatakse naatriumsulfitit Na_2SO_3 tekstiilitööstuses ja kaltsiumvesiniksulfitit $Ca(HSO_3)_2$ tselluloosi-

tööstuses. Peale selle kasutatakse kaltsiumvesiniksulfitit koos väävlishappega õrnade puu- ja aedviljade konserveerimiseks (sulfiteerimine).

Naatriumsulfiti Na_2SO_3 vesilahuse keetmisel väävliga tekib naatriumtiosulfaat $Na_2S_2O_3$, mida võib vaadelda seni veel puhtal kujul saamata tiovääveIhappe $H_2S_2O_3$ soolana. Nagu nähtub nende struktuurvalemitest



tiovääveIhape



naatriumtiosulfaat

sisaldavad need ühendid eri valentsiga väävliaatomeid: üks väävliaatomitest on positiivselt kuuevalentne, teine aga negatiivselt kahevalentne. Naatriumtiosulfaati kasutatakse näiteks fotograafias.

§ 8. Väävelhappe anhüdriid. Väävelhappe anhüdriidi ehk vääveltrioksüüdi SO_3 tekib vähesel määral väävli põlemisel (seejuures tekib peamiselt vääveldioksüüd SO_2). Suuremate vääveltrioksüüdi-koguste saamiseks kasutatakse vääveldioksüüdi SO_2 oksüdeerimist:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Vääveldioksüüdi ja hapniku kokkupuutumisel reaktsiooni peaaegu ei toimu. Seetõttu oksüdeeritakse vääveldioksüüdi katalüsaatorite juuresolekul. Katalüsaatoritena kasutatakse raud(III)-oksüüdi Fe_2O_3, peenestatud plaatinat ning viimasel ajal ka vanaadiumi ühendeid (vanaadium(V)oksüüdi V_2O_5 ja hõbevanadaati $AgVO_3$).

Puhas väävelhappe anhüdriid SO_3 on vedelik, mis keeb temperatuuril 44,8° C ja tardub temperatuuril 16,8° C kristalseks massiks. Säilitamisel, eriti vähese niiskuse juuresolekul, muundub ta tahkeks aineks koostisega S_2O_6, mis moodustab siidikiude meenutavaid pikki kristalle. See teisend tekib kahe väävelhappe anhüdriidi molekuli ühinemisel:

$$2SO_3 = S_2O_6.$$

Niisugust mitme lihtsama molekuli üheks keerukamaks molekuliks ühinemist nimetatakse polümerisatsiooniks.

Väävelhappe anhüdriid ühineb väga energiliselt veega, kusjuures eraldub rohkesti soojust ja tekib väävelhape:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 19 \text{ kcal}.$$

Väävelhappe anhüdriidi saab alal hoida ainult kinnisulatatud klaasnõudes, sest ta sööb kiiresti läbi nii korgist kui ka kummist korgid.

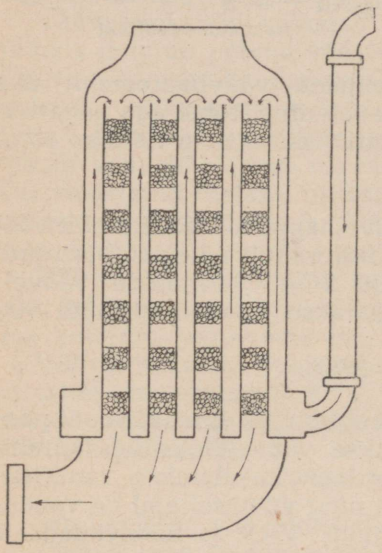
§ 9. Väävelhappe saamine. Käesoleval ajal saadakse tööstuses väävelhapet kahel viisil: kontaktmenetlusel ja kambrimenetlusel.

Kontaktmenetlus põhineb eespool käsitletud väävelioksüüdi oksüdeerimisel katalüsaatorite juuresolekul.

Väävelioksüüdi saadakse püriidi FeS_2 särdamisel erilistes ahjudes (püriidiahjudes).

Püriidi särdamine toimub järgmise summaarse võrrandi järgi:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \uparrow + 815{,}2 \text{ kcal.}$$



Joon. 69. Kontaktaparaat.

Reaktsioonil eralduvast soojusest jätkub särdamisprotsessi alalhoidmiseks. Seetõttu on kütust vaja ainult püriidiahju käikulaskmisel. Püriidi särdamisel tekkiv raud(III)oksüüd (koos püriidis olnud lisanditega) on siin jäätmeks (särdamisjääk). Ta sisaldab 47—48% rauda. Mõnedes särdamisjääkides sisalduvat vaske (ligikaudu 0,6%) ning mõnikord ka hõbedat ja kulda (ligikaudu 0,6 g tonni särdamisjäägi kohta) on võimalik töötlemisel kätte saada (vt. XXIII ptk., § 1).

Saadud vääveldioksüüd (mis on segatud õhu hapniku ja lämmastikuga) puhastatakse hoolikalt ja juhitakse kontaktaparaati. Viimane kujutab endast suurt silindrit, mille sisemuses on rida vertikaalseid torusid; need torud on täidetud platineeritud asbestiga või mõne teise ainega, mis kannab peenestatud plaatinat* (joon. 69).

Kontaktaparaadis oksüdeerub vääveldioksüüd õhuhapniku toimel, kusjuures eraldub tunduvas koguses soojust:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 45{,}2 \text{ kcal.}$$

Selle soojuse arvel püsib kontaktaparaadis temperatuur 450° C, mis on sobivaim SO_2 oksüdeerimiseks (madalamal temperatuuril oksüdeerub SO_2 liiga aeglaselt, kõrgemal temperatuuril aga laguneb väävelhappe anhüdriid vääveldioksüüdiks ja hapnikuks).

* Kontaktmenetlusel väävelhappe saamisel kasutati varem katalüsaatorina peaaegu eranditult plaatinat. Käesoleval ajal on plaatinakatalüsaatorid enamikus asendatud vanaadiumkatalüsaatoritega, mis on odavamad ja vähem tundlikud reageerivate gaaside segus leiduvate lisandite toimele. Vanaadium-kontaktmasside aktiivseks osaks on vanaadiumhappe anhüdriid V_2O_5, millele on aktiivsuse tõstmiseks lisatud leelismetallide oksüüde. Vanaadiumkatalüsaatori kandjana kasutatakse ränihapet.

Kontaktaparaadist väljuvad gaasid, mis sisaldavad väävelhappe anhüdriidi, juhitakse pärast jahutamist läbi 96—98-protsendilise väävelhappe, mis hästi neelab SO_3. Seejuures saadakse nn. suitsev väävelhape ehk oleum (*oleum* tähendab ladina keeles „õli"), mis on paks, õhu käes suitsev vedelik. Lahustunud väävelhappe anhüdriidi sisaldus oleumis kõigub suurtes piirides. Müügil olev oleum sisaldab tavaliselt ligikaudu 18% SO_3. Oleumi kasutatakse värvainetetööstuses, määrdeõlide puhastamisel jne.

Kui oleumi (mis sisaldab vähemalt 16% ning mitte üle 61% SO_3) jahutada temperatuurini 0° C, siis eralduvad temast temperatuuril 35° C sulavad kristallid koostisega $H_2S_2O_7$ (ehk $2SO_3 \cdot H_2O$ ehk $H_2SO_4 \cdot SO_3$). Seda ainet nimetatakse püroväävelhappeks. Tuntakse püroväävelhappe soolasid, mida nimetatakse pürosulfaatideks, näiteks naatriumpürosulfaati $Na_2S_2O_7$.

Oleumi (samuti ka püroväävelhappe) lahjendamisel veega tekib väävelhape:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

ehk

$$H_2SO_4 \cdot SO_3 + H_2O = 2H_2SO_4.$$

Seega koosneb kontaktmenetlusel väävelhappe saamine järgmistest põhioperatsioonidest: 1) vääveldioksüüdi saamine, 2) vääveldioksüüdi katalüütiline oksüdeerimine väävelhappe anhüdriidiks, 3) väävelhappe anhüdriidi lahustamine väävelhappes oleumi saamiseks ja 4) oleumi lahjendamine veega soovitava kontsentratsiooniga väävelhappe saamiseks (mõnikord ei lahjendata oleumi mitte veega, vaid lahjendatud väävelhappega, et suurendada viimase kontsentratsiooni).

Kambrimenetlus põhineb vääveldioksüüdi oksüdeerimisel lämmastikdioksüüdiga NO_2:

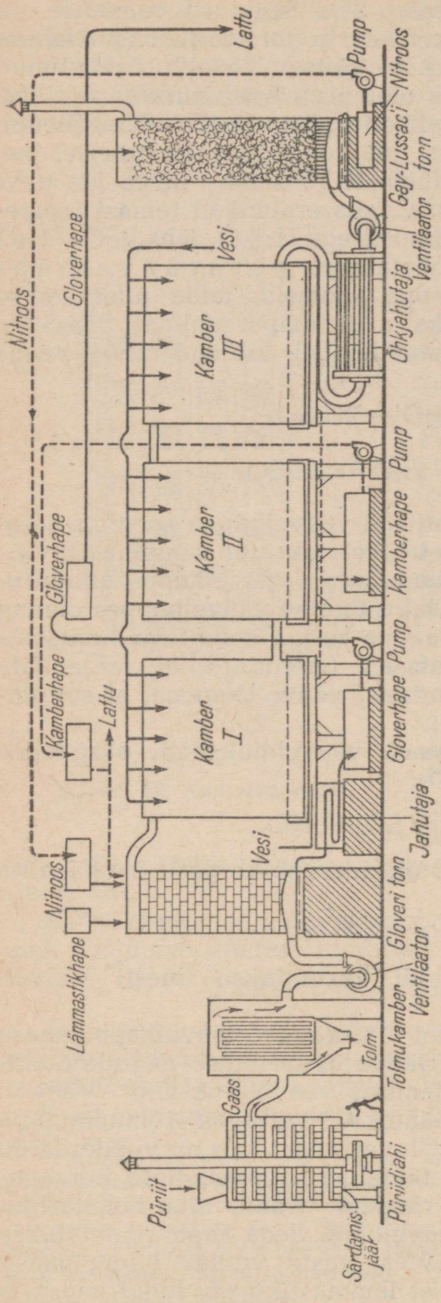
$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO.$$

Tekkiv lämmastikoksüüd NO oksüdeerub kergesti õhuhapniku toimel:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Taastunud lämmastikdioksüüdi kasutatakse uuesti vääveldioksüüdi oksüdeerimiseks.

Kambrimenetluse põhimõttel töötava väävelhappetehase skeem on toodud joonisel 70. Püriidiahjus saadakse nagu kontaktmenetluse puhulgi püriidi särdamisel vääveldioksüüd. Vääveldioksüüdi ja õhu segu puhastatakse vastavas tolmukambris tolmust ning juhitakse seejärel Gloveri torni, mis on vooderdatud paksude seatinalehtedega ning täidetud happekindlate keraamiliste rõngastega. Mööda neid rõngaid voolab alla lämmastiku oksüüde NO_2 ja NO sisaldav väävelhape. Seda hapet nimetatakse nitroosiks. Nitroosile (alt üles) vastu voolav kuum gaasisegu (SO_2 + õhk) võtab nitroosist lämmastiku oksüüdid kaasa ja



Joon. 70. Kambrimenetlusel töötava väävelhappetehase skeem.

suundub koos nendega suurtesse seatinast kambritesse I, II ja III. Lämmastiku oksüüdidest vabanenud nitroos muutub tavaliseks väävelhappeks (nn. gloverhappeks). Gloverhape pumbatakse läbi jahuti üles, kust ta osaliselt läheb lattu, osaliselt aga kahte Gay-Lussac'i torni, mis on täidetud pimsskivitükkidega (joonisel on skeemi lihtsustamiseks näidatud ainult üks torn).

Gloveri tornist seatinakambritesse sattuv gaaside segu (vääveldioksüüd + õhk + lämmastiku oksüüdid) reageerib nendes, andes väävelhappe anhüdriidi. Kambritesse piserdatakse ülalt vett, milles väävelhappe anhüdriid lahustub. Seejuures tekivad väävelhape ja lämmastikoksüüd. Põhiprotsessi võib skemaatiliselt väljendada järgmise võrrandiga:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = \\ = H_2SO_4 + NO.$$

Kambrites tekkinud hape (nn. kamberhape) koguneb kambrite põhja. Ta lastakse spetsiaalsesse reservuaari, kust suurem osa läheb lattu, väiksem osa aga Gloveri torni. Vääveldioksüüdi oksüdeerimise järel kambritesse jäänud gaasid, mis sisaldavad lämmastiku oksüüde, juhitakse jahuti kaudu alt Gay-Lussac'i tornidesse, kus neile voolab vastu gloverhape. Gay-Lussac'i

tornides neelab väävelhape lämmastiku oksüüdid ja muutub nitroosiks. Nitroos juhitakse uuesti Gloveri torni ning protsess kordub.

Gay-Lussac'i tornides väävelhappe poolt neelamata jäänud gaasid suunatakse välisõhku.

Nagu protsessi skeemist nähtub, teevad lämmastiku oksüüdid läbi ringprotsessi ja neid ei tohiks kuluda. Tegelikult aga läheb osa neist kaotsi ja nende koguse täiendamiseks lisatakse Gloveri torni minevale nitroosile lämmastikhapet HNO_3.

Vääveldioksüüd redutseerib lämmastikhappe kuni lämmastikoksüüdini järgmise võrrandi kohaselt:

$$\overset{+5}{2HNO_3} + \overset{+4}{3SO_2} + 2H_2O = \overset{+6}{3H_2SO_4} + \overset{+2}{2NO}.$$

$$\uparrow 3e \qquad \downarrow 2e$$

Kambrimenetlusel saadakse lahjem väävelhape kui kontaktmenetlusel. Gloverhape sisaldab 78% H_2SO_4, kamberhape aga 66%. Enamiku tehniliste protsesside jaoks siiski piisab sellisest väävelhappe kontsentratsioonist.

Väävelhapet kontsentreeritakse aurustamise teel.

Viimasel ajal kasutatakse veel teisendatud kambrimenetlust, mida nimetatakse t o r n i m e n e t l u s e k s. Selle menetluse olemus seisab selles, et seatinakambrid on asendatud suurema arvu Gloveri ja Gay-Lussac'i tornidega, sest väävelioksüüdi oksüdeerumine ei toimu tornides halvemini kui kambrites. Mõlema menetluse — nii torni- kui ka kambrimenetluse — põhimõte on üks ja seesama.

Tornimenetluse paremused kambrimenetlusega võrreldes seisavad järgmises: 1) seadis on produktiivsem (tornimenetluse tootlikkus torni 1 m^3 kohta on, arvutatuna 100-protsendilisele väävelhappele, 5—6 korda kambrimenetluse tootlikkusest suurem); 2) saadava väävelhappe kontsentratsioon on suurem*.

§ 10. Väävelhappe sordid. Väävelhapet kaubastatakse mitmes sordis, mis erinevad üksteisest nii väävelhappe monohüdraadi H_2SO_4 kui ka lisandite (peamiselt lämmastiku oksüüdide) sisalduse poolest. Järgnevalt on toodud kaubastatava väävelhappe põhisortide iseloomustus.

Sisaldus	Kaubastatava väävelhappe sort			
	kamberhape	torn- ja gloverhape	vitriolõli	oleum
H_2SO_4 . . .	mitte alla 65%	mitte alla 75,0—76,5%	mitte alla 92,5%	18,5—20,0% vaba SO_3
$NO + NO_2$.	mitte üle 0,01%	mitte üle 0,02%	—	—

* Kambrimenetlusel sisaldab enamik saadavast väävelhappest 65% H_2SO_4, tornimenetlus aga annab väävelhapet, mis sisaldab 75—76,5% H_2SO_4.

Vastavalt kasutamisotstarbele esitatakse kaubastatavale väävelhappele veel teisi lisanõudeid. Nii peab ta akuhappena sisaldama vähemalt 92—93% H_2SO_4 ning mitte üle 0,015% rauda; peale selle peab ta olema värvuseta ning ei tohi lisanditena sisaldada orgaanilisi aineid, metallide ioone, kloori, lämmastiku oksüüde ja arseeniühendeid. Toiduainetetööstuses kasutatav vitriolõli ei tohi sisaldada lämmastiku oksüüde, arseeniühendeid ega teisi kahjulikke aineid.

Tehnilist väävelhapet ja oleumi transporditakse raudtsisternides, raudvaatides ja klaaspudelites. Raudtaaras saab kontsentreeritud väävelhapet transportida seetõttu, et ta on vähe ioniseerunud (praktiliselt ei sisalda vabu hüdratiseeritud vesiniku-ioone, mis võiksid reageerida metallidega). Seetõttu kontsentreeritud väävelhape ei reageeri rauaga. Väävelhappe lahjendamisel aga ioniseeruvad H_2SO_4 molekulid, kusjuures tekivad vabad vesiniku-ioonid ($H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_4''$), mis oksüdeerivad metalli: $Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$. Seejuures metalli katioonid lähevad lahusesse ning taara sööbib. Sel põhjusel ei tohi kamberhapet kui lahjemat hapet hoida raudtaaras, vaid ainult klaaspudelites.

§ 11. Väävelhappe omadused. Puhas väävelhape on värvuseta raske õlitaoline vedelik. Õlitaolisuse tõttu nimetatakse üht kontsentreeritud väävelhappe sorti vitriolõliks (varem valmistati teda rauavitriolist $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Müügil oleva keemiliselt puhta väävelhappe erikaal on 1,84 ja ta sisaldab ligikaudu 96% H_2SO_4. Puhas 100-protsendiline väävelhape, mida nimetatakse ka monohüdraadiks, keeb temperatuuril 340° C.

Väävelhape on tugevasti vett neelav aine. Sellel põhineb tema kasutamine väävelhappega mitte reageerivate gaaside kuivatajana.

Orgaanilised ained (näiteks puit, suhkur) söestuvad kontsentreeritud väävelhappe toimel. Paljude orgaaniliste ainete koostisse kuuluvad keemilised elemendid süsinik, vesinik ja hapnik. Suhkru valem näiteks on $C_{12}H_{22}O_{11}$. Väävelhape võtab orgaanilistelt ainetelt ära vee koostise elemendid (vesiniku ja hapniku), jättes järele süsiniku, mis eraldub söena.

Nahale sattudes põhjustab kontsentreeritud väävelhape tugevaid põletishaavu; seepärast tuleb väävelhappega tegelemisel olla väga ettevaatlik.

Väävelhape kuulub keemiliselt aktiivsete hapete hulka. Tema ionisatsiooniaste on 0,1 *n* lahuses 58%. Vesilahustes ioniseerub väävelhape peamiselt ioonideks $H^{\cdot}$ ja HSO_4':

$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$ (HSO_4' on vesiniksulfaat-ioon).

Teine ioniseerumisjärk

$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ (SO_4'' on sulfaat-ioon)

avaldub nõrgemini.

Kontsentreeritud väävelhape ei reageeri harilikul temperatuuril metallidega; seetõttu võib teda hoida ja transportida raudvaatides. Lahjendatud väävelhape reageerib ioniseerumise tõttu energiliselt paljude metallidega, moodustades seejuures väävelhappe soolasid (sulfaate), näiteks:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow .$$

S o o j e n d a m i s e l toimib kontsentreeritud väävelhape tugeva oksüdeerijana, redutseerudes ise seejuures kuni väävel-dioksüüdini (SO_2), mõnikord ka kuni väävlini (S) või isegi väävel-vesinikuni (H_2S). Redutseerumisel vääveldioksüüdini laguneb väävelhape järgmise võrrandi kohaselt:

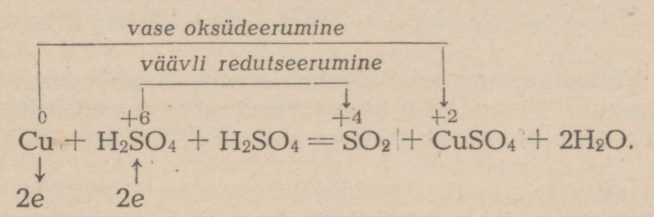
$$\overset{+6}{H_2SO_4} = H_2O + \overset{+4}{SO_2} + O.$$

Eralduv hapnik oksüdeerib paljusid metalle ja metalloide. Nii võib näiteks vase oksüdeerumist väävelhappe toimel vaadelda kolmes järgus kulgevana (nurgelistes sulgudes on toodud reaktsiooni vaheproduktide valemid*):

1. $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + [O]$.
2. $Cu + [O] = [CuO]$.
3. $[CuO] + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$.

Summaarne võrrand: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$.

Väävelhappe toimel teostuva vase oksüdeerumise reaktsiooni käsitlemisel elektronilise oksüdeerumis-redutseerumisprotsessina tuleb arvesse võtta, et kahest väävelhappe molekulist, mis reaktsioonist osa võtavad, ainult üks on oksüdeerija (1. järk), kuna teine võtab osa ainult vahetusreaktsioonist (3. järk). Järelikult:

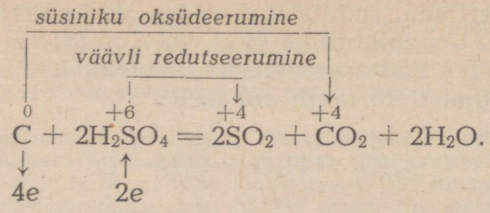


Elektriliselt neutraalne vaseaatom annab kaks elektroni väävli-ioonile, oksüdeerub ja muutub positiivselt kahevalentseks iooniks Cu^{+2}, mis kuulub vasksulfaadi $CuSO_4$ koostisse. Positiivselt kuuevalentne väävli-ioon S^{+6}, mis kuulus ühe väävelhappe molekuli koostisse, saab vaseaatomilt kaks elektroni ja redutseerub kuni positiivselt neljavalentse iooni S^{+4}, mis jääb väävel-dioksüüdi koostisse.

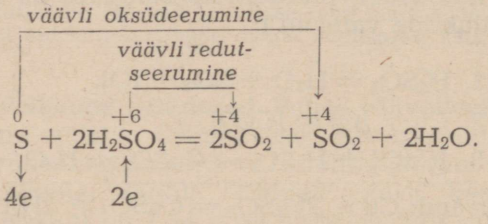
Kontsentreeritud väävelhape võib soojendamisel oksüdeerida ka metalloide, näiteks väävlit, süsinikku jt., järgmiste võrrandite kohaselt:

* Reaktsiooni vaheproduktide all mõistame aineid, mis tekivad reaktsiooni protsessi kestel ja kasutatakse ära sama reaktsiooni vältel. Seetõttu ei tooda neid reaktsiooni summaarses võrrandis.

1. Süsiniku oksüdeerumine:



2. Väävli oksüdeerumine:



Väävelhape lahustub vees mistahes vahekorras. Lahustumisel eraldub palju soojust:

$$H_2SO_4 + aq = H_2SO_4 \cdot aq^* + 19{,}61 \text{ kcal.}$$

Väävelhape moodustab veega rea hüdraate:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O;\ H_2SO_4 \cdot 2H_2O;\ H_2SO_4 \cdot 3H_2O \text{ jne.}$$

§ 12. Väävelhappe soolad. Kahealuselise happena annab väävelhape kahte liiki soolasid: hapusid sulfaate (vesiniksulfaate ehk bisulfaate) ja neutraalseid (ehk normaalseid) sulfaate, näiteks:

H_2SO_4	$NaHSO_4$	Na_2SO_4
väävelhape	naatriumvesinik-sulfaat	naatriumsulfaat

Praktilise tähtsusega on järgmised väävelhappe soolad.

N a a t r i u m s u l f a a t Na_2SO_4 esineb peamiselt kristallhüdraadina $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, mida tuntakse glaubri soola nime all. Looduslik naatriumsulfaadi kristallhüdraat moodustab mineraali mirabüliidina Kara-Bogazi lahes suuri lademeid. Mirabüliit moodustab valgeid, õhu käes kergesti amorfseks pulbriks porsuvaid kristalle. Naatriumsulfaati kasutatakse toorainena sooda tootmisel, klaasitööstuses, naatriumtiosulfaadi, ultramariini (sine) jne. valmistamisel. Arstiteaduses ja loomaarstiteaduses kasutatakse teda lahtistina.

---

* Tähis *aq*, mis on võetud ladinakeelsest sõnast *aqua* — vesi, tähistab täpselt määramata veehulka.

K a a l i u m s u l f a a t i K_2SO_4 kasutatakse kaaliväetisena.

B a a r i u m s u l f a a t $BaSO_4$ esineb looduses mineraali raskepaona. Teda kasutatakse valgete värvainete (litopooni, barüütvalge jt.) valmistamiseks.

K a l t s i u m s u l f a a t i $CaSO_4$ leidub looduses kipsina $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja anhüdriidina $CaSO_4$. Soojendamisel temperatuurini 100° C kaotab kips ühe osa keemiliselt seotud veest ning muutub nn. ehituskipsiks $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Niisuguse poolpõletatud kipsi segamisel veega taignataoliseks massiks muutub ehituskips lühikese aja pärast uuesti kaht vee molekuli sisaldavaks kipsiks $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kusjuures mass kõvastub. Seda ehituskipsi omadust kasutatakse kipsvalandite valmistamisel. Tööstuses „põletatakse" kipsi ehituskipsi (alabastri) saamiseks temperatuuril mitte üle 200° C. Põllumajanduses kasutatakse kipsi mõnikord väetisena. Looduslikes tingimustes vees lahustudes põhjustab kips koos teiste kaltsiumi- ja magneesiumisooladega vee karedust.

M a g n e e s i u m s u l f a a t $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ esineb lahustunult merevees. Puhast soola kasutatakse arstiteaduses lahtistina.

V i t r i o l i d. Vitriolideks nimetatakse kristallvett sisaldavaid raud-, vask-, tsink- ja nikkelsulfaate. Rauavitrioli $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, mis moodustab rohelisi kristalle, kasutatakse värvimisel, fotograafias, tindi valmistamisel ja puidu konserveerimisel; edasi kasutatakse teda veel aiandites taimekaitsevahendina. Vasevitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ on siniseid kristalle moodustav aine („sinine silmakivi"). Teda kasutatakse suurtes kogustes võitluseks põllumajanduse kahjuritega. Vasevitriolilahuse segamisel lubjapiimaga* saadakse nn. b o r d o o v e d e l i k, mida kasutatakse laialdaselt taimede seenhaiguste vastu võitlemisel. Ühe kristallvee molekuliga vasksulfaat $CuSO_4 \cdot H_2O$ on peenike hallikas pulber, mida kasutatakse seemnevilja puhtimisel nõgihaiguste tõrjeks. Edasi kasutatakse vasevitrioli värvimisel ja sitsi trükkimisel, metallide vasetamisel jne. Tsingivitriol $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ moodustab värvuseta kristalle. Tema vesilahust kasutatakse puidu immutamiseks (konserveerimiseks) ja tekstiilitööstuses.

M a a r j a d. Maarjateks nimetatakse väävelhappe soolasid, mis sisaldavad kahe eri metalli aatomeid, milledest üks on ühevalentne ja teine kolmevalentne (kaksiksoolad). Maarjate koostist võib avaldada järgmise üldvalemiga:

$$\overset{+1}{M}\overset{+3}{M}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O,$$

kus $\overset{+1}{M}$ on ühevalentne metall Na, K, Li jne. või ühevalentne aatomiterühm $\overset{+1}{NH_4}$ (ammooniumrühm); $\overset{+3}{M}$ on kolmevalentne metall (Fe, Cr, Al jt.).

---

* Lubjapiim on kustutatud lubja $Ca(OH)_2$ ja vee piimataoline segu.

Näiteks:

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — kaalium-alumiiniummaarjas ehk tavaline maarjas;
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — kaalium-raudmaarjas;
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ammoonium-raudmaarjas;
$NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — naatrium-kroommaarjas.

Eri koostisega maarjad moodustavad ühesuguse kujuga kristalle. Nähtust, et sarnase keemilise koostisega ained moodustavad ka sarnaseid kristalle, nimetatakse i s o m o r f i s m i k s.

Isomorfsete ainete hulka kuuluvad näiteks rauа- ja vasevitriol. Isomorfsed on samuti $CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$ jt. kristallid.

Tavalist maarjat ehk kaalium-alumiiniummaarjat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kasutatakse naha parkimisel, värvimistööstuses, arstiteaduses, paberitööstuses jne.

Väävelhape ja kõik tema lahustuvad soolad annavad baariumisooladega reageerides valge, vees ja hapetes lahustumatu baariumsulfaadi $BaSO_4$ sademe, näiteks:

$$1.\ BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl' + 2H^{\cdot} + SO_4'' = BaSO_4 \downarrow + 2H^{\cdot} + 2Cl',$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4 \downarrow .$$
$$2.\ Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$$

ehk iioonilisel kujul:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2NO_3' + 2Na^{\cdot} + SO_4'' = BaSO_4 \downarrow + 2Na^{\cdot} + 2NO_3',$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4 \downarrow .$$

Seega on baariumkloriid väävelhappe ja tema soolade, s. t. sulfaat-iooni SO_4'' reaktiiviks.

§ 13. Väävelhappe tähtsus. Väävelhape on rahvamajanduse ja riigikaitse kemiseerimise tähtsamaid tegureid. Ta on vajalik igas keemiatööstuse harus. Teda kasutatakse väärtuslike väetiste, näiteks ammooniumsulfaadi, superfosfaadi, pretsipitaadi jne. tootmisel, samuti paljude lõhkeainete (suitsuta püssirohu, trotüüli, nitroglütseriini ja rea teiste) valmistamisel. Tugeva ja seejuures mittelenduva happena (kõrge keemistemperatuuri tõttu) kasutatakse väävelhapet mitmete tööstuslikult tähtsate hapete (soolhappe, lämmastikhappe jt.) saamisel. Peale selle on ta vajalik tehiskiu, eetri ja rea tööstuses ning põllumajanduses kasutatavate väävelhappesoolade (sulfaatide) valmistamisel.

§ 14. Hapniku alarühm. Väävel kuulub oma asukoha järgi D. I. Mendelejevi keemiliste elementide tabelis hapniku alarühma. Peale väävli kuuluvad hapniku alarühma veel elemendid seleen

(Se) ja telluur (Te). Järgnevalt on toodud andmed selle alarühma elementide aatomite ehituse kohta:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomituuma laeng	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide asetus kihtide järgi				
					K	*L*	*M*	*N*	*O*
O	16,000	8	+8	8	2	6			
S	32,07	16	+16	16	2	8	6		
Se	78,96	34	+34	34	2	8	18	6	
Te	127,61	52	+52	52	2	8	18	18	6

Toodud andmetest nähtub, et hapniku alarühma elementide aatomite välises elektronkihis on kuus elektroni. Need elemendid on metalloidid, kuigi nad on vähem aktiivsed kui halogeenid.

Selle alarühma elementide aatomite välise elektronkihi sarnasus põhjustab ka nende omaduste sarnasust. Nii on nad ühendites vesiniku ja metallidega negatiivselt kahevalentsed. Vesinikuga moodustavad nad H_2R tüüpi ühendeid (kus R on O, S, Se või Te), näiteks H_2O, H_2S, H_2Se või H_2Te. Nende kõrgeim positiivne valents on +6, lähim madalam valents aga +4, peale hapniku, mis moodustab ainult negatiivselt kahevalentseid ioone*. Seega võivad hapniku alarühma elemendid moodustada oksüüde üldvalemiga RO_2 ja RO_3, s. t. SO_2 ja SO_3, SeO_2 ja SeO_3 ning TeO_2 ja TeO_3. Oma keemiliselt iseloomult on need kõik happelised oksüüdid (hapete anhüdriidid); neile vastavad happed üldvalemiga H_2RO_3 ja H_2RO_4. Happetekitaja kõrgemale positiivsele valentsile näiteks vastavad järgmised happed: H_2SO_4 — väävelhape, H_2SeO_4 — seleenhape, H_2TeO_4 — telluurhape. Need happed annavad soolasid, mida nimetatakse vastavalt sulfaatideks, selenaatideks ja telluraatideks.

Omaduste sarnasuse kõrval on hapniku alarühma elementidel ka olulisi erinevusi, mis on seotud aatomi raadiuse ja massi suurenemisega ning aatomituuma ja välise, valentselektrone sisaldava küllastamata elektronkihi vahel asetsevate vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega. Nii on hapnikuaatomis väline, kuue valentselektroniga kiht tuumast arvates teine, väävliaatomis kolmas, seleeniaatomis neljas ja telluuriaatomis viies. Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemine põhjustab valentselektronide ja aatomituuma seose nõrgenemist. Vastavalt aatomituuma laengu ja elektronkihtide arvu suurenemisele reageerivad hapniku alarühma elemendid vesinikuga üha raskemini, moodustades viimasega järjest ebapüsivamaid ühendeid. See ilmneb näiteks järgnevas tabelis toodud andmetest:

---

* Välja arvatud fluori hapnikuühendid, milles hapnik on fluoriga ühendatud kovalentse sidemega.

Elemendi vesinikuühendi tekkesoojus	Temperatuur, mille juures algab vesinikuühendi lagunemine (dissotsiatsioon) (° C)
$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137$ kcal	Ligikaudu 1000
$2H_2 + S_2 = 2H_2S + 10$ kcal	„ 400
$2H_2 + Se_2 = 2H_2Se - 50$ kcal	„ 250
$2H_2 + Te_2 = 2H_2Te - 70$ kcal	Tavalisel temperatuuril

Ka rida teisi hapniku alarühma elementide omadusi muutub seaduspäraselt elemendi aatomkaalu ja tuumalaengu suurenemisel. Nii on hapnik gaas ja tüüpiline metalloid. Väävel on tahke aine ja samuti metalloid. Telluuril on juba selgesti avalduvad metallilised omadused: ta juhib elektrivoolu, tal on metalli läige, ta moodustab halogeenidega ühendeid, milledel on soolade omadused, jne.

Võrdleme hapniku alarühma elementide mõningaid omadusi:

Element	O	S	Se	Te
Järjekorranumber	8	16	34	52
Aatomkaal	16,000	32,06	78,96	127,61
Aatomi raadius (Å)	0,60	1,04	1,16	1,43
Kahevalentse iooni (R^{--}) raadius (Å)	1,32	1,74	1,91	2,11
Erikaal	1,14*	2,07**	4,8	6,24
Sulamistemperatuur (° C)	—218,4	112,8	220	452
Keemistemperatuur (° C)	—183	444,5	688	1390

Kokkuvõttes võib teha järgmisi järeldusi:

1) hapnik, väävel, seleen ja telluur moodustavad omavahel sarnaste keemiliste elementide rühma;

2) hapniku alarühma elementide sarnasus põhineb selle rühma elementide aatomite välise elektronkihi struktuuri sarnasusel (kõigi nende elementide aatomitel on välises elektronkihis kuus elektroni); nende elementide valents on —2, +4 ja +6 (peale hapniku, mis on ainult negatiivselt kahevalentne);

3) hapniku alarühma elementide omaduste erinevused on tingitud aatomituuma ja valentselektrone sisaldava välise elektronkihi vahel asetsevate elektronkihtide arvu muutumisest;

4) elemendi järjekorranumbri ja elektronkihtide arvu suurenemisel muutuvad seaduspäraselt elementide füüsikalised ja keemilised omadused: väheneb neutraalsete aatomite oksüdeerimisvõime ning suureneb negatiivselt laetud ioonide redutseerimisvõime; metalloidsed omadused, mis avalduvad selgesti hapnikul, nõrgenevad pidevalt üleminekul telluurile.

* Vedel.
** Rombiline.

Laboratoorsed tööd

25. töö. Väävelvesiniku saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

raud(II)sulfiid, lahjendatud (1:6) väävelhape, sinine lakmuselahus, sinine lakmuspaber ning $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ ja $CdSO_4$ lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

statiiv klambriga, katseklaasid, seadis väävelvesiniku saamiseks (joon. 71), gaasijuhtimistoru, portselankauss, tiiglitangid, klaas, kolb mahutavusega 50 ml.

Töö teostamise kord:

1. Asetada katseklaasi veidi raud(II)sulfiidi, valada sellele lahjendatud väävelhapet ja sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib peeneneva otsaga toru. Kui gaasi ei eraldu, soojendada kergelt. Missugune gaas tekib? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Märkus. Et väävelvesinik on mürgine, siis tuleb kõiki katseid temaga teostada tõmbekapis.

2. Nuusutada ettevaatlikult gaasi.

3. Süüdata eralduv väävelvesinik. Pöörata tähelepanu leegi värvusele ja põlemisel tekkivale lõhnale. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Missugusele gaasile on omane väävelvesiniku põlemisel tekkiv lõhn?

Märkus. Väävelvesinik võib õhuga moodustada plahvatava segu. Enne gaasi süütamist tuleb veenduda, et seadisest väljuvas gaasis pole õhku (sama võttega nagu vesiniku puhul; vt. töö nr. 5).

4. Hoida leegi kohal niisket sinist lakmuspaberit. Mis toimub?

5. Katta leek kuiva ja puhta klaasiga. Mida võib tähele panna?

6. Asetada väävelvesiniku leeki kuiv ja puhas portselankauss. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Võrrelda seda nähtust tahma tekkimisega kausi viimisel küünlaleeki.

7. Asendada väävelvesiniku saamiseks kasutataval katseklaasil peeneneva otsaga toru gaasijuhtimistoruga. Valada katseklaasi sinist lakmuselahust ja juhtida sellest läbi väävelvesinikku. Mida võib tähele panna? Missugustele väävelvesiniku vesilahuse omadustele viitab see nähtus? Kuidas tuleks nimetada väävelvesiniku vesilahust?



Joon. 71. Seadis väävelvesiniku saamiseks.

Märkus. Väävelvesiniku voolu lakkamisel tuleb katseklaasi valada värsket hapet.

8. Valada koonilisse kolbi veidi vett ja juhtida sellesse 5—10 minutit väävelvesinikku, aeg-ajalt kolbi loksutades. Mis tekib?

9. Valada eraldi katseklaasidesse veidi vasksulfaadi-, seatinanitraadi-, tsinksulfaadi- ja kadmiumsulfaadilahust. Lisada igasse katseklaasi eelnevalt valmistatud väävelvesinikhapet. Mis toimub? Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid (molekulaarsel ja ioonilisel kujul).

26. töö. Väävelhappe omadused.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kontsentreeritud väävelhape, tuhksuhkur; lahjendatud väävelhape, soolhape ja lämmastikhape; Na_2SO_4, $ZnSO_4$ ja $BaCl_2$ lahused, pird.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid alusel, tiigel, klaaspulk, lame portselankauss.

Töö teostamise kord:

a) *Kontsentreeritud väävelhappe lahjendamine.*

1. Valada ühte katseklaasi (mitte rohkem kui $^1/_3$ mahust) vett ja teise (niisama palju) kontsentreeritud väävelhapet. Määrata katseklaase käega katsudes katseklaasides olevate vedelike ligikaudne temperatuur.

2. Valada võetud vedelikud kokku ühte katseklaasi (hape tuleb valada vette, mitte aga vastupidi, sest viimasel juhul võib katseklaasis olev vedelik välja pritsuda ja tekitada raskeid põletisi). Määrata käega katsudes, kas segu soojeneb. Mis toimub?

Seletada, mispärast ei tohi vett valada kontsentreeritud väävelhappesse, vaid tuleb tingimata toimida vastupidiselt.

b) *Kontsentreeritud väävelhappe söestav toime.*

1. Valada katseklaasi 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet ning asetada sellesse pird. Oodata veidi aega. Mis toimub?

2. Puistata tiiglisse veidi tuhksuhkrut, asetada tiigel protselankaussi, niisutada suhkrut veega ja klaaspulgaga segades lisada nii palju kontsentreeritud väävelhapet, et tekiks paks puder. Oodata veidi aega. Mis toimub?

c) *Kontsentreeritud väävelhappe oksüdeeriv toime.*

Asetada ühte katseklaasi mõned vaselaastud, teise väike tükike väävlit ja kolmandasse väike tükike sütt. Valada igasse katseklaasi väike kogus kontsentreeritud väävelhapet ning katseklaase ettevaatlikult soojendada. Ettevaatlikult nuusutada eralduvat gaasi. Kirjutada reaktsioonide võrrandid, võttes arvesse, et väävel oksüdeerub kuni vääveldioksüüdini, süsi süsinikdioksüüdini ja vask ioonini Cu^{++} (vasksulfaadis), kuna väävelhape redutseerub kõikidel juhtudel kuni vääveldioksüüdini. Vaadelda kirjutatud võrrandeid elektroniliste oksüdeerumis-redutseerumisprotsesside seisukohast.

d) *Sulfaat-iooni määramine.*

Võtta kolm katseklaasi. Valada ühte katseklaasi lahjendatud väävelhapet, teise naatriumsulfaadi-lahust ja kolmandasse tsinksulfaadi-lahust. Lisada igasse katseklaasi baariumsulfaadi-lahust. Mis toimub? Võrrelda saadud sademeid. Kirjutada reaktsioonide võrrandid (molekulaarsed ja ioonilised).

XV peatükk

LÄMMASTIK JA TEMA ÜHENDID

§ 1. Lämmastiku alarühm. Lämmastiku alarühma kuuluvad keemilised elemendid lämmastik (N — 14,008), fosfor (P — 30,98), arseen (As — 74, 91), antimon (Sb — 121,76) ja vismut (Bi — 209). Need elemendid asuvad Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi V rühmas. Peale nende on V rühmas veel metallilisemate omadustega keemiliste elementide alarühm (vanaadiumi alarühm): vanaadium (V — 50,95), nioobium (Nb — 92,91) ja tantaal (Ta — 180,88).

Lämmastikku sisaldavad ained ning samuti ka fosfori- ja arseeniühendid on suure tähtsusega nii põllumajanduses (väetised, taimekahjurite tõrjevahendid) kui ka riigikaitses. Lämmastik on valkude koostisosa, valkudeta aga on võimatu organismide olemasolu. Paljude valkude koostisse kuulub ka fosfor.

§ 2. Lämmastik looduses. Lämmastik on kõige rohkem levinud maakera koore pealmistes kihtides ja atmosfääris, s. t. seal, kus toimub kõige intensiivsem orgaaniline elu. Atmosfääris leidub vaba lämmastikku 78% (ruumala järgi), mis vastab hiiglasuurele kogusele — $4 \cdot 10^{15}$ tonnile. Valgud sisaldavad 15—19% lämmastikku. Mullas leidub lämmastikku mitmesuguste mineraalsete ja orgaaniliste ühendite kujul.

§ 3. Lämmastiku saamine. Lämmastikku saab õhust eraldada sel teel, et hapnik seotakse kergesti oksüdeeruvate ainetega. Töötuses juhitakse selleks otstarbeks õhku üle hõõguvate vaselaastude, mis oksüdeerudes seovad hapniku. Lämmastikku saadakse ka vedela õhu fraktsioneerimisel. Sel viisil saadud lämmastik pole puhas, sest ta sisaldab lisanditena inert- ja teisi gaase. Puhast lämmastikku võib saada mõnedest lämmastikushappe sooladest, näiteks ammooniumnitritist NH_4NO_2 järgmise võrrandi kohaselt:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2 \uparrow .$$

§ 4. Lämmastiku füüsikalised ja keemilised omadused. Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Normaalsetel tin-

gimustel kaalub 1 liiter lämmastikku 1,25 g. Lämmastik veeldub kaunis raskesti (tänapäeva tehnikale ei valmista lämmastiku veeldamine siiski enam raskusi). Lämmastik on tüüpiline metalloid. Tema molekul koosneb kahest aatomist — seega tema valem on N_2. Molekuli suure püsivuse tõttu on lämmastik inertgaas.

Et molekuli lagundada aatomiteks, tuleb kulutada teatav hulk energiat (dissotsiatsioonisoojus), mille arvulist suurust saab kasutada aine püsivuse näitajana.

Mõningate lihtainete molekulide termilise dissotsiatsiooni soojus on toodud allpool:

Dissotsiatsioon	Dissotsiatsioonisoojus (kcal/mool)
$J_2 \rightleftarrows J + J$	35,55
$Br_2 \rightleftarrows Br + Br$	45,44
$Cl_2 \rightleftarrows Cl + Cl$	57,08
$H_2 \rightleftarrows H + H$	103,22
$O_2 \rightleftarrows O + O$	117,2
$N_2 \rightleftarrows N + N$	170,2

Toodud arvudest selgub, et lämmastiku molekulis on aatomitevaheline side märksa tugevam kui mitmete teiste lihtainete molekulides.

Tavalistes tingimustes reageerib lämmastik enamiku keemiliste elementidega raskesti. Ta ei võimalda põlemist ega hingamist. Kõrgel temperatuuril ühineb aga lämmastik paljude metallidega, moodustades seejuures metalli ja lämmastiku ühendeid, nn. nitriide, näiteks magneesiumnitriidi Mg_3N_2, kaltsiumnitriidi Ca_3N_2 jt. Elektrikaarleegi temperatuuril annab lämmastik hapnikuga oksüüde. Kõrgel temperatuuril ja suurel rõhul ühineb lämmastik katalüsaatorite vahendusel vesinikuga ammoniaagiks NH_3. Teatavatel tingimustel võib lämmastik ühineda ka teiste elementidega (väävli, kloori ja teistega).

Lämmastiku järjekorranumber on 7. Seega on tema aatomituuma laeng +7. Lämmastikuaatom sisaldab seitse elektroni, milledest viis on valentselektronid. Seetõttu on lämmastiku kõrgeim positiivne valents +5, negatiivne valents aga —3.

Gaasilist lämmastikku kasutatakse elektri-hõõglampide täitmiseks (et kaitsta metall-hõõgniiti oksüdeerumise eest hõõgumisel), samuti ka selliste keemiliste tööde puhul, millede teostamisel pole soovitav õhuhapniku juuresolek. Suurimat tähtsust aga omab lämmastik keemiatööstuse toorainena, mida lähemalt käsitleme hiljem.

Analoogiliselt aktiivse vesinikuga (IV ptk., § 13) ja aktiivse hapnikuga (IV ptk., § 9) tuntakse ka aktiivset lämmastikku. Varem oletati, et aktiivne lämmastik kujutab endast ühendit koostisega N_3. On aga tõenäolisem, et ta koosneb vabadest lämmastikuaatomitest (atomaarne lämmastik). Aktiivne lämmastik on suure reageerimisvõimega: ta annab metallidega kergesti nitriide, reageerib energiliselt mitmesuguste ainetega jne.

§ 5. Ammoniaak. Lämmastik moodustab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim neist on ammoniaak NH_3.

Õhus sisaldub ammoniaaki tühistes kogustes, keskmiselt 1 ruumalaühik NH_3 1 000 000 ruumalaühiku õhu kohta.

Suurem osa sellest ammoniaagist tekib valkude ja teiste lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ainete (näiteks uriini, mullas leiduvate surnud orgaaniliste ainete jne.) lagunemisel. Mulla surnud orgaanilise aine lagunemist, millega kaasneb ammoniaagi tekkimine, nimetatakse *ammoniseerumiseks*. Sõnniku seismisel tekib samuti ammoniaak. Sõnniku ebaõigel säilitamisel lendub ammoniaak ning sõnniku kui lämmastikväetise väärtus väheneb.

Väikestes kogustes võib ammoniaaki saada kontsentreeritud ammooniumhüdroksüüdi NH_4OH lahuse keetmisel, mis sel puhul laguneb järgmise võrrandi kohaselt:

$$NH_4OH = H_2O + NH_3 \uparrow .$$

Laboratooriumides saadakse ammoniaaki tavaliselt salmiaagi ehk ammooniumkloriidi NH_4Cl ja kustutatud lubja $Ca(OH)_2$ segu soojendamisel. Reaktsioon toimub kahes järgus:

1. Ammooniumhüdroksüüdi NH_4OH tekkimine:

$$\underset{\text{salmiaak}}{2NH_4Cl} + \underset{\substack{\text{kustutatud}\\\text{lubi}}}{Ca(OH)_2} = \underset{\substack{\text{ammoonium-}\\\text{hüdroksüüd}}}{2NH_4OH} + \underset{\substack{\text{kaltsium-}\\\text{kloriid}}}{CaCl_2}.$$

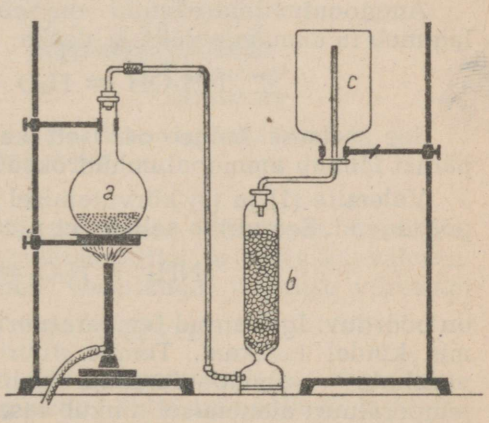
2. Ammooniumhüdroksüüd kui ebapüsiv aine laguneb soojendamisel ammoniaagiks ja veeks:

$$2NH_4OH = 2H_2O + 2NH_3 \uparrow .$$

Mõlemate võrrandite liitmisel saame:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow .$$

Joonisel 72 on kujutatud seadis ammoniaagi saamiseks. Salmiaagi ja kustutatud lubja segu paigutatakse kolbi *a*. Eralduv ammoniaak juhitakse kuivatamiseks läbi silindri *b*, mis on täidetud kustutamata lubjaga (ammoniaaki ei saa kuivatamiseks juhtida läbi kontsentreeritud väävelhappe, nagu seda tavaliselt gaaside kuivatamisel tehakse, sest ammoniaak reageerib väävelhappega), ning kogutakse purki *c*. Ammoniaak on õhust ligi kaks



Joon. 72. Seadis ammoniaagi saamiseks.

korda kergem. Seetõttu kogutakse teda vahetult kummulipööratud purkidesse, silindritesse jne. (ammoniaaki pole võimalik koguda vee peal, sest ammoniaak lahustub vees väga hästi).

§ 6. Ammoniaagi omadused. Ammoniaak NH_3 on terava lõhnaga värvuseta gaas. Normaalsetel tingimustel kaalub 1 liiter ammoniaaki 0,77 g. Ammoniaak veeldub kergesti. Vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub suurel hulgal soojust (aurustumissoojus). Ammoniaagi seda omadust kasutatakse külmutusmasinates kunstjää saamiseks ning samuti külmutushoonetes (kiiresti riknevate toiduainete — liha jt. — säilitamisel).

Ammoniaak lahustub hästi vees: ühes ruumalas vees lahustub temperatuuril 0° C 1176 ruumala ja temperatuuril 20° C 702 ruumala ammoniaaki. Lahustumisel reageerib osa ammoniaagist veega järgmise võrrandi kohaselt:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH. \quad (1)$$

Ülejäänud ammoniaak on vees lahustunud olekus.

Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH (tavalise, kuid ebaõige nimetusega „nuuskpiiritus") on keemilistelt omadustelt leelis (seepärast on valemis esile tõstetud hüdroksüülrühm OH). Vesilahustes ioniseerub ta järgmise võrrandi kohaselt:

$$NH_4OH \rightleftarrows \underset{\substack{\text{ammoonium-}\\\text{ioon}\\\text{(katioon)}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{hüdroksüül-}\\\text{ioon}\\\text{(anioon)}}}{OH^-}. \quad (2)$$

Ammooniumhüdroksüüdi dissotsiatsiooniaste on väike: detsinormaalses lahuses kõigest 1,3%. Seega on ammooniumhüdroksüüd nõrk ja keemiliselt väheaktiivne leelis.

Ammooniumhüdroksüüd on ebapüsiv ühend; soojendamisel laguneb ta ammoniaagiks ja veeks:

$$NH_4OH \rightleftarrows H_2O + NH_3. \quad (3)$$

See protsess kulgeb osaliselt ka tavalisel temperatuuril (seepärast lõhnab ammooniumhüdroksüüd alati ammoniaagi järele).

Valemite (1) ja (3) kõrvutamisel näeme, et nad on vastastikku pöörduvad. See viitab sellele, et protsess

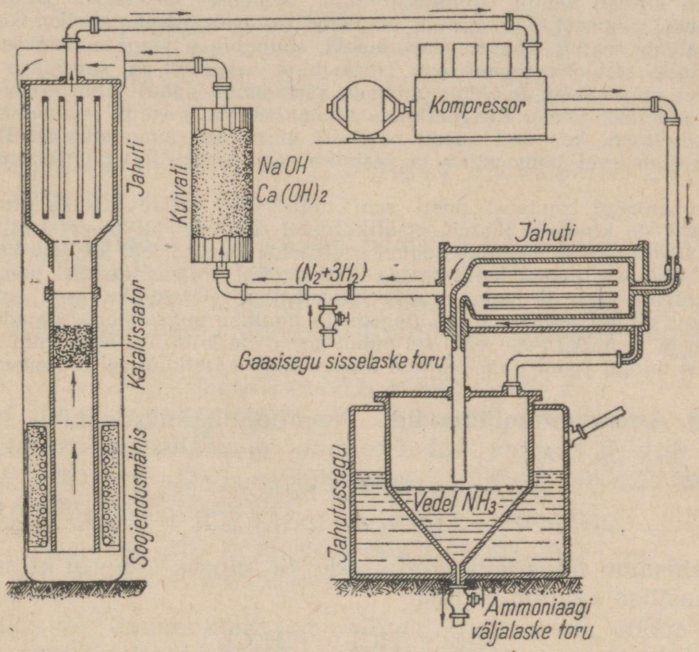
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

on pöörduv. Igal antud temperatuuril (püsival rõhul) tekib süsteemis kindel tasakaal. Temperatuuri tõstmine nihutab tasakaalu vasakule — ammooniumhüdroksüüdi lagunemise poole, kuna temperatuuri alanemisel nihkub tasakaal paremale (NH_4OH kontsentratsiooni suurenemise poole).

Kõrvutame nüüd võrrandid (3) ja (2). Üks nendest (2) on elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrand, teine (3) aga termilise dissotsiatsiooni võrrand. Reaktsiooni (2) saadusteks on ioonid, reaktsiooni (3) saadusteks aga molekulid, mis on võimelised iseseisvalt olelema. Ammoniaagi kontsentreerituim vesilahus sisaldab 35% NH_3. Sellise vesilahuse erikaal on 0,882. Tavaline, reaktiivina müügil olev ammoniaagi vesilahus sisaldab 25% NH_3 (erikaal 0,91). Apteekides müügil olev nuuskpiiritus sisaldab 10% NH_3 (erikaal 0,96).

Kuumutamisel temperatuurini 700° C laguneb ammoniaak lämmastikuks ja vesinikuks (termiline dissotsiatsioon):

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2.$$



Joon. 73. Ammoniaagi sünteesimiseks kasutatava tööstusliku seadme skeem.

§ 7. Ammoniaagi tööstuslik tootmine. Tööstuses saadakse ammoniaaki käesoleval ajal õhulämmastiku ja vesiniku vahetul ühendamisel. Lämmastik ühineb vesinikuga järgmise võrrandi kohaselt:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}.$$

See reaktsioon on pöörduv. Igal temperatuuril ja rõhul kujuneb süsteemis välja kindel koguseline suhe ammoniaagi ja lähtegaaside (vesiniku ning lämmastiku) vahel.

Ammoniaagi tootmiseks valitakse kõige soodsamad temperatuuri ja rõhu tingimused. Ühtede meetodite puhul näiteks toimub ammoniaagi süntees temperatuuril 600° C ja rõhul 200 at, kuna teiste meetodite puhul kasutatakse kõrgemat rõhku (750—1000 at). Ammoniaagi saagise tõstmiseks kasutatakse katalüsaatoreid, peamiselt rauda, mis on aktiveeritud mitmesuguste lisanditega (kaaliumi, alumiiniumi jt. elementide ühenditega). Seega tuleb ammoniaagi tööstuslikul sünteesimisel üheaegselt kasutada keemilise protsessi kolme kõige tähtsamat tegurit: kõrget temperatuuri, kõrget rõhku ja aktiivseid katalüsaatoreid.

Joonisel 73 on kujutatud õhulämmastikust ammoniaagi sünteesimise seadme üldskeem. Vastava rõhuni kokku surutud lämmastiku ja vesiniku segu (1 ruumala lämmastikku + 3 ruumala vesinikku) suunatakse sisselaskeventiilist kuivati kaudu sünteesikolonni. Viimases asetseva katalüsaatori vahendusel lämmastik ja vesinik ühinevad osaliselt ammoniaagiks. Gaasisegu, mis sisaldab teatud koguse ammoniaaki, suunatakse seejärel kogujasse, kus ammoniaaki sisaldavat gaasisegu jahutatakse tugevasti ja surutakse kokku; seejuures ammoniaak veeldub (mõnede süsteemide puhul lahustatakse tekkinud ammoniaak vees). Reageerimata lämmastik ja vesinik suunatakse jälle sünteesikolonni, kus nad uuesti osaliselt ühinevad ammoniaagiks. Tsirkulatsioon kestab kuni lämmastiku ja vesiniku segu praktiliselt täieliku ammendamiseni.

Ammoniaagi sünteesi peeti seni tüüpiliseks katalüütiliseks protsessiks. Nüüd aga on kindlaks tehtud, et ülikõrgetel rõhkudel (4000—5000 at) on võimalik lämmastiku ja vesiniku segust sünteesida ammoniaaki ka ilma katalüsaatorita, kusjuures ammoniaagi saagis läheneb 100 protsendile. Sel meetodil on rida olulisi paremusi: pole vajalik lämmastiku ja vesiniku segu ringlemine aparatuuris ning langeb ära lähtegaaside hoolika puhastamise vajadus (lämmastiku ja vesiniku segu võib sel puhul sisaldada kuni 5% H_2S, kuni 25% CO jne., mis mingil juhul pole lubatud ammoniaagi katalüütilisel tootmisel).

§ 8. Ammooniumiühendid. Ammooniumhüdroksüüdi NH_4OH kui leelise ja hapete vahel toimub neutraliseerumisreaktsioon, näiteks:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O;$$
$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Neidsamu ühendeid võib saada ka hapete vahetul küllastamisel gaasilise ammoniaagiga:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl; \quad (1)$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4. \quad (2)$$

NH_4Cl ja $(NH_4)_2SO_4$ on oma keemiliselt iseloomult tüüpilised soolad. Järelikult võib reaktsioone (1) ja (2) vaadelda neutraliseerumisreaktsiooni eriliigina, kus puudub vee eraldumine. Seejuures tekkivate ühendite tähelepanuväärseks iseärasuseks on see, et neis puudub metalli katioon, mille osa etendab aatomirühm NH_4. See rühm ei saa eksisteerida iseseisva osakesena, vaid ainult radikaalina (s. t. molekuli osana). Radikaali NH_4 nimetatakse a m m o o n i u m i k s.

Näitena toome mõnede ammooniumrühma sisaldavate ühendite nimetused:

NH_4OH — ammooniumhüdroksüüd,
NH_4Cl — ammooniumkloriid,
$(NH_4)_2SO_4$ — ammooniumsulfaat.

Ammooniumrühm on positiivselt ühevalentne. Keemiliste omaduste poolest on ammooniumiühendid väga sarnased leelismetallide ühenditega ning koostiselt nendega samatüübilised, näiteks:

ammooniumiühendid	kaaliumiühendid
$\overset{+1}{NH_4}\overset{-1}{OH}$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{OH}$
$\overset{+1}{NH_4}\overset{-1}{Cl}$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl}$
$\overset{+1}{NH_4}\overset{-1}{NO_3}$	$\overset{+1}{K}\overset{-1}{NO_3}$
$\overset{+1}{(NH_4)_2}\overset{-2}{CO_3}$	$\overset{+1}{K_2}\overset{-2}{CO_3}$

Järelikult:

ammoonium NH_4 on positiivselt ühevalentne metallisarnane radikaal (katioon).

Enamik ammooniumisoolasid lahustub hästi vees nagu leelismetallide sooladki (vt. lahustuvuse tabelit IX ptk., § 12). Paljud ammooniumisoolad lenduvad (sublimeeruvad) kergesti soojendamisel, kusjuures nad lagunevad (termiline dissotsiatsioon). Näiteks:

$$\underset{\text{ammoonium-kloriid}}{NH_4Cl} \rightleftarrows NH_3 + HCl. \qquad (3)$$

Ammooniumisoolade soojendamisel leelistega eraldub viimaste toimel ammoniaak, näiteks:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH;$$
$$NH_4OH = H_2O + NH_3\uparrow.$$

Eralduvat ammoniaaki on võimalik avastada lõhna järgi. Reaktsiooni leelistega kasutatakse seetõttu ammooniumiühendite olemasolu avastamiseks. Järelikult leelised on ammooniumrühma reaktiiviks.

§ 9. Ammoniaagi ja ammooniumiühendite kasutamine. Tööstuses ja majapidamises saadakse ammoniaagi abil külmutusseadmeis (külmutushooned, külmutuskapid) kunstlikult madalat temperatuuri. Ammoniaagiga töödeldakse ka metallide pealispinda (terase nitreerimine; vt. XXIII ptk., § 12).

Ammoniaagi vesilahust (ammooniumhüdroksüüdi NH_4OH) tarvitatakse laboratooriumides nõrga leelisena.

Ammoniaaki kasutatakse veel sooda tootmisel ning ka värvi-

misel. Nuuskpiiritust kasutatakse arstiteaduses. Kõige suurem osa toodetud ammoniaagist aga töödeldakse keemiliselt:

1) ammooniumisooladeks,
2) lämmastikhappeks ja mitmesugusteks nitraatideks ning
3) sünteetiliseks karbamiidiks $CO(NH_2)_2$.

Ammooniumisoolasid kasutatakse väetistena.

§ 10. Lämmastiku hapnikuühendid. Tavalistes tingimustes lämmastik ja hapnik ei ühine omavahel, mistõttu ongi võimalik nende samaaegne eksisteerimine õhus. Vastavates tingimustes aga moodustab lämmastik hapnikuga mitu oksüüdi, milledel on peamiselt hapete anhüdriidide iseloom, sest lämmastik on metalloid:

Lämmastiku oksüüdid:		Vastavad happed:	
Dilämmastikoksüüd	N_2O	Hüpolämmastikushape .	$H_2N_2O_2$
Lämmastikoksüüd	NO	Tundmatu	—
Dilämmastiktrioksüüd ehk lämmastikushappe anhüdriid	N_2O_3	Lämmastikushape . . .	HNO_2
Lämmastikdioksüüd . . .	NO_2	Hapete segu . . .	HNO_2+HNO_3
Dilämmastiktetroksüüd . .	N_2O_4		
Dilämmastikpentoksüüd ehk lämmastikhappe anhüdriid .	N_2O_5	Lämmastikhape	HNO_3

Kõikide lämmastiku oksüüdide tekkimisel neeldub soojust, s. t. nad on endotermilised ained.

Dilämmastikoksüüd N_2O on värvuseta, nõrga lõhnaga gaas. Selle gaasi väikeste koguste sissehingamine mõjub erutavalt närvisüsteemile (seepärast nimetatakse teda vahel ka „naerugaasiks"). Kõrgematel temperatuuridel toimib ta tugeva oksüdeerijana. Dilämmastikoksüüdile vastab hüpolämmastikushape ehk alalämmastikushape $H_2N_2O_2$. Seni pole korda läinud selle happe vahetu saamine N_2O ja H_2O ühendamisel. Hüpolämmastikushape on ebapüsiv ühend, mis laguneb kergesti plahvatusega. Selle happe tuntud soolasid nimetatakse hüponitrititeks ja nad on samuti ebapüsivad ühendid.

Lämmastikoksüüd (NO) on värvuseta gaas, mis õhu käes kergesti oksüdeerub pruuniks lämmastikdioksüüdiks:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Lämmastikdioksüüd NO_2 on oksüdeerija. Lämmastikdioksüüd oksüdeerib näiteks väävlishappe anhüdriidi väävelhappe anhüdriidiks ($SO_2 \rightarrow SO_3$); sellel põhineb väävelhappe saamine kambrimenetlusel. Jahutamisel muutub lämmastikdioksüüd kollakaks vedelikuks, mis tardub temperatuuril —10° C värvuseta kristallideks koostisega N_2O_4 (dilämmastiktetroksüüd). Toimub polümeriseerumine (molekulide liitumine): $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. Temperatuuri tõusmisel lagunevad molekulid N_2O_4 järk-järgult lämmastikdioksüüdi molekulideks: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$.

§ 11. Lämmastikushappe anhüdriid ja lämmastikushape. Lämmastikushappe anhüdriid ehk dilämmastiktrioksüüd N_2O_3 on madalatel temperatuuridel sinine vedelik, mis jahutamisel alla —102° C tardub heleşinisteks kristallideks. Temperatuuril 3,5° C muutub ta värvuselt roheliseks ja keeb, lagunedes seejuures lämmastikoksüüdiks ja lämmastikdioksüüdiks järgmise võrrandi kohaselt:

$$N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Lämmastikushappe anhüdriid annab veega lämmastikushappe HNO_2:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2.$$

Lämmastikushape on ebapüsiv ühend. Teda on võimalik saada ainult lahja vesilahusena. Kontsentreerituma lahuse saamise katsel laguneb ta lämmastikushappe anhüdriidiks ja veeks, kusjuures lämmastikushappe anhüdriid omakorda laguneb lämmastiku oksüüdideks.

Nii näiteks väävelhappe toimel naatriumnitritisse $NaNO_2$ kulgevad järgmised keemilised reaktsioonid:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2,$$
$$2HNO_2 = H_2O + N_2O_3,$$
$$N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Reaktsiooni lõpptulemusena tekivad seega lämmastikoksüüd ja lämmastikdioksüüd.

Lämmastikushappe soolad (nitritid) on happest tunduvalt püsivamad. Praktilise tähtsusega on ainult naatriumnitrit $NaNO_2$, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt n i t r i t i k s (kasutatakse värvainete valmistamisel, orgaanilise sünteesi puhul jne.).

§ 12. Lämmastikhappe anhüdriid. Lämmastikhappe anhüdriidi ehk dilämmastikpentoksüüdi saadakse lämmastikhappe destilleerimisel fosforhappe anhüdriidiga:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

ehk

$$N_2O_5 \cdot H_2O + P_2O_5 = P_2O_5 \cdot H_2O + N_2O_5.$$

Lämmastikhappe anhüdriid N_2O_5 on kõige hapnikurikkam lämmastiku oksüüd. Ta on värvuseta kristalliline aine, mis sulab temperatuuril 30° C. Lämmastikhappe anhüdriid reageerib energiliselt veega, andes seejuures lämmastikhappe:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

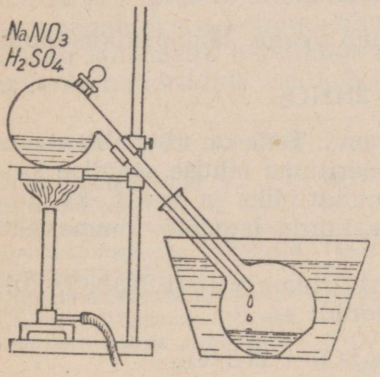
Lämmastikhappe anhüdriid on hügroskoopne, õhus kergesti märguv aine. Kuumutamisel laguneb ta lämmastikdioksüüdiks ja hapnikuks:

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2.$$

§ 13. Lämmastikhape. Laboratooriumis saadakse lämmastikhapet kontsentreeritud väävelhappe toimel salpeetrisse:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Et lämmastikhape on väävelhappest lenduvam (lämmastikhape keeb temperatuuril 86 ° C, väävelhape aga temperatuuril 340° C), siis destilleerub retorti (joon. 74) paigutatud väävelhappe ja salpeetri segu soojendamisel tekkiv lämmastikhape esimesena ning ta kogutakse veega jahutatavasse kolbi. Saadava happe kollakas värvus on tingitud lämmastikdioksüüdist, mis tekib lämmastikhappe osalisel lagunemisel ($2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$) ning lahustub happes.



Joon. 74. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis.

Tööstuses saadi lämmastikhapet varem samuti väävelhappe toimel salpeetrisse. Käesoleval ajal aga toodetakse lämmastikhapet peaaegu eranditult õhulämmastikust. Selleks otstarbeks kasutati alguses lämmastiku ja hapniku ühinemisreaktsiooni elektrikaarleegi temperatuuril. Seejuures kulgevaid protsesse võib avaldada järgmiste võrrandite abil:

1. Lämmastik ühineb hapnikuga elektriahjus lämmastikoksüüdiks*:

$$N_2 + O_2 = 2NO - 43{,}2 \text{ kcal.}$$

2. Lämmastikoksüüd oksüdeerub õhuhapniku toimel lämmastikdioksüüdiks:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 26{,}9 \text{ kcal.}$$

3. Lämmastikdioksüüd moodustab veega lämmastikhappe:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO + 32{,}5 \text{ kcal.}$$

Viimasel reaktsioonil tekkivat lämmastikoksüüdi NO oksüdeeritakse uuesti jne.

Lämmastikhappe tootmiseks kaarleegimenetlusel kulub väga palju elektrienergiat. See ongi põhjuseks, miks seda menetlust nüüd peaaegu üldse ei kasutata.

Peaaegu kogu lämmastikhape saadakse käesoleval ajal ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel (kontaktmenetlusel).

---

* Kilokalorites antud reaktsioonisoojused on toodud ainult informatsiooniks. Nende meelespidamine pole kohustuslik.

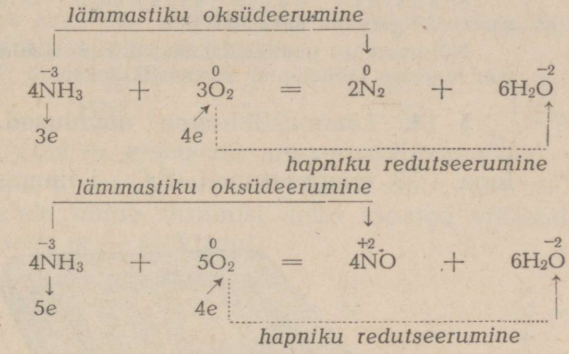
Õhus ammoniaak ei põle, kuid hapniku keskkonnas võib ta põleda järgmise võrrandi kohaselt:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2 \uparrow . \quad (1)$$

Selle reaktsiooni puhul oksüdeerub ammoniaak ainult kuni lämmastikuni. Kui aga juhtida ammoniaagi ja õhu segu üle kuuma plaatina (katalüsaatori), siis oksüdeerub ammoniaak sügavamalt:

$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO + 216{,}6\ \text{kcal}. \quad (2)$$

Kaks viimast reaktsiooni võib esitada elektronse oksüdeerumis-redutseerumisprotsessina:



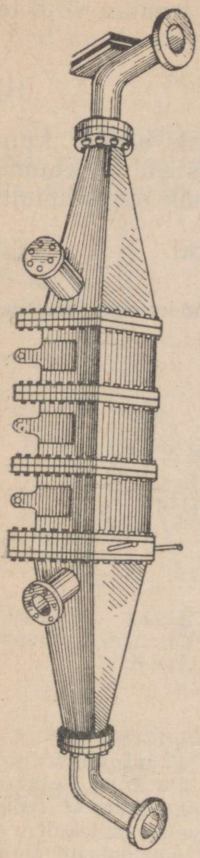
Esimesel reaktsioonil oksüdeerub lämmastiku-ioon N^{-3} kuni elektriliselt neutraalse aatomini, kusjuures iga lämmastiku-ioon annab ära kolm elektroni (nagu noole juures näidatud). Elektriliselt neutraalne hapnikuaatom O redutseerub negatiivselt kahevalentseks hapniku-iooniks O^{-2}. Hapniku molekuliga O_2 liituvad neli elektroni (samuti näidatud noole juures). Neli ammoniaagi molekuli NH_3 annavad ära kaksteist elektroni, mida võtavad vastu kolm hapniku molekuli (igaüks neli elektroni).

Teise reaktsiooni puhul oksüdeerub lämmastik sügavalt: ioonist N^{-3} kuni ioonini N^{+2}, kusjuures iga ammoniaagi molekuli koostises olev lämmastikuaatom annab ära viis elektroni; neli ammoniaagi molekuli annavad seega ära kokku kakskümmend elektroni, mida võtavad vastu viis hapniku molekuli (igaüks neli elektroni).

Tekkinud lämmastikoksüüdi NO edasine kasutamine toimub samuti nagu kaarleegimenetlusel.

Ammoniaagi oksüdeerimiseks tööstuslikes tingimustes juhitakse ammoniaagi ja õhu segu temperatuuril 500° C teatava kiirusega läbi kontaktaparaadi (konverteri), mis on varustatud plaatinast võrkudega (joon. 75). Joonisel 76 on eraldi kujutatud selline võrk. Saadud lämmastikoksüüd muudetakse lämmastikhappeks samal viisil nagu kaarleegimenetluse puhul.

Ammoniaagi oksüdeerimisel saadud lämmastikhape sisaldab 50—55% HNO_3. Teda kasutatakse kas mineraalväetiste valmistamiseks või ta kontsentreeritakse. Kontsentratsiooni tõstmiseks



Joon. 75.
Konverter ammoniaagi oksüdeerimiseks.

destilleeritakse lämmastikhapet koos kontsentreeritud väävelhappega erilistes aparaatides. Seejuures saadav hape sisaldab 96—98% HNO_3.

Müügil on tavaliselt järgmised lämmastikhappe sordid:

1) tehniline lämmastikhape: sisaldab 54—86% HNO_3, erikaal 1,39—1,51; sisaldab lisanditena kloriide, lämmastiku oksüüde ja rauasoolasid;

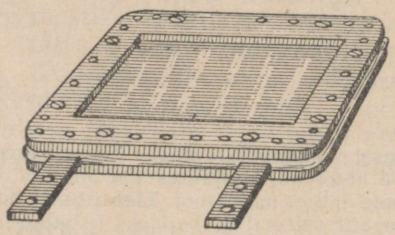
2) puhastatud lämmastikhape: sisaldab 55—80% HNO_3; ei sisalda lisanditena kloriide ega rauasoolasid;

3) keemiliselt puhas lämmastikhape: sisaldab 96% HNO_3, erikaal 1,50;

4) suitsev lämmastikhape: erikaal 1,52, sisaldab ligikaudu 99% HNO_3.

Niinimetatud punane lämmastikhape sisaldab suuremas koguses lahustunud lämmastikdioksüüdi NO_2.

§ 14. Lämmastikhappe omadused. Puhas lämmastikhape on värvuseta vedelik erikaaluga 1,53 temperatuuril 0° C. Lämmastikhape



Joon. 76. Plaatinatraadist võrk.

tahkub temperatuuril —42° C lumivalgete kristallidena ning keeb temperatuuril 86° C. Niiskes õhus ta suitseb tugevasti.

Lämmastikhape on tugev, keemiliselt väga aktiivne hape. Ta reageerib kergesti enamiku metallidega (välja arvatud kuld ja plaatina). Lämmastikhape annab suure hulga vees hästi lahustuvaid soolasid (peaaegu üldse ei anna vees lahustumatuid soolasid). Kontsentreeritud lämmastikhape tekitab nahale sattudes raskesti paranevaid põletishaavu (seepärast ettevaatust lämmastikhappe tarvitamisel!).

Lämmastikhape on vähepüsiv. Juba temperatuuril 0° C (eriti valguse käes) laguneb ta osaliselt järgmise võrrandi kohaselt:

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O.$$

Lämmastikhappe lagunemine tugevneb soojendamisel. Hapnik eraldub seejuures atomaarsel kujul, mistõttu lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Lämmastikhappe oksüdeerivat toimet võib tähele panna järgmiste katsete puhul: lämmastikhape valastab indigot (sinine värvaine); keevasse lämmastikhappesse visatud hõõguv söetükike ei kustu, vaid põleb eredalt happe pinnal; lämmastik- ja väävelhappe segusse tilgutatud tärpentin süttib kerge plahvatusega; jne.

Energilise oksüdeerijana reageerib lämmastikhape paljude metallide ja metalloididega. Sõltuvalt oksüdeeritavast elemendist ja happe kontsentratsioonist võib hape ise seejuures redutseeruda lämmastikdioksüüdiks NO_2, lämmastikoksüüdiks NO või isegi ammoniaagiks NH_3.

Võttes arvesse lämmastiku valentsi lämmastikhappes ning tema redutseerimise saadustes:

$$\overset{+5}{HNO_3} \qquad \overset{+4}{NO_2} \qquad \overset{+2}{NO} \qquad \overset{-3}{NH_3}$$

võib lämmastikhappe lämmastikku sisaldava iooni redutseerumise protsessi, s. t. oksüdeeruva elemendi aatomitelt või ioonidelt saadavate elektronide liitumist selle iooniga väljendada järgmiste võrranditega (*e* — elektron):

$$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N} \quad (+e)$$

Redutseerumine lämmastikdioksüüdiks

$$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+2}{N} \quad (+3e)$$

Redutseerumine lämmastikoksüüdiks

$$\overset{+5}{N} \rightarrow \overset{-3}{N} \quad (+8e)$$

Redutseerumine ammoniaagiks

Lahjendatud lämmastikhappe reageerimisel vasega näiteks toimub järgmine reaktsioon:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Selleks, et kujutada viimast reaktsiooni elektronse oksüdeerumis-redutseerumisprotsessina, tuleb tingimata arvesse võtta, et lämmastikhappe osa selles protsessis on kahesugune: osa lämmastikhappest toimib oksüdeerijana, teine osa aga ei võta oksüdeerumis-redutseerumisprotsessist osa ning annab soola. Seetõttu saab vase reageerimist lahjendatud lämmastikhappega kujutada järgmiselt:

vase oksüdeerumine

lämmastiku redutseerumine

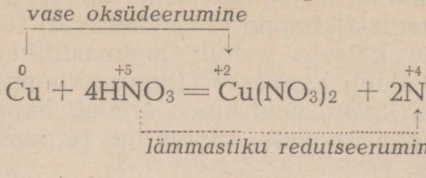
$$\overset{0}{3Cu} + \overset{+5}{2HNO_3} + \underline{6HNO_3} = \overset{+2}{2NO} + \underline{\overset{+2}{3Cu(NO_3)_2}} + 4H_2O.$$

$2e$ $3e$

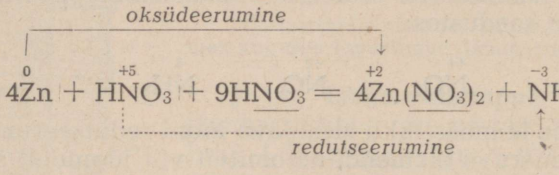
soola tekkimine

Oksüdeerumis-redutseerumisprotsessist mitte osa võttev lämmastikhape on alla kriipsutatud.

Kontsentreeritud lämmastikhape redutseerub vasega reageerimisel lämmastikdioksüüdiks NO_2:

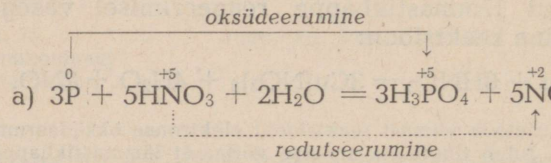


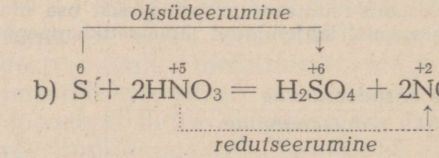
Lahjendatud lämmastikhappe reageerimisel selliste metallidega, nagu näiteks tsink, magneesium jt. redutseerub lämmastikhappes sisalduv lämmastik veel kaugemale — kuni ammoniaagini, mis happe liiaga moodustab soola (ammooniumnitraadi) järgmise võrrandi kohaselt (näiteks tsingi puhul):

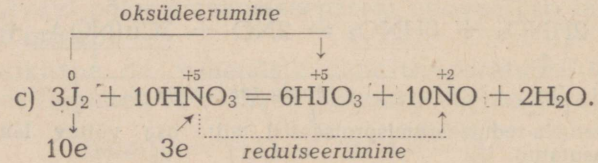


Lämmastikhapet iseloomustav iseärasus seisab selles, et tema reageerimisel metallidega ei eraldu gaasilist vesinikku (mida täheldatakse näiteks väävelhappe reageerimisel tsingiga). See on seletatav lämmastikhappe oksüdeerivate omadustega: vesinik, mis võiks eralduda lämmastikhappest selle reageerimisel metalliga, oksüdeerub veeks hapniku toimel, mis tekib happe osalisel lagunemisel.

Metalloidide oksüdeerumisel lämmastikhappe toimel tekivad nendele metalloididele vastavad happed, näiteks:







Raud kattub kontsentreeritud lämmastikhappe toimel oksüüdikihiga, mis kaitseb teda happe edasise mõju eest. Raud muutub, nagu öeldakse, passiivseks. Peale raua muutub kontsentreeritud lämmastikhappe suhtes passiivseks ka alumiinium. Lahjendatud lämmastikhape aga lahustab neid metalle, eraldades seejuures lämmastiku oksüüde.

Raua ja alumiiniumi passiivsust kasutatakse keemiatööstuses metallaparatuuri valmistamisel töödeks kontsentreeritud lämmastikhappega.

Segu, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest, nimetatakse kuningveeks.

Kuningvesi on tugev reaktiiv. Temas lahustuvad paljud ained, mis ei lahustu vees ega mitmesugustes hapetes. Kuningvees lahustuvad isegi niisugused metallid, nagu kuld, plaatina jt.

Kuningvee lahustav toime põhineb sellel, et lämmastikhape oksüdeerib soolhappe koostisse kuuluva vesiniku. Seejuures tekib atomaarne kloor:

$$HNO_3 + 3HCl = \underset{\text{nitrosüül-kloriid}}{NOCl} + 2H_2O + 2Cl.$$

Atomaarne kloor reageerib metallidega. Nii tekivad kuningvee reageerimisel kulla, plaatina ja teiste sarnaste metallidega vastavate metallide kloriidid, mitte aga nitraadid, näiteks $AuCl_3$, $PtCl_4$ jt.

Kontsentreeritud lämmastikhappe hoidmiseks kasutati varem ainult klaasnõusid. Nüüd hoitakse teda keraamilistes nõudes või kroomterasest valmistatud tsisternides ning reservuaarides. Käesoleval ajal transporditakse teda ka alumiiniumist tsisternides.

§ 15. Tähtsamad nitraadid. Lämmastikhappe soolasid nimetatakse nitraatideks. Ühealuselise happena annab lämmastikhape ainult neutraalseid soolasid. Naatriumnitraati $NaNO_3$, kaaliumnitraati KNO_3, ammooniumnitraati NH_4NO_3 ja kaltsiumnitraati $Ca(NO_3)_2$ nimetatakse ka salpeetriteks (ladinakeelsetest sõnadest *sal nitri* — „lämmastiku sool"). Naatriumnitraadi $NaNO_3$ suuri lademeid leidub Tšiilis (Lõuna-Ameerikas); seetõttu nimetatakse seda soola ka tšiili salpeetriks.

Tšiili salpeetrit, mis sisaldab 95% $NaNO_3$, kasutatakse väetisena. Ta oli omal ajal väga levinud väetis, kuid praegusel ajal on ta oma tähtsuse kaotanud (teda asendatakse õhulämmastikust valmistatud ainetega). Kaaliumnitraati KNO_3 kasutatakse musta püssirohu valmistamisel ning kaalium-lämmastikväetisena. Ammooniumnitraati NH_4NO_3 ja kaltsiumnitraati $Ca(NO_3)_2$ kasutatakse samuti peamiselt väetistena. Hõbenitraati ehk „põrgukivi" $AgNO_3$ kasutatakse arstiteaduses söövitava vahendina, fototööstuses valgustundlike paberite ja plaatide valmistamisel, peeglite valmistamisel jne.

Nitraadid lagunevad kuumutamisel. Kaaliumnitraat näiteks laguneb kuumutamisel järgmise võrrandi kohaselt:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2 \uparrow .$$

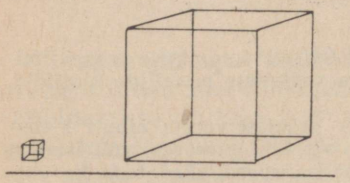
Hapniku eraldumist nitraadist saab avastada, kui katseklaasis olevale sulanud kaaliumnitraadile visata viimase soojendamisel tükike põlevat väävlit; väävel lööb seejuures eredalt leegitsema ja põleb kaaliumnitraadist eralduva hapniku arvel. Nitraatide omadusel kergesti hapnikku eraldada põhineb nende kasutamine püssirohu, ilutulestiku jne. valmistamisel.

Tavaline jahinduses kasutatav must püssirohi on kaaliumnitraadi (75%), väävli (10%) ja söe (15%) segu. Püssirohu põlemist kujutab järgmine võrrand:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Lõhkeained on kas mitmest ainest koosnevad mehaanilised segud, nagu näiteks must püssirohi, või keemilised ühendid, nagu nitroglütseriin, mille koostis avaldub valemiga $C_3H_5(NO_3)_3$. Lõhkeainetena toimivad keemilised ühendid on samuti suitsuta püssirohi, meliniit jt.

Lõhkeainena kasutatava keemilise ühendi saamiseks töödeldakse vastavat orgaanilist ainet nitreeriva seguga, s. t. kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe seguga. Tselluloosi (puuvilla, vati) töötlemisel nitreeriva seguga näiteks saadakse püroksüliin, mida tarvitatakse suitsuta püssirohtude valmistamiseks.



Joon. 77. Väike kuup näitab suitsuta püssirohu ruumala, suur kuup suitsuta püssirohu plahvatusel tekkinud gaaside ruumala.

Lõhkeainete toime plahvatusel on seletatav sellega, et nende põlemisel tekib momentaanselt suur kogus hõõgkuumi põlemisgaase (joon. 77), mis väikeses kinnises ruumis (näiteks püssipadrunis) tekitavad väga suure rõhu, sest neil pole võimalik seal vabalt paisuda. Suitsuta püssirohu puhul näiteks on see rõhk ligikaudu 38 000 kg/cm^2. Seega sarnaneb plahvatuse momendil tekkinud gaaside mõju mitmesajatonnise vasara löögiga. Sellest ongi tingitud lõhkeaine kohutav jõud, mis purustab kaljusid, paiskab raskeid mürske kümnete kilomeetrite kaugusele, juurib puid jne.

§ 16. Lämmastik põllumajanduses. Lämmastik on taimede toiteelement. Taimed omastavad lämmastikku mullavedelikus (mullalahuses) sisalduvate lahustunud lämmastikuühendite kujul. Lämmastikuühendite peamine mass aga esineb mullas vees lahustumatute ja seega taimedele vahetult kättesaamatute orgaaniliste ainete kujul (peamiselt taimede surnud jäätmed). Bakterite toimel laguneb mulla surnud orgaaniline aine, kusjuures lagunemisprotsessi lõppsaadusteks on CO_2, H_2O ja mineraalsoolad (orgaaniliste ainete „mineraliseerumine"). Esialgu tekib seejuures ammoniaak (ammoniseerumisprotsess). Ammoniaak moo-

dustab mullas sisalduvate hapetega ammooniumisoolasid, millest taimed on juba suutelised lämmastikku omastama. Märksa suurem osa mulla ammoniaagist aga oksüdeerub bakterite toimel esialgu lämmastikushappeks:

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O$$

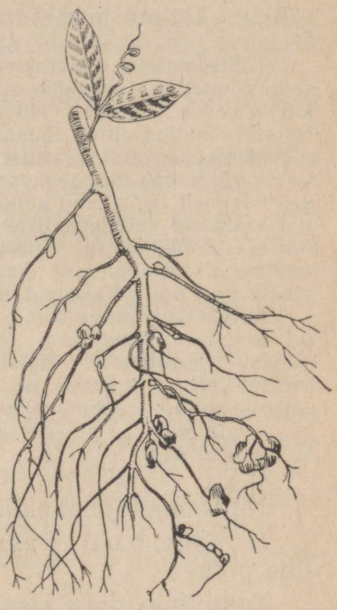
ja seejärel lämmastikhappeks:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3.$$

Nitraatide tekkimist mullas bakterite toimel nimetatakse nitrifikatsiooniks. Baktereid, mis oksüdeerivad ammoniaaki lämmastikushappeks, nimetatakse nitritbakteriteks ehk nitroosobakteriteks; lämmastikushapet lämmastikhappeks oksüdeerivaid baktereid nimetatakse nitraatbakteriteks ehk nitrobakteriteks. Nitrifikatsiooniprotsessi tulemusena tekkiv lämmastikhape reageerib mullas olevate sooladega ning muudab need vees kergesti lahustuvateks ja taimede poolt omastatavateks nitraatideks, näiteks:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Peale nitrifikatsiooni on veel teisi võimalusi mulla lämmastikuühendite-sisalduse suurendamiseks taimedele vahetult omastamatu õhulämmastiku arvel. Selles suhtes etendavad tähtsat osa nn. mügarbakterid, mis asuvad erilistes mügarates (mugulates) liblikõieliste sugukonda kuuluvate taimede (ristiku, herne, viki, oa, lupiini jt.) juurtel (joon. 78).



Joon. 78. Mügarbakterid herne juurtel.

Need bakterid omastavad õhulämmastikku ja ehitavad sellest keerukaid orgaanilisi lämmastikuühendeid, mida siis liblikõielised taimed kasutavad.

Liblikõieliste taimede lämmastikuühendeid sisaldavate jäätmete mineraliseerumisel rikastub muld nitraatidega. Seega saab liblikõieliste taimedega tunduvalt tõsta mulla kvaliteeti.

Mullas leidub ka vabalt elutsevaid baktereid, mis on võimelised omastama õhulämmastikku. Selle rühma kõige levinumaks bakteriks on nn. azotobakter (ehk lämmastikubakter). Azotobakterite väljasuremisel mineraliseeruvad nende kehades sisalduvad lämmastikuühendid, mis on sünteesitud õhulämmastikust, ning rikastavad mulda taimede toitmiseks vahetult kõlblike lämmastikuühenditega.

Mulla lämmastikuühendite varu täiendavate bakterite kõrval on olemas ka baktereid, mis lagundavad juba olemasolevaid lämmastikuühendeid taimedele kasutamatuks gaasiliseks lämmastikuks. Niisuguseid baktereid nimetatakse denitrifitseerivateks bakteriteks ning protsessi ennast denitrifikatsiooniks. Selle protsessi tulemusena võib taimedele vahetult kättesaadavate lämmastikuühendite üldkogus mullas järsult väheneda. Denitrifikatsiooni üheks peapõhjuseks on puudulik õhu juurdevool mulda. Seetõttu on mulla õigel harimisel ka selles suhtes väga suur tähtsus.

§ 17. Mineraalväetised. Koos teiste agrotehniliste võtetega tõstab väetamine tunduvalt kõikide taimekultuuride saagikust. Kolhoosides ja sovhoosides kasutatakse suurtes kogustes mitmesuguseid majapidamises saadavaid väetisi: sõnnikut, virtsa, turbakomposti, tuhka ja teisi. Õigel säilitamisel ja otstarbekohaselt korraldatud kogumisel saab nende väetiste kogust tunduvalt suurendada.

Majapidamises saadavate väetiste olemasolu aga ei vähenda tööstuslikult toodetavate kunstlike mineraalväetiste tähtsust.

Kogemused näitavad, et suurimaid saake saadakse just orgaaniliste väetiste ja mineraalväetiste ühisel kasutamisel.

Tähtsamateks mineraalväetisteks on lämmastik-, fosfor- ja kaaliumväetised. Väetist, mis sisaldab ainult ühte taime toiteelementi, nimetatakse ühekülgseks väetiseks. Nii näiteks ammooniumnitraat NH_4NO_3, mis sisaldab toiteelemendina ainult lämmastikku, kuulub ühekülgsete väetiste hulka. Käesoleval ajal pööratakse erilist tähelepanu väetistele, mis samaaegselt sisaldavad kahte või kolme toiteelementi. Need on nn. mitmekülgsed väetised. Mitmekülgsed väetised jagunevad kahte rühma: sega- ja liitväetisteks. Segaväetisi saadakse valmisväetiste lihtsal segamisel. Näiteks võib segada salpeetrit (lämmastikväetis) sülviniidiga (kaaliumväetis) ning saadud segu kasutada väetisena. Segaväetised sisaldavad tavaliselt peale taimedele vajalike toitainete veel palju lisandeid. Seepärast on suurema tähtsusega liitväetised.

Liitväetiste hulka kuuluvad väetised, mis sisaldavad mitut toiteelementi, on suurima võimaluseni vabastatud kõrvalainetest ning kujutavad endast puhast tehasetoodet. Sageli saab sellise väetise koostist avaldada keemilise valemi abil. Liitväetise näiteks on kaaliumnitraat KNO_3, mis sisaldab kahte toiteelementi — lämmastikku ja kaaliumi.

Kaaliumväetisi käsitletakse XXI peatüki 4. paragrahvis, fosforväetisi järgmises peatükis.

Tähtsamad lämmastikväetised on järgmised:

1. Ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$ on valge kristalliline pulber.

Tehniline toode sisaldab 21% lämmastikku.

2. Ammooniumsalpeeter ehk lühendatult amsalpeeter (ammooniumnitraat) NH_4NO_3 on lämmastikurikas väetis, sisaldab 33% lämmastikku. Ta mõjub hästi mitmesugustel muldadel, kuid tal on rida olulisi puudusi: ta märgub niiske õhu käes seismisel, kuivamisel aga moodustab kõvu panku („paatub"). Kuivas olekus on ammooniumsalpeeter plahvatusohtlik. Seepärast

ei soovitata teda tarvitada puhtal kujul, vaid teda kasutatakse teiste väetiste, näiteks ammooniumsulfaat-nitraadi valmistamiseks.

3. Ammooniumsulfaat-nitraat $(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$ on ammooniumnitraadi puudustest vaba väetis, mis sisaldab 26% lämmastikku. Hea väetis, eriti kartulile, suhkrupeedile ja teistele kultuuridele.

4. Kaaliumsalpeeter (kaaliumnitraat) KNO_3 on väärtuslik lämmastik-kaaliumväetis, kuid ei vasta headele lämmastik-kaaliumväetistele esitatavatele nõuetele (need väetised peavad sisaldama lämmastikku ja kaaliumi — K_2O kujul — võrdsetes kogustes või isegi rohkem lämmastikku). Kaaliumsalpeeter aga sisaldab kaaliumi ligikaudu kolm korda lämmastikust rohkem. Kui selle väetise kasutamisel lähtutakse mulla lämmastikuvajadusest, siis raisatakse asjatult kaaliumi; lähtudes aga kaaliumivajadusest, antakse mullale liiga vähe lämmastikku. Seepärast kasutatakse kaaliumsalpeetrit peamiselt koos teiste väetistega.

5. Lubisalpeeter* (kaltsiumnitraat) $Ca(NO_3)_2$ on hea lämmastikväetis, mis sisaldab ligikaudu 13% lämmastikku.

6. Tšiili salpeeter (naatriumnitraat) $NaNO_3$ sisaldab 15—16% lämmastikku. Teda ei kasutata NSV Liidus peaaegu üldse (importkaubana on ta kallis ning teda asendatakse paremate kodumaiste väetistega).

7. Ammooniumkloriid (salmiaak) NH_4Cl on valge pulber, mis sisaldab 25% lämmastikku.

8. Karbamiid $CO(NH_2)_2$ on väga hea väetis, mis sisaldab 46% lämmastikku ning on kasutatav kõikide kultuuride puhul.

9. Kaltsiumtsüaanamiid $CaCN_2$ on must pulber, mis sisaldab ligikaudu 20% lämmastikku. Hooletul säilitamisel rikneb ta kergesti.

Lämmastik-fosforväetisi käsitletakse järgmises peatükis.

§ 18. Lämmastikutööstuse tähtsus. Keemiatööstuse arengu näitajaks oli veel hiljuti väävelhappe toodangu ja tarbimise suurus. Viimasel ajal aga on juhtiv osa maailma keemiatööstuses üle läinud lämmastikutoodete tööstusele, esimeses järjekorras lämmastikhappetööstusele. Selle põhjus saab selgeks, kui tuletada meelde, et lämmastikhape on heade väetiste ja tähtsate lõhkeainete valmistamise lähteaineks. Peale selle etendab ta suurt osa sünteetiliste värvainete, plastmasside, paljude arstimite jne. valmistamisel.

Mõningatel rahuajal kasutatavatel lämmastikuühenditel on samaaegselt ka suur sõjaline tähtsus. Nii näiteks pikriinhapet $C_6H_2(NO_2)_3OH$, mis on villa ja siidi värvaine, kasutatakse sulatatud olekus lõhkeainena meliniidi nime all.

---

* Kaltsiumnitraati nimetati varem ka „norra salpeetriks", sest tema sünteetiline tootmine õhulämmastikust sai alguse Norras. *Tõlk.*

Tööstuse vajadus lämmastikuühendite järele määras lämmastikukeemia arengu iseloomu ja suuna. Teostati ja teostatakse rida teaduslikke uurimistöid õhulämmastiku kõige paremate sidumistingimuste selgitamise alal, lämmastiku ja vesiniku segu saamise otstarbekohase menetluse väljatöötamise alal, katalüsaatorite valiku alal, ammoniaagi oksüdeerimise tingimuste selgitamise alal jne. Teiselt poolt on teoreetilised saavutused ja avastused lämmastikukeemia alal avaldanud suurt mõju lämmastikutööstuse arengule. Teooria ja praktika on omavahel tihedalt seotud, kusjuures juhtijaks ja suunajaks on praktika, tööstus.

Tsaari-Venemaal ei olnud peaaegu mingit lämmastikutööstust, NSV Liidus aga areneb see hiiglasliku tempoga ning on muutunud üheks kõige arenenumaks rahvamajanduse haruks. Nõukogude lämmastikutööstus kuulub käesoleval ajal maailma lämmastikutööstuse esiridadesse.

§ 19. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamine. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide hulka kuuluvad, nagu juba varem mainitud, need reaktsioonid, millede puhul reageerivate ainete aatomite või ioonide vahel toimub elektronide üleminek; seejuures muutub ka reaktsioonist osa võtvate keemiliste elementide valents. Tuleb vahet teha oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide ja tavaliste vahetusreaktsioonide vahel (viimaste puhul ei esine elektronide üleminekut ega reageerivate elementide valentsi muutusi). Näited:

1) Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioon:

$$\overset{0}{3Cu} + 2\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3 = 3\overset{+2}{Cu}O + 2\overset{+2}{N}O + H_2O.$$

2) Vahetusreaktsioon:

$$\overset{+2}{Cu}O + 2H\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+2}{Cu}(\overset{+5}{N}O_3)_2 + H_2O.$$

Esimese reaktsiooni puhul muutub vase ja lämmastiku valents, teise puhul mitte.

Vahetusreaktsioonide võrrandite koostamise metoodikat vaatlesime IX peatüki paragrahvis 13. Nüüd käsitleme oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamise metoodikat.

Võrrandite koostamisel tuleb tingimata silmas pidada järgmist:

1) Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide puhul toimub elektronide ümberpaigutumine ainult oksüdeerija ning redutseerija vahel. Vabade elektronide äraandmist ega juurdevõtmist siin ei esine. Järelikult peab oksüdeerija poolt juurdevõetavate elektronide arv võrduma samas reaktsioonis redutseerija poolt äraantavate elektronide arvuga.

2) Iga keemilise elemendi aatomite või ioonide üldarv reaktsiooni võrrandi paremal ja vasakul poolel peab olema võrdne*.

* Nagu teada, on see algtingimuseks iga keemilise võrrandi puhul.

Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamise metoodikaga tutvumiseks käsitleme järgmisi näiteid:

I. Fosfori oksüdeerumine lämmastikhappe toimel. Fosfor oksüdeerub lämmastikhappe toimel fosforhappeks H_3PO_4, kuna lämmastikhape ise redutseerub lämmastikoksüüdiks NO.

1. Koostame reaktsiooni skeemi:

$$P + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO. \qquad (1)$$

2. Leiame, mitu elektroni annab ära oksüdeeruva elemendi aatom või ioon.

Iga elektriliselt neutraalne fosforiaatom P oksüdeerub siin positiivselt viievalentseks iooniks P^{+5} (mis kuulub H_3PO_4 koostisse), kaotades seejuures viis elektroni. Tähistame seda fosfori keemilisest sümbolist eemalduva noolega:

fosfori oksüdeerumine

$$\overset{0}{P} + HNO_3 \rightarrow \overset{+5}{H_3PO_4} + NO. \qquad (2)$$

$5e$

3. Leiame, mitu elektroni võtab juurde redutseeruva elemendi aatom või ioon.

Iga positiivselt viievalentne lämmastiku-ioon N^{+5} redutseerub siin positiivselt kahevalentseks lämmastiku-iooniks N^{+2}, võttes juurde kolm elektroni. Tähistame seda lämmastiku keemilise sümboli poole suunatud noolega:

$$P + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow H_3PO_4 + \overset{+2}{NO}. \qquad (3)$$

$3e$

lämmastiku redutseerumine

4. Kõrvutame oksüdeeruva elemendi ioonide poolt äraantavate elektronide arvu redutseeruva elemendi ioonidega liituvate elektronide arvuga.

Fosforiaatomite poolt äraantavad elektronid liituvad lämmastikuaatomitega. Ühelt keemiliselt elemendilt teisele üleminevate elektronide üldarv võrdub ühe fosforiaatomi poolt äraantavate elektronide arvu (5) ja ühe lämmastikuaatomi poolt juurdevõetavate elektronide arvu (3) väikseima ühiskordsega, s. t. on 15. Kolm fosforiaatomit annavad ära 15 elektroni. Kirjutame fosfori sümboli ette koefitsiendi 3 (3P). Need 15 elektroni liituvad viie lämmastiku-iooniga. Kirjutame lämmastikhappe valemi ette teguri 5 ($5HNO_3$). Nii leiame oksüdeerija ning redutseerija koefitsiendid:

$$3P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO. \qquad (4)$$

$5e$ $3e$

Leitud koefitsiendid kanname kohe pikkade noolte abil reaktsioonivõrrandi paremale poolele vastavate oksüdeerumis-redutseerumissaaduste juurde:

$$3P + 5HNO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO. \qquad (4a)$$

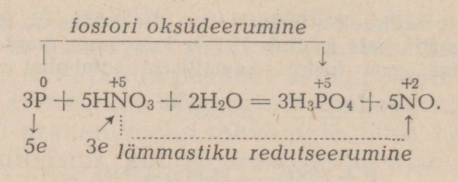
5. Ülejäänud koefitsiendid leiame üksikute keemiliste elementide aatomite arvu liitmisel nii võrrandi vasakul kui ka paremal poolel.

Viimase tehte puhul selgub, et võrrandi vasakul poolel esineb vesiniku- ja hapnikuaatomite puudujääk. Sellisel juhul täiendatakse reaktsiooni võrrandit teatava arvu vee molekulidega, mis on täiesti õigustatud, sest oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonid toimuvad vesilahuses ning sagedasti võtab vesi vahetult reaktsioonist osa. Toodud näite puhul puudub võrrandi vasakul poolel

kaks molekuli vett. Pärast võrrandi täiendamist vee molekulidega saame fosfori ja lämmastikhappe vahel toimuva oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooni võrrandi tema lõppkujul:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO. \quad (5)$$

On selge, et koostatavat võrrandit ei tarvitse mitu korda ümber kirjutada. Kirjutanud seda üks kord, teostatakse kõik eespool toodud tehted järk-järgult ühe ja sama võrrandiga kuni võrrandi lõppkuju leidmiseni, mis antud juhul on järgmine:



Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooni võrrandi koostamiseks tuleb seega:

1) koostada reaktsiooni skeem, kirjutades üles nii reaktsiooni kõikide lähteainete kui ka saaduste keemilised valemid;

2) võrrelda elementide valentsi nii reaktsiooni skeemi paremal kui ka vasakul poolel, et selgitada oksüdeeruvat ja redutseeruvat elementi (need elemendid on soovitav ühendada vastavate pealkirjadega varustatud nooltega, nagu on näha toodud näidetes);

3) arvutada redutseerija molekuli poolt äraantavate ning oksüdeerija* molekuli poolt juurdevõetavate elektronide arv. Need arvud märkida vastavalt noolte juurde;

4) lähtudes noolte juurde märgitud arvude väikseimast ühiskordsest, kirjutada koefitsiendid oksüdeerija ning redutseerija valemi ette; need koefitsiendid kanda pikka noolt mööda võrrandi paremale poolele oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooni tagajärjel tekkinud ainete valemite ette;

5) leida nagu tavaliselt koefitsiendid ülejäänud ainete valemitele, liites üksikute elementide aatomite või tervete radikaalide arvud nii võrrandi vasakul kui ka paremal poolel.

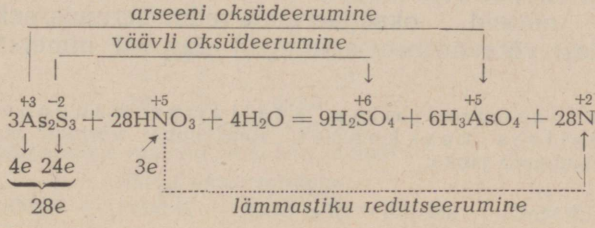
Viienda punkti täitmisel võib tekkida vajadus täiendada reaktsiooni võrrandit teatava arvu vee molekulidega (näited I ja II) või mingi teise aine (enamikul juhtudel happe) molekulidega. Vajadus selleks tekib juhul, kui antud aine võtab samaaegselt osa nii oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonist kui ka vahetusreaktsioonist ühe oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooni tulemusena tekkinud produktiga (näide III).

Toodud näidetest ja juhistest nähtub, et oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamise metoodika iseärasus seisab selles, et siin tuleb erivõtte abil leida koefitsiendid oksü-

* Tuleb meeles pidada, et oksüdeeruvat iooni sisaldav aine on redutseerija ning redutseeruvat iooni sisaldav aine on oksüdeerija. Käsitletud näites on fosfor redutseerija, lämmastikhape aga oksüdeerija.

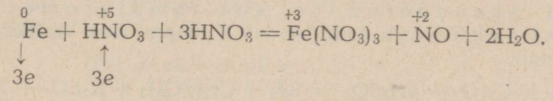
deerija ning redutseerija juures (üleminevate elektronide arvu liitmise teel). Vahetusreaktsioonide võrrandite koostamisel on see võte liigne, sest sellise reaktsiooni puhul ei toimu elektronide üleminekut. Ülejäänud osas on mõlemat tüüpi reaktsioonide võrrandite koostamise metoodika sarnane.

II. Diarseentrisulfiidi oksüdeerumine lämmastikhappe toimel. Diarseentrisulfiidi As_2S_3 oksüdeerumisel lämmastikhappe toimel oksüdeerub arseen arseenhappeks H_3AsO_4 ja väävel väävelhappeks H_2SO_4, kuna lämmastikhape HNO_3 redutseerub kuni lämmastikoksüüdini NO. Selle reaktsiooni võrrand on järgmine:



Kaks arseeni-iooni, mis oksüdeeruvad ioonist As^{+3} iooniks As^{+5}, annavad ära neli elektroni (kumbki kaks). Kolm väävli-iooni, mis oksüdeeruvad ioonist S^{-2} iooniks S^{+6}, annavad ära 24 elektroni (igaüks kaheksa); seega kaotab molekul As_2S_3 kokku $4 + 24 = 28$ elektroni. Lämmastiku-ioon N^{+5}, mis võtab juurde kolm elektroni, redutseerub iooniks N^{+2}. Redutseerija poolt äraantud ning oksüdeerija poolt juurdevõetud elektronide arv peab olema võrdne. On selge, et see võrdub arvude 28 ja 3 väikseima ühiskordsega, s. t. arvuga 84. Kirjutame koefitsiendid: As_2S_3 juurde 3 ja HNO_3 juurde 28. Vesiniku- ja hapnikuaatomite arvu liitmisel võrrandi mõlemal poolel selgub, et võrrandi vasakut poolt tuleb täiendada nelja vee molekuliga.

III. Raua oksüdeerumine lämmastikhappe toimel. Selle reaktsiooni lõppsaadusteks on raud(III)nitraat, lämmastikoksüüd ja vesi. Reaktsiooni võrrand:



Selles reaktsioonis võtab lämmastikhape samaaegselt osa nii oksüdeerumisreaktsioonist kui ka soola tekitavast vahetusreaktsioonist. Lämmastikhappe HNO_3 ees seisva koefitsiendi leiame võrrandi vasakul ja paremal poolel olevate lämmastikuaatomite arvu võrdlemisel.

§ 20. Tähtsamad oksüdeerijad. Käesoleval ajal tuntakse paljusid oksüdeerivalt või redutseerivalt toimivaid aineid.

Tähtsamad oksüdeerijad on*:

1) mõned metalloidid, näiteks: F_2, Cl_2, Br_2, O_2, O_3;

2) vesinikperoksüüd H_2O_2 ja selle soolad — peroksüüdid: Na_2O_2, K_2O_2, CaO_2, BaO_2 jt.;

* Ainete jaotamine oksüdeerijateks ja redutseerijateks on tinglik; lähemalt vt. selle kohta paragrahvist 21.

3) mõningad oksüüdid, näiteks: MnO_2, Mn_2O_7, CrO_3, N_2O_5, CuO, Ag_2O jt.;

4) mõned happed ja nende soolad, näiteks: HNO_3 ja nitraadid, H_2SO_4 (soojendamisel), $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$*, $KClO_3$, $KClO_4$ jt.

Peale selle tuleb tugevate oksüdeerijate hulka lugeda veel elektrivool anoodil, kus elektrolüütide elektrolüüsil toimub anioonide redutseerimine (vt. XI ptk., § 9).

Igas oksüdeerijas on aatom või ioon, mis liidab endaga oksüdeeruvalt ainelt saadavaid elektrone. Oksüdeerides teisi aineid, redutseerub oksüdeerija seejuures ise.

Toome näiteid oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide kohta, millest võtavad osa mõningad eespool nimetatud oksüdeerijad.

I. Raua oksüdeerumine kaaliumpermanganaadi toimel happelises keskkonnas. Reaktsiooni võrrand molekulaarsel kujul raud(II)sulfaadi jaoks:

$$10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 8H_2SO_4 = 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ehk ioonilisel kujul (pärast koefitsientide taandamist kahega):

$$5Fe^{\cdot\cdot} + \overset{+7}{Mn}O_4' + 8H^{\cdot} = 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O.$$

$$\downarrow 1e \qquad \uparrow 5e$$

Viimasest võrrandist nähtub, et igaüks viiest positiivselt kahevalentsest raua-ioonist $Fe^{\cdot\cdot}$ annab ära ühe elektroni, oksüdeerudes seejuures positiivselt kolmevalentseks iooniks $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Need viis elektroni liidab endaga positiivselt seitsmevalentne mangaani-ioon, mis esineb anioonis MnO_4' (permanganaat-ioonis). Seejuures mangaan redutseerub positiivselt kahevalentseks katiooniks $Mn^{\cdot\cdot}$. Käsitletud reaktsioonis on järelikult oksüdeerivaks iooniks kõrgeima valentsiga mangaani-ioon Mn^{+7}. Vesiniku-iooni $H^{\cdot}$ valents ei muutu, sest ta ei võta osa oksüdeerumis-redutseerumisprotsessist.

II. Joodi oksüdeerumine kaaliumdikromaadi toimel. Kaaliumdikromaat oksüdeerib jodiid-iooni J' happelises keskkonnas järgmise võrrandi kohaselt:

$$6HJ + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Sama võrrand ioonilisel kujul (HJ ja H_2SO_4 vesiniku-ioonid on liidetud):

$$6J' + \overset{+6}{Cr_2}O_7'' + 14H^{\cdot} = 3J_2 + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O.$$

$$\downarrow 1e \qquad \uparrow 6e$$

Igaüks kuuest jodiid-ioonist J' annab ära ühe elektroni. Seejuures tekib vaba jood J_2. Eraldunud kuus elektroni liituvad redutseeruvate kroomi-ioonidega. Seejuures positiivselt kuuevalentne kroomi-ioon (nagu ta esineb dikromaat-ioonis Cr_2O_7'') muutub positiivselt kolmevalentseks katiooniks $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$.

---

* Kaaliumdikromaadi $K_2Cr_2O_7$ ja väävelhappe segu (nn. „kroomsegu") on tugeva oksüdeeriva toimega. Teda kasutatakse keemialaboratooriumides klaasnõude, mõõteriistade (bürettide, pipettide, mõõdukolbide, püknomeetrite jne.) pesemiseks juhtudel, kui töö nõuab erilist puhtust.

III. Teisi näiteid:

a) *Oksüdeerumine niiske kloori toimel*;*

väävli oksüdeerumine

$$\overset{+4}{H_2SO_3} + \overset{0}{Cl_2} + H_2O = \overset{+6}{H_2SO_4} + 2\overset{-1}{HCl}.$$

2e 2e *kloori redutseerumine*

b) *Oksüdeerumine kontsentreeritud väävelhappe toimel:*

joodi oksüdeerumine

$$2\overset{-1}{HJ} + \overset{+6}{H_2SO_4} = \overset{0}{J_2} + \overset{+4}{SO_2} + 2H_2O.$$

1e 2e *väävli redutseerumine*

c) *Oksüdeerumine vesinikperoksüüdi toimel:*

väävli oksüdeerumine

$$\overset{-2}{PbS} + 4H_2O_2 = \overset{+6}{PbSO_4} + 4H_2O.$$

8e 2e

Oksüdeeruva väävli-iooni S^{-2} poolt äraantavad kaheksa elektroni liidab endaga molekulis H_2O_2 olev hapnik. Vesinikperoksüüdi kui oksüdeerija iga molekul võib endaga liita kaks elektroni. Seejuures katkeb peroksüüde iseloomustav peroksüüdne ahel (vt. IX ptk., § 15): hapnikuaatomite kovalentne side molekulis H_2O_2 muutub polaarseks sidemeks molekulis H_2O ning iooniliseks sidemeks molekulis $PbSO_4$.

Tuleb märkida, et mõnede metallide positiivsed ioonid võivad redutseeruda elektriliselt neutraalseteks aatomiteks teistelt keemilistelt elementidelt saadavate elektronide arvel, osutudes seega viimaste suhtes oksüdeerijateks. Selliste ioonide hulka kuuluvad katioonid Hg^{++}, Cu^{++} jt. Näiteks:

1. $$\overset{+2}{SnCl_2} + \overset{+2}{HgCl_2} = \overset{+4}{SnCl_4} + \overset{0}{Hg}$$

ehk ioonilisel kujul:

tina oksüdeerumine

$$Sn^{++} + Hg^{++} = Sn^{++++} + \overset{0}{Hg}.$$

2e 2e *elavhõbeda redutseerumine*

2. $$\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{CuSO_4} = \overset{+2}{FeSO_4} + \overset{0}{Cu}$$

ehk ioonilisel kujul:

raua oksüdeerumine

$$\overset{0}{Fe} + Cu^{++} = Fe^{++} + \overset{0}{Cu}.$$

2e 2e *vase redutseerumine*

* Täiesti kuiv kloor ei toimi oksüdeerivalt.

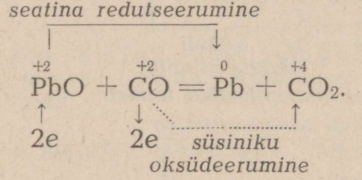
Reaktsioonis (1) on oksüdeerijaks ioon $Hg^{\cdot\cdot}$, mis ise seejuures redutseerub metalliliseks elavhõbedaks Hg. Reaktsioonis (2) on oksüdeerijaks ioon $Cu^{\cdot\cdot}$, mis seejuures redutseerub metalliliseks vaseks.

§ 21. Tähtsamad redutseerijad. Sellesse rühma kuuluvad järgmised ained:

1. Vesinik. Vesiniku redutseerivaid omadusi käsitlesime IX peatükis, paragrahvis 2.

2. Süsinik. Samas paragrahvis märkisime, et süsinik on kõrgel temperatuuril tugev redutseerija. Seda süsiniku omadust kasutatakse paljude metallide ja mõnede metalloidide saamisel.

3. Süsinikoksüüd. Süsinikoksüüd CO redutseerib kõrgel temperatuuril mõningaid oksüüde metallideks, näiteks:



4. Metallid. Loovutades elektrone teiste elementide aatomitele, oksüdeeruvad metallide aatomid, kusjuures nad ise esinevad redutseerijatena.

Näiteks:

$$\overset{0}{Zn} + \overset{+1}{H_2}SO_4 = \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H_2}$$

ehk ioonilisel kujul:

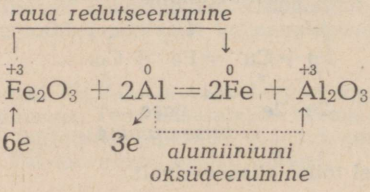
$$\overset{0}{Zn} + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + \overset{0}{H_2}.$$

Elektronide loovutamisel tsink oksüdeerub, kuna vesinikuioonid võtavad elektrone juurde ja redutseeruvad elektriliselt neutraalseteks vesinikuaatomiteks, mis otsekohe ühinevad paarikaupa vesiniku molekulideks H_2.

Mida kergemini metalli aatomid loovutavad valentselektrone, seda tugevamini avaldub metalli redutseerimisvõime ning seda kergemini ta oksüdeerub (vt. IX ptk., §3).

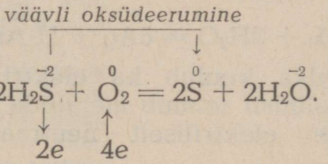
Metallide hulgas on kõige energilisemad redutseerijad kaalium, naatrium, kaltsium, magneesium, alumiinium jt.; need metallid oksüdeeruvad väga kergesti.

Metallide redutseerimisvõime suureneb temperatuuri tõusuga. Alumiinium näiteks redutseerib kõrgel temperatuuril rauda tema oksüüdidest järgmise võrrandi kohaselt:



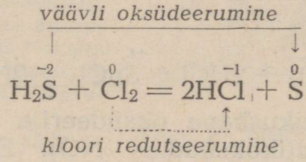
Seda N. N. Beketovi poolt avastatud reaktsiooni kasutatakse mõnede metallide saamiseks nende hapnikuühenditest.

5. Väävelvesinik. Väävelvesinik H_2S on tugev redutseerija. Väävelvesiniku redutseerimisvõime põhineb tema molekuli koostises oleva negatiivselt kahevalentse väävli-iooni S^{-2} omadusel kergesti loovutada oma elektrone, muutudes seejuures elektriliselt neutraalseks väävliaatomiks $(\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{0}{S})$. Õhuhapniku toimel näiteks oksüdeerub ioon S^{-2} järgmiselt:

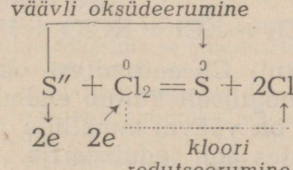


Sel protsessil on suur tähtsus. Looduslikes tingimustes eraldub orgaaniliste ainete lagunemisel (mädanemisel) väävelvesinik. Õhku aga ei kogune teda suuremates hulkades, sest ta oksüdeerub õhuhapniku toimel eespool toodud võrrandi kohaselt. Reaktsiooni käigus eralduv väävel võib aja jooksul moodustada suuri lademeid.

Halogeenid oksüdeerivad väävelvesinikus olevat väävlit veel kergemini. Kloori puhul näiteks toimub see järgmise võrrandi kohaselt:



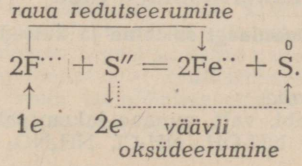
ehk ioonilisel kujul:



Väävelvesiniku redutseerivat toimet mõnede metallide katioonidesse selgitab järgmine näide:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S + H_2SO_4$$

ehk ioonilisel kujul:



Reaktsiooni ioonilisest võrrandist selgub, et sulfiid-ioon S'' on redutseerijaks (ta redutseerib positiivselt kolmevalentse rauaiooni Fe''' positiivselt kahevalentseks raua-iooniks Fe'').

Redutseerivate omadustega on ka mõned väävelvesinikhappe lahustuvad soolad (sulfiidid), näiteks naatriumsulfiid Na_2S jt.

Teistest redutseerijatest tuleb nimetada joodvesinikku HJ, ammoniaaki NH_3, arseenvesinikku ehk arsiini AsH_3, väävlishappe anhüdriidi ehk vääveldioksüüdi SO_2, väävlishapet H_2SO_3, tina-(II)kloriidi $SnCl_2$, fosforishapet H_3PO_3 jt. Mõned toodud ühenditest on tugevad redutseerijad. Arsiin näiteks redutseerib vahetult hõbenitraadist hõbeda:

$$\overset{+1}{6AgNO_3} + \overset{-3}{AsH_3} + 3H_2O = \overset{0}{6Ag} + \overset{+3}{H_3AsO_3} + 6HNO_3.$$

Redutseerijate hulka kuulub ka elektrivool katoodil, kus elektrolüütide elektrolüüsil toimub metallide ja vesiniku katioonide redutseerumine elektriliselt neutraalseteks aatomiteks (XI ptk., § 9).

Nagu juba öeldud, on ainete jaotamine oksüdeerijateks ja redutseerijateks tingliku iseloomuga: üks ja sama aine võib ühe reaktsiooni tingimustes esineda redutseerijana, teise reaktsiooni tingimustes aga oksüdeerijana.

Lämmastikushape HNO_2 näiteks etendab reaktsioonis

$$\overset{+3}{HNO_2} + \overset{0}{Br_2} + H_2O = \overset{-1}{2HBr} + \overset{+5}{HNO_3}$$

redutseerija osa (oksüdeerudes ise lämmastikhappeks), kuna reaktsioonis

$$\overset{+2}{SnCl_2} + 2\overset{+3}{HNO_2} + 2HCl = \overset{+4}{SnCl_4} + \overset{+2}{2NO} + 2H_2O$$

etendab sama lämmastikushape oksüdeerija osa (redutseerudes ise seejuures lämmastikoksüüdiks NO). Edasi, XII peatüki 5. paragrahvis mainisime, et näiteks reaktsioonis

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

toimib üks kloori molekuli Cl_2 aatomitest oksüdeerijana, teine aga redutseerijana. Analoogiliselt käitub enamik metalloide lihtainete kujul. Nii näiteks on väävel metallide ja vesiniku suhtes oksüdeerija, hapniku suhtes aga redutseerija.

Ainete oksüdeerijateks ja redutseerijateks liigitamise eesmärgiks on seega ainult näidata nende oksüdeerivate või redutseerivate omaduste domineerimist teatavates keskkonna tingimustes.

Laboratoorsed tööd

27. töö. Ammoniaagi saamine ja katsed sellega.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

salmiaak, kustutatud lubi, vatt, punane lakmuspaber, fenoolftaleiinilahus, lahjendatud soolhape ning NH_4OH, NH_4Cl, NH_4NO_3 ja NaOH vesilahused.

b) *Nõud ja seadised:*

statiiv klambriga, põleti, portselanuhmer ja portselankauss, kolmjalg võrguga, katseklaasid alusel, klaaspulk, lai keeduklaas, seadis ammoniaagi saamiseks (joon. 79).

Töö teostamise kord:

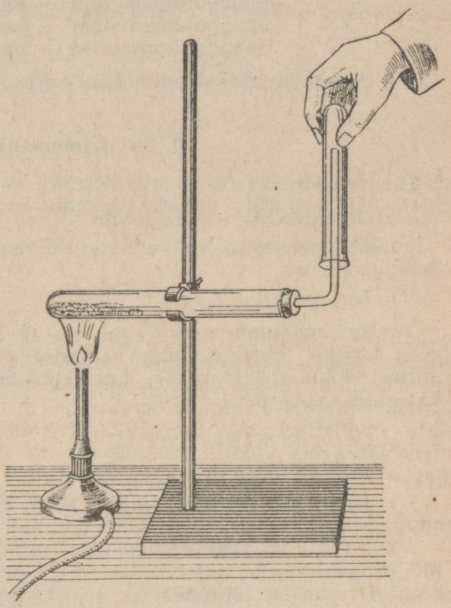
a) *Ammoniaagi saamine ja tema lahustamine vees.*

1. Võtta salmiaaki ja kustutatud lupja, kumbagi üks teelusikatäis. Nuusutada eraldi kumbagi pulbrit ning märkida üles nende lõhn (lõhnab, ei lõhna).

2. Puistata mõlemad pulbrid uhmrisse ja segada neid uhmrinuiaga. Ettevaatlikult nuusutada segu. Mis toimus? Kirjutada ammoniaagi tekkimise reaktsiooni võrrand (kahes järgus ning summaarselt).

3. Uhmris valmistatud segu paigutada seadise katseklaasi ning sulgeda viimane korgiga, mida läbib gaasijuhtimistoru. Kinnitada katseklaas veidi kallutatult statiivile (katseklaasi suue peab olema põhjast veidi madalamal; mispärast?). Paigutada seadise kõrvale veega täidetud keeduklaas.

4. Asetada gaasitoru otsale kummulipööratult puhas ja kuiv katseklaas. Salmiaagi ja lubja segu sisaldavat katseklaasi nõrgalt soojendada. Niipea kui katseklaasi kohal on tunda ammoniaagi lõhna (millele see viitab?), võtta katseklaas gaasitorult maha, sulgeda tema suue sõrmega ning asetada ta vette. Vabastada katseklaasi suue vees. Mis toimub? Kas ammoniaak lahustub vees hästi? Korrata katset 2—3 korda. Missugune aine tekkis katseklaasis? Kirjutada reaktsiooni võrrand.



Joon. 79. Seadis ammoniaagi saamiseks.

b) *Ammooniumhüdroksüüdi leelisesed omadused.*

1. Proovida katseklaasis saadud ammooniumhüdroksüüdi-lahust fenoolftaleiinilahusega. Mis toimub? Missugusele ammooniumhüdroksüüdi-lahuse omadusele see viitab?

2. Valada portselankaussi veidi soolhapet ja lisada sellele tilkhaaval ammooniumhüdroksüüdi vesilahust, segades lahust kogu aeg klaaspulgaga, kuni tilga lisandatud ammooniumhüdroksüüdi-lahuse mõjul algab punase lakmuspaberi nõrgalt märgatav sinistumine (lakmuspaberit mitte asetada kaussi, vaid võtta proov kausist klaaspulgaga). Mis toimus? Kirjutada reaktsiooni võrrand ja nimetada tekkinud ained.

3. Aurutada tekkinud soolalahus ettevaatlikult kuivaks (portselankaussi mitte kuumutada!). Tekib kuiv jääk. Mis aine see on ja missugusesse ühendite klassi ta kuulub?

c) *Ammooniumisoolade lendumine.*

Asetada puhtasse kuiva katseklaasi veidi salmiaaki (NH_4Cl) ja kuumutada. Mis toimub? Kuidas nimetatakse tahke aine vahetut üleminekut gaasilisse olekusse ning gaasilisest olekust tagasi tahkesse vahepealse veeldumiseta?

d) *Reaktsioon ammoonium-katiooni kvalitatiivseks tõestamiseks.*

1. Valada katseklaasi veidi ammooniumsulfaadi ($(NH_4)_2SO_4$) laboratoorset lahust. Nuusutada lahust. Kas ta lõhnab?

2. Valada samasse katseklaasi natuke naatriumhüdroksüüdi-lahust ja soojendada katseklaasi sisu peaaegu kuni keemiseni, võttes katseklaasi vahetevahel tulelt ning nuusutades temast väljuvat auru. Missuguse gaasi lõhna on tunda?

3. Kirjutada võrrandid reaktsioonide kohta, mis kulgevad teostatud katse puhul (kahes järgus ning summaarselt).

4. Korrata katset ammooniumkloriidi NH_4Cl vesilahusega. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. Koostada võrrandid järgmiste reaktsioonide kohta (molekulaarsel ja ioonilisel kujul):

ammooniumsulfaat + kaaliumhüdroksüüd = ?
ammooniumfosfaat + naatriumhüdroksüüd = ?
ammooniumkloriid + baariumhüdroksüüd = ?

6. Seletada, mispärast võib leelist lugeda ammooniumrühma reaktiiviks.

28. töö. Lämmastikhappe saamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

naatriumnitraat, väävelhape (erikaal 1,84), indigolahus, riidetükid, vaselaastud, pirrud.

b) *Nõud ja seadised:*

retort mahutavusega 50 ml, statiiv klambriga, suur keeduklaas või kauss, pika toruga lehter (happe valamiseks retorti, kui viimane on tuubuseta), portselanuhmer, klaaspulk, katseklaasid alusel, kaalud, mõõdusilinder, suur katseklaas, põleti.

Töö teostamise kord:

a) *Lämmastikhappe saamine.*

1. Kirjutada võrrand, mille järgi naatriumnitraadi reageerimisel väävelhappega tekivad naatriumvesiniksulfaat ja lämmastikhape.

2. Arvutada võrrandi põhjal, mitu grammi väävelhapet (lugedes teda 100-protsendiliseks) tuleb võtta 15 g naatriumnitraadi kohta. Leida selle happekoguse ruumala, lähtudes tema erikaalust (1,84 g/cm^3).

3. Kaaluda 15 g naatriumnitraati ning hõõruda see uhmris peeneks pulbriks. Puistata saadud pulber retorti. Mõõta mõõdusilindriga vajalik kogus väävelhapet ning valada see retorti.

4. Kinnitada retort statiivile. Asetada retordi ärajuhtimistoru nii sügavale kui võimalik suurde katseklaasi. Katseklaasi alla paigutada keeduklaas (või kauss) külma veega nii, et võimalikult suurem osa katseklaasist oleks vees.

5. Soojendada retorti ettevaatlikult, hoides põletit käes. Pikkamööda algab lämmastikhappe destilleerumine, kusjuures retort täitub kollakaspruunide lämmastiku oksüüdidega.

6. Kui katseklaasi on kogunenud mõni milliliiter lämmastikhapet, lõpetada soojendamine ja võtta seadis koost. Kohe pärast jahutamist pesta retort kraani all puhtaks.

Märkus. Lämmastikhappega töötamisel tuleb olla ettevaatlik ning vältida happe sattumist kätele, näole ja riietele. Lämmastikhape tekitab nahale sattumisel raskeid, halvasti paranevaid põletushaavu, söövitab tugevasti riideid ja jalatseid jne.

b) *Katsed lämmastikhappega.**

1. Kanda klaaspulga abil tilk saadud lämmastikhapet riidetükile. Missugust toimet avaldab lämmastikhape?

---

* Katsed 2 ja 4 viia tingimata läbi tõmbekapis.

2. Paigutada katseklaasi mõned vaselaastud ning valada nendele ettevaatlikult veidi lämmastikhapet. Eralduvad pruunid lämmastiku oksüüdid. Kirjutada võrrand, mille järgi vase reageerimisel lämmastikhappega tekivad: a) vasknitraat ja lämmastikoksüüd, b) vasknitraat ja lämmastikdioksüüd (vase reageerimisel lämmastikhappega toimuvad mõlemad reaktsioonid).

3. Lisada mõni tilk saadud lämmastikhapet nõrgale indigolahusele ning loksutada. Mis toimub?

4. Kinnitada katseklaas saadud lämmastikhappe jäägiga vertikaalselt statiivile. Soojendada katseklaasi nõrgalt. Puudutada hõõguva pirruga lämmastikhappe pinda. Mis toimub? Kuidas seletada seda nähtust?

5. Anda teostatud katsete põhjal lämmastikhappe keemiline iseloomustus.

29. töö. Reaktsioon nitraat-iooni kvalitatiivseks tõestamiseks.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

rauavitrioli küllastatud vesilahus, kontsentreeritud väävelhape; HNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ ja KNO_3 vesilahused ning nitraatidest vaba NaCl vesilahus.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid alusel.

Töö teostamise kord:

1. Valada katseklaasi ligikaudu 1 ml rauavitrioli küllastatud vesilahust, lisada sellele 5—6 tilka lahjendatud (tavalist laboratoorset) lämmastikhapet ning loksutada. Võtta seejärel katseklaas vasakusse kätte, kallutada teda ning valada temasse seina mööda ettevaatlikult mõni milliliiter kontsentreeritud väävelhapet, nii et see moodustaks katseklaasi põhjas omaette kihi. Mõlemate kihtide kokkupuutekohas tekib pruun rõngas*. Pruuni rõnga tekkimine näitab nitraat-iooni NO_3' olemasolu uuritavas vedelikus. Korraldada võrdluseks sama katse naatriumkloriidi-lahusega.

2. Tõestada eelmises punktis kirjeldatud viisil nitraat-iooni (NO_3') olemasolu naatriumnitraadi-, kaaliumnitraadi- ja kaltsiumnitraadi-lahuses.

---

* Siin tekib NO, mis $FeSO_4$-ga annab ebapüsiva, pruuni värvusega kompleksühendi $FeSO_4 \cdot NO$ ehk $[Fe(NO)]SO_4$.

XVI peatükk

FOSFOR JA LÄMMASTIKU ALARÜHMA TEISED ELEMENDID

Fosfor ja tema ühendid

§ 1. Fosfori leidumine looduses. Fosforit ei leidu looduses vabal kujul, sest ta on keemiliselt väga aktiivne element. Keemiliste ühendite koostisosana on fosfor väga levinud (ta moodustab ligi 0,1% maakera koore kaalust). Looduslikest fosforiühenditest on kõige tähtsam kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$, mis on mineraalide apatiidi ja fosforiidi koostisosa. Apatiitide ja fosforiitide kaltsiumfosfaadi-sisaldus ei ole ühesugune. Rohkem sisaldavad kaltsiumfosfaati apatiidid.

Maailma kõige rikkamaks maaks toorfosfaatide varude poolest on Nõukogude Liit.

Kaltsiumfosfaadi $Ca_3(PO_4)_2$ kujul leidub fosforit loomade luudes. Fosforit sisaldub ka paljudes valkudes. Mulla surnud orgaanilises aines on samuti fosforit, mis mineraliseerumisel eraldub mitmesuguste fosforisoolade, peamiselt aga kaltsiumfosfaadi $Ca_3(PO_4)_2$ kujul.

§ 2. Fosfori saamine ja omadused. Vaba fosforit saadakse peenestatud fosforiidist, liivast ja söest koosneva segu kuumutamisel elektriahjus. Fosforiidi kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ reageerib liiva ränidioksüüdiga SiO_2 järgmise võrrandi kohaselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5.$$

Seda reaktsiooni võib vaadelda oksüüdidevahelise reaktsioonina:

$$3CaO \cdot P_2O_5 + 3SiO_2 = 3(CaO \cdot SiO_2) + P_2O_5.$$

Tekkinud fosforhappe anhüdriid P_2O_5 redutseerub söe toimel fosforiks:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO.$$

Reaktsiooni tulemusena tekkivad fosforiaurud ja süsinikoksüüd juhitakse vette, kus fosforiaurud muutuvad tahkeks valgeks fosforiks.

Tuntakse mitut fosfori allotroopset teisendit, mis on oma nimetused saanud neid iseloomustava värvuse järgi. Valge fosfor sulab temperatuuril 44° C ja keeb temperatuuril 278° C. Et valge fosfori süttimistemperatuur on 50° C lähedal, siis on ta väga tuleohtlik ning teda tuleb seepärast hoida vee all. Fosfori põlemisel tekib paks suits, mis koosneb fosforhappe anhüdriidi P_2O_5 väikestest tahketest osakestest. Fosfor helendab (õhu ning üldse hapniku juuresolekul) pimedas, millega seletub ka tema ladinakeelne nimetus *phosphorus*, s. t. valguse kandja. Fosfor on väga mürgine (sissevõetuna mõjub juba 0,1 g valget fosforit surmavalt). Valge fosfor lahustub väävelsüsinikus CS_2.

Soojendamisel temperatuurini 150—300° C kinnises nõus ilma õhu juurdepääsuta, samuti ka valguse kestval toimel muutub valge fosfor punaseks fosforiks, tahkeks tume-vaarikpunase värvusega (mitmes värvingus) pulbriks. Punane fosfor erineb tunduvalt valgest: ta ei ole mürgine, on väiksema keemilise aktiivsusega, ei lahustu väävelsüsinikus, süttib temperatuuril 240° C ega ole järelikult tuleohtlik.

On kindlaks tehtud, et punane fosfor koosneb omakorda kahest allotroopsest teisendist: purpurpunasest ja rubiinpunasest fosforist. Nimetatud teisendid on mõningate erinevate füüsikaliste omaduste tõttu teineteisest eraldatavad. Nii näiteks on rubiinpunase fosfori süttimistemperatuur 346° C, purpurpunase fosfori oma aga umbes 240° C.

Punase fosfori soojendamisel temperatuurini 350° C rõhul 200 at tekib must fosfor. Omadustelt meenutab must fosfor grafiiti; kompamisel tundub ta rasvasena, juhib elektrit ja on keemiliselt väheaktiivne.

Puhast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses. Tikupea koosneb bertolee soola $KClO_3$, mangaandioksüüdi MnO_2, kaaliumdikromaadi $K_2Cr_2O_7$ ja diantimontrisulfiidi Sb_2S_3 segust klaasipulbri ja liimiga. Tikukarbi süütepind on kaetud punase fosfori, peenestatud klaasi ja liimi seguga. Hõõrumisel vastu süütepinda süttib tikupea*. Tuntakse ka palju teisi mitmesuguse koostisega segusid tuletikkude valmistamiseks.

Valge fosforiga täidetakse ka süütepomme. Fosfori omadust anda põlemisel rohkesti valget paksu suitsu (P_2O_5) kasutatakse suitsu tekitavate mürskude valmistamisel, kunstliku suitsukatte tekitamisel jne.

Fosfor on metalloid. Ta moodustab negatiivselt kolmevalentseid ning positiivselt kolme- ja viievalentseid ioone (s. t. P^{-3}, P^{+3} ja P^{+5}). Fosfor ühineb energiliselt paljude keemiliste elementidega, näiteks hapniku, kloori, broomi, väävli ja teistega. Fosfor

---

* Tikupea hõõrumisel vastu karbi süütepinda tekib soojus. Hõõrdumissoojuse toimel muutub punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib ja põhjustab plahvatuse, kusjuures $KClO_3$ lagunemisel eraldub hapnik ja toimub diantimontrisulfiidi või väävli põlemine. Seejärel süttib juba tuletikk ise. *Tõlk.*

võib vahetult ühineda ka metallidega, moodustades fosfiide, näiteks kaltsiumfosfiidi Ca_3P_2.

§ 3. Fosfiin ja fosfoonium. Fosfori ühendeid vesinikuga saadakse kaudsel teel. Tähtsaim neist on fosforvesinik ehk fosfiin PH_3, mis on ebameeldiva lõhnaga mürgine gaas. Koostiselt sarnaneb fosfiin ammoniaagiga NH_3, kuid on viimasest ebapüsivam (fosfiin laguneb temperatuuril umbes 400° C, ammoniaak aga temperatuuril umbes 700 °C). Fosfiin ei ühine hapnikku sisaldavate hapetega, küll aga halogeenvesinikhapetega (näiteks joodvesinikhappega HJ), moodustades seejuures positiivselt ühevalentse aatomirühma PH_4:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Aatomirühma PH_4 nimetatakse fosfooniumiks. PH_4J on fosfooniumjodiid. Koostiselt sarnaneb ta ammooniumjodiidiga NH_4J, kuid on sellest ebapüsivam. Fosfooniumjodiid laguneb vee toimel, eraldades seejuures fosfiini PH_3 (ammooniumjodiid ei lagune vees lahustamisel). Ülejäänud fosfooniumiühendid on veel ebapüsivamad.

§ 4. Fosfori ühendid hapnikuga. Fosfor moodustab hapnikuga mitu ühendit, millest tähtsamad on fosforishappe anhüdriid P_2O_3 ja fosforhappe anhüdriid P_2O_5.

Fosforishappe anhüdriid ehk difosfortrioksüüd P_2O_3 on valge kristalliline aine, mis sulab temperatuuril 23,8° C. Tavalistes tingimustes on fosforishappe anhüdriidi molekulid polümeriseerunud: $2P_2O_3 = P_4O_6$. Fosforishappe anhüdriidi reageerimisel veega tekib fosforishape:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Fosforishape H_3PO_3 on valge kristalliline aine, mis lahustub kergesti vees. Ta on tugev redutseerija: eraldab näiteks hõbenitraadi $AgNO_3$ vesilahusest metallilise hõbeda ning vasksulfaadi $CuSO_4$ vesilahusest metallilise vase. Fosforishappe neutraalseid soolasid (näiteks Na_3PO_3) pole seni saadud. Tekivad ainult vesinik- ja divesiniksoolad (näiteks Na_2HPO_3 ja NaH_2PO_3). Seetõttu tuleb fosforishape, vaatamata kolme vesinikuaatomi olemasolule tema molekulis, lugeda kahealuseliseks happeks. Fosforishappe soolasid nimetatakse fosfititeks.

Fosforhappe anhüdriid ehk difosforpentoksüüd P_2O_5 on kõige püsivam fosfori oksüüd. Nagu teada, tekib ta kergesti fosfori põlemisel õhus. Fosforhappe anhüdriid on valge lumetaoline mass, mis neelab ahnelt vett. Seetõttu kasutatakse teda vett siduva ainena.

Fosforhappe anhüdriid võib sõltuvalt tingimustest siduda erineva hulga vee molekule, moodustades seejuures erisuguseid fosforhappeid.

Fosforhappe anhüdriidi lahustamisel külmas vees tekib metafosforhape HPO_3:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Metafosforhappe vesilahuse keetmisel muutub metafosforhape ortofosforhappeks* H_3PO_4:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Kuumutamisel temperatuurini 215° C kaotab ortofosforhape osa veest ning muutub pürofosforhappeks $H_4P_2O_7$:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Neid kolme hapet võib vaadelda kui aineid, mis on tekkinud fosforhappe anhüdriidi molekuli liitumisel erineva arvu vee molekulidega:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ (metafosforhape);
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ (pürofosforhape);
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ (ortofosforhape).

Puhas metafosforhape on klaasjas aine, mis lahustub kergesti vees. Ühealuselise happena annab metafosforhape ainult neutraalseid soolasid, mida nimetatakse metafosfaatideks, näiteks naatriummetafosfaat $NaPO_3$.

Pürofosforhape on tahke, vees lahustuv aine. Pürofosforhappe soolasid nimetatakse pürofosfaatideks. Kuigi pürofosforhape on neljaaluseline hape, annab ta peamiselt divesinikfosfaate, nagu näiteks naatriumdivesinikpürofosfaat $Na_2H_2P_2O_7$.

Ortofosforhape on kõige tähtsam fosforiühend; teda saadakse fosforiitide töötlemisel väävelhappega. Seejuures fosforiitide koostisse kuuluv kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ reageerib järgmiselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4.$$

Ortofosforhapet sisaldav lahus eraldub kergesti vähelahustuvast kaltsiumsulfaadist.

Ortofosforhapet on võimalik saada ka puhta fosfori oksüdeerimisel veeauruga kõrgel temperatuuril:

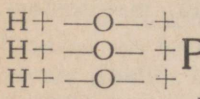
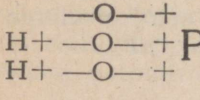
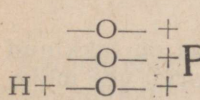
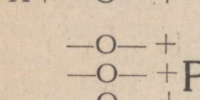
$$2P + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2.$$

Puhas ortofosforhape on kristalliline aine, mis sulab temperatuuril 42,35° C. Laboratooriumides kasutatakse tavaliselt ortofosforhappe vesilahuseid. Ortofosforhappe soolasid nimetatakse ortofosfaatideks ehk lihtsalt fosfaatideks. Kolmealuselise happena annab ortofosforhape kolme liiki soolasid: divesinikfosfaate, vesinikfosfaate ja neutraalseid fosfaate.

---

* Ortofosforhapet nimetatakse tavaliselt lihtsalt fosforhappeks. *Tõlk.*

Järgnevalt on ortofosforhape kõrvutatud tema mitmesuguste happejääkidega ning toodud vastavate soolade nimetused:

Hape	Valents	Vastavate soolade nimetus
 O ehk H_3PO_4	0	—
Happejäägid		
 O ehk H_2PO_4'	—1	divesinikfosfaat
 O ehk HPO_4''	—2	vesinikfosfaat
 O ehk PO_4'''	—3	fosfaat

Kõige suurem tähtsus on ortofosforhappe kaltsiumisooladel. Nende lahustuvus vees on erinev:

$Ca(H_2PO_4)_2$ — kaltsiumdivesinikfosfaat — lahustub vees hästi; ta kuulub väga levinud väetise — superfosfaadi — koostisse;

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ — kaltsiumvesinikfosfaat — on vees raskesti, kuid hapetes kergesti lahustuv sool;

$Ca_3(PO_4)_2$ — kaltsiumfosfaat — on neutraalne sool. Puhtas vees on ta praktiliselt lahustumatu (1 kaaluosa seda soola, võetud apatiidina, lahustub 400 000 kaaluosas vees).

§ 5. Fosfor põllumajanduses. Fosfor on taimede toiteelement. Fosforväetiste tarvitamisel tõuseb taimekultuuride saagikus ning paraneb ka saagi kvaliteet (kõrsviljaterades suureneb valgusisaldus, peedis suhkrusisaldus jne.). Tähtsamad fosforväetised on järgmised:

1. Fosforiidi- ja apatiidijahu on hästi peenestatud fosforiit või apatiit. Sisaldab rohkesti fosforit (20 ja rohkem protsenti P_2O_5)*. Kahjuks esineb fosfor nendes väetistes vähelahustuva kaltsiumfosfaadi $Ca_3(PO_4)_2$ kujul, mistõttu taimed omastavad teda suhteliselt raskesti.

2. Superfosfaat. Et muuta fosforiitides ja apatiitides sisalduvat fosforit taimedele kättesaadavaks, töödeldakse neid väävelhappega. Seejuures muutub vees lahustumatu neutraalne

* On tavaks avaldada mulla, väetiste jt. fosforisisaldust ümberarvutatult fosforhappe anhüdriidile P_2O_5.

kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$ vees lahustuvaks hapuks soolaks — kaltsiumdivesinikfosfaadiks $Ca(H_2PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{superfosfaat}} + 2CaSO_4.$$

Superfosfaat on väärtuslik väetis. Taimed omastavad kergesti superfosfaadis sisalduvat fosforit.

3. Rikastatud superfosfaat (nn. kahekordne superfosfaat). Rikastatud superfosfaadi valmistamiseks töödeldakse fosforiite esmalt vaba fosforhappe H_3PO_4 saamiseks vajaliku väävelhappekogusega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4. \qquad (a)$$

Muldsed lisandid ja tekkinud kaltsiumsulfaat $CaSO_4$ eralduvad seejuures sademena, kuna fosforhape jääb lahusesse. Pärast sademe eraldamist kontsentreeritakse saadud fosforhape keetmisega. Edasi töödeldakse saadud fosforhappega uut fosforiidikogust, mis seekord peab sisaldama võimalikult vähe kõrvalaineid. Fosforhapet võetakse niisuguses koguses, et reaktsiooni lõppsaadusena tekiks vees lahustuv kaltsiumdivesinikfosfaat $Ca(H_2PO_4)_2$. Reaktsiooni võrrand:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Seega esineb fosfor rikastatud superfosfaadis samal kujul kui tavalises superfosfaadis, kuid väiksema kõrvalainete sisalduse tõttu on rikastatud superfosfaadi fosforisisaldus väga suur — 40—45% P_2O_5.

Rikastatud superfosfaadi valmistamiseks saab kasutada ka väikese fosforisisaldusega fosforiite, kuid oluliseks puuduseks on seejuures suurte veekoguste aurustamise vajadus, mis suurendab küttekulusid ning seega ka toote omahinda.

4. Pretsipitaat. Pretsipitaadi tootmisel ei esine eespool nimetatud puudust. Pretsipitaadi valmistamiseks küllastatakse fosforiitide väävelhappega töötlemisel saadud fosforhape [vt. võrrand (a)] lubjapiimaga $Ca(OH)_2$ kuni kaltsiumvesinikfosfaadi $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ tekkimiseni:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O \downarrow. \qquad (b)$$

Et saadav sool on lahustumatu, siis ta sadestub; tekkinud sade ongi pretsipitaat (ladinakeelsest sõnast *praecipitare* — sadestama).

Pretsipitaat on väärtuslik väetis. Ta sisaldab 30—35% P_2O_5. Kuigi pretsipitaat $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ on vees lahustumatu, omastavad taimed, nagu näitavad katsed, temast kergesti fosforit. See on tingitud nii mullalahuse happelisest reaktsioonist kui ka taimejuurte happeliste eritiste aktiivsest toimest väetisesse.

5. Toomasjahu on ratsionaalselt ärakasutatav metallurgiatööstuse jääde (vt. XXIII ptk., § 8). Teda müüakse tarbijaile tumeda värvusega peene pulbrina. Fosfor esineb temas ühendi $Ca_4P_2O_9$ ehk $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ kujul. Järelikult sisaldab toomasjahu kaltsiumoksüüdi CaO ühe molekuli võrra rohkem kui kaltsiumfosfaat ja on oma aluselise iseloomu tõttu eriti kasulik happelistel muldadel (näiteks turvas-, soo- ja teistel muldadel), sest ta neutraliseerib mulla liighappesust ning ühtlasi suurendab mulla fosforisisaldust.

6. Kondijahu. Kontides sisaldub rohkesti kaltsiumfosfaati $Ca_3(PO_4)_2$, mistõttu neid kasutatakse väetisena. Väetise valmistamiseks vabastatakse kondid valkudest ja rasvast ning jahvatatakse seejärel peeneks. Saadud toodet tarvitatakse kondijahu nime all. Tuntakse mitut kondijahu sorti. Kondijahus on keskmiselt 25% P_2O_5.

7. Termofosfaadid. Termofosfaatide hulka kuulub rühm väetisi, mida saadakse fosforiitide või apatiitide kuumutamisel mitmesuguste ainetega, et muuta nendes sisalduvat fosforit taimedele kergemini omastatavaks.

Kõige paremaid tulemusi annab fosforiitide sulatamine leelismetallide karbonaatidega. Seejuures saadavate fosforiühendite koostisele vastavad ligikaudu valemid $Ca_3Na_2P_2O_9$ ja $Ca_3K_2P_2O_9$.

Toomasjahu võiks samuti lugeda termofosfaatide hulka.

Fosforit sisaldavad liitväetised. Käesoleval ajal pööratakse suurt tähelepanu fosforit sisaldavate liitväetiste tootmisele. Tähtsamad nendest on järgmised:

1. *Ammofos* $NH_4H_2PO_4$ (keemiline nimetus — ammooniumdivesinikfosfaat) sisaldab keskmiselt 11% lämmastikku ja 44% P_2O_5.

2. *Diammofos* $(NH_4)_2HPO_4$ (keemiline nimetus — ammooniumvesinikfosfaat) sisaldab 20% lämmastikku ja 52% P_2O_5.

3. *Azofos* (ka nitrofoska) on väga väärtuslik väetis, mis sisaldab kergesti omastataval kujul kolme tähtsamat taimede toiteelementi — lämmastikku, fosforit ja kaaliumi. Kõrvalisi lisandeid ei sisalda ta peaaegu üldse. Azofos kristalliseeritakse lahusest, mis on saadud diammofosi $(NH_4)_2HPO_4$ lahuse ja kaaliumnitraadi KNO_3 lahuse segamisel. Azofos eraldub lahusest kristallilise pulbrina. Sõltuvalt võetud lähteainete koguste vahekorrast saadakse toiteelementide (N, P_2O_5 ja K_2O) sisalduse poolest erinevaid azofosi sorte.

Väärib tähelepanu superfosfaadi ammoniseerimine. Superfosfaat sisaldab vaba väävelhapet. Neutraliseerides viimast ammoniaagiga, saadaksegi ammoniseeritud superfosfaat. Superfosfaadi olulisemaks puuduseks on happesus. Ammoniseeritud superfosfaat on sellest puudusest vaba ning peale selle on ta mitmekülgne väetis (sisaldab lämmastikku ja fosforit).

Revolutsioonieelsel Venemaal oli fosforväetiste tööstus väga vähe arenenud. NSV Liidus tuli see tööstusharu tegelikult alles

rajada. Juba esimesel viisaastakul ehitatud superfosfaaditehaste üldtoodang ületas mitmekordselt revolutsioonieelse fosforväetiste tööstuse toodangu. On ehitatud võimsad fosforväetiste tehased. Fosforväetiste tootmise alal on NSV Liidul üks esikohtadest maailmas.

Eespool oli tähendatud, et tava kohaselt avaldatakse mulla, taimede ja väetiste fosforisisaldust ümberarvutatuna fosforhappe anhüdriidile P_2O_5, kuigi vaba fosforhappe anhüdriidi neis ei sisaldu (ümberarvutus on tinglik).

Kui on teada protsentides antud P_2O_5 sisaldus, siis on kerge leida fosfori või mõne tema ühendi protsentides avaldatud tegelikku sisaldust ühes või teises aines. Kuidas teostada selliseid arvutusi, selgub järgmistest näidetest.

Ülesanne nr. 1. Väetis sisaldab 16% P_2O_5. Mitu protsenti fosforit on selles väetises?

Lahendus. Võtame 100 kg väetist. Selles väetisekoguses sisaldub 16 kg P_2O_5. Leiame, mitu kg fosforit sisaldab 16 kg P_2O_5. Kilomool P_2O_5 kaalub $31 \cdot 2 + 16 \cdot 5 = 142$ kg; 142 kg P_2O_5 sisaldab $31 \cdot 2 = 62$ kg fosforit. 16 kg P_2O_5-le vastava fosforikoguse arvutame järgmise võrde abil:

$$\begin{array}{c} P_2O_5 \text{ — } P \\ 142 \text{ kg — } 62 \text{ kg} \\ 16 \text{ kg — } x \text{ kg} \end{array}$$

$$x = \frac{16 \cdot 62}{142} = 7 \text{ kg}.$$

Vastus. 100 kg väetist sisaldab 7 kg fosforit, mis vastab väetise 7-protsendilisele fosforisisaldusele.

Ülesanne nr. 2. Apatiidiproov sisaldab 24% P_2O_5. Leida: a) mitu protsenti kaltsiumfosfaati $Ca_3(PO_4)_2$ sisaldab see apatiidiproov, b) mitu kilogrammi apatiiti tuleb võtta, et see kogus sisaldaks 300 kg kaltsiumfosfaati.

Lahendus. 100 kg apatiiti sisaldab 24 kg P_2O_5. Leiame, kui suurele kaltsiumfosfaadikogusele vastab 24 kg P_2O_5. Selleks esitame esmalt kaltsiumfosfaadi oksüüdide ühendina, s. t. $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$, mille põhjal lahendame ülesande võrde abil:

$$\begin{array}{c} Ca_3(PO_4)_2 = P_2O_5 + 3CaO \\ 310 \text{ kg — } 142 \text{ kg} \\ x \text{ kg — } 24 \text{ kg} \end{array}$$

$$x = \frac{310 \cdot 24}{142} = 52{,}4 \text{ kg}.$$

Vastus I. Antud apatiidiproovis on 52,4% kaltsiumfosfaati $Ca_3(PO_4)_2$.

Teise küsimuse lahendame samuti võrde abil:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ kg apatiidis on } 52{,}4 \text{ kg } Ca_3(PO_4)_2, \\ x \text{ kg apatiidis on } 300 \text{ kg } Ca_3(PO_4)_2, \end{array}$$

siit

$$x = \frac{100 \cdot 300}{52{,}4} = 572{,}5 \text{ kg}.$$

Vastus II. 300 kg $Ca_3(PO_4)_2$ sisaldub 572,5 kg apatiidis.

Ülesanne nr. 3. Standardsuperfosfaat sisaldab 14% P_2O_5. Kui suurele $Ca(H_2PO_4)_2$ sisaldusele (protsentides) vastab see?

Lahendus. 100 kg superfosfaati sisaldab 14 kg P_2O_5. Arvutame, kui suurele $Ca(H_2PO_4)_2$ kogusele vastab 14 kg P_2O_5.

$$Ca(H_2PO_4)_2 = CaO + P_2O_5 + 2H_2O$$
234 kg — 142 kg
x kg — 14 kg
$$x = \frac{234 \cdot 14}{142} = 23{,}1 \text{ kg.}$$

Vastus. 100 kg standardsuperfosfaati sisaldab 23,1 kg $Ca(H_2PO_4)_2$, s. o. antud superfosfaat sisaldab 23,1% seda soola.

Ülesanne nr. 4. Pretsipitaadiproov sisaldab 60% $CaHPO_4$. Mitu protsenti P_2O_5 sisaldab see pretsipitaat?

Lahendus.
$$2CaHPO_4 = 2CaO + P_2O_5 + H_2O$$
272 kg — 142 kg
60 kg — x kg
$$x = \frac{60 \cdot 142}{272} = 31{,}3 \text{ kg.}$$

Vastus. 100 kg pretsipitaati sisaldab 31,3 kg P_2O_5, s. o. pretsipitaadiproov sisaldab 31,3% P_2O_5.

Arseen ja tema ühendid

§ 6. Arseeni leidumine. Arseeni (As — aatomkaal 74,91) leidub tühistes kogustes loomade ja taimede organismide koostises, mullas ja taimede tuhas.

Puhast arseeni leidub looduses väga harva. Arseeniühendid moodustavad mitmesuguseid mineraale, näiteks realgaar As_4S_4, auripigment As_2S_3, arseenopüriit FeAsS jt. Reas mineraalides leidub arseeniühendeid lisanditena.

§ 7. Arseeni saamine ja omadused. Suurem osa arseenist saadakse loodusliku arseenopüriidi kuumutamisel. Seejuures lendub arseen ning tema aurude jahtumisel saadakse vaba arseen tahkel kujul. Reaktsiooni võrrand:

$$FeAsS = FeS + As.$$

Arseen moodustab mitu allotroopset teisendit, nn. alfa-, beeta- ja gamma-arseeni (α-, β- ja γ-arseeni). Kõige püsivamaks teisendiks on tavalistes tingimustes γ-arseen.

γ-arseen on tuhmi metallilise läikega ning juhib soojust ja elektrit. Soojendamisel arseen ei sula, vaid sublimeerub. Kuumutamisel temperatuurini 400° C arseen süttib ja põleb sinaka leegiga, moodustades seejuures arseenishappe anhüdriidi As_2O_3. γ-arseeni nimetatakse ka halliks ehk metalliliseks arseeniks. Kuigi sel arseeni teisendil on märgatavad metallilised omadused, ei saa teda siiski metallide hulka lugeda.

α-arseen meenutab omadustelt valget fosforit: ta helendab pimedas, süttib kergesti ja lahustub väävelsüsinikus; α-arseen muundub kiiresti (eriti valguse käes) püsivamaks γ-arseeniks. β-arseen vastab omadustelt mustale fosforile: ta on musta värvusega ja oksüdeerub raskesti.

Puhast arseeni kasutatakse haavlite valmistamisel (seatinale lisatakse mõni kümnendik protsenti arseeni, mis suurendab haavlite kõvadust ning annab neile iseloomustava läike). Arseeni lisatakse väikestes kogustes ka vasele, mis seetõttu muutub vastupidavamaks oksüdeerumisele kõrgel temperatuuril. Enamikku toodetud arseenist aga kasutatakse mitmesuguste arseenipreparaatide valmistamiseks.

Arseen reageerib paljude metallide ja metalloididega, kuid ainult kõrgel temperatuuril. Keemilistes ühendites on arseen kas negatiivselt kolmevalentne või positiivselt kolme- või viievalentne (s. t. ta moodustab ioone As^{-3}, As^{+3} ja As^{+5}). Oma keemiliselt iseloomult on arseen amfoteerne element — ta avaldab samaaegselt nii nõrku metallilisi omadusi kui ka tugevaid metalloidseid omadusi.

Arseeniühendid on mürgised (seepärast ettevaatust nendega töötamisel!).

§ 8. Arsiin. Arseeni ühenditest vesinikuga vaatleme arseenvesinikku ehk arsiini AsH_3. Arsiin tekib kergesti atomaarse vesiniku toimel arseeniühenditesse, näiteks:

$$AsCl_3 + 6H = AsH_3 + 3HCl.$$

atomaarne vesinik

Arsiin on äärmiselt mürgine, küüslaugu lõhnaga gaas. Ta põleb sinaka leegiga, kusjuures tekib arseenishappe anhüdriid As_2O_3 (valge suitsuna):

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Arsiin on ebapüsiv ühend: juba suhteliselt nõrgal soojendamisel laguneb ta arseeniks ja vesinikuks:

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2.$$

Arsiin erineb ammoniaagist veel rohkem kui fosfiin PH_3. Ta ei toimi veesse (mis on iseloomustav ammoniaagile), ta ei ühine hapnikku sisaldavate hapetega ega ka halogeenvesinikhapetega. Kolmest ühendist — ammoniaagist NH_3, fosfiinist PH_3 ja arsiinist AsH_3 — on viimane kõige ebapüsivam, mis viitab arseeni metallilisemale loomusele fosforiga ning eriti lämmastikuga võrreldes.

§ 9. Arseeni hapnikuühendid. Arseen moodustab hapnikuga kaks oksüüdi: arseenishappe anhüdriidi As_2O_3 ja arseenhappe anhüdriidi As_2O_5.

Arseenishappe anhüdriid ehk diarseentrioksüüd As_2O_3, mida tööstuses nimetatakse valgeks arseenikuks, on valge pulber. Ta lahustub väga vähesel määral vees, moodustades seejuures arseenishappe H_3AsO_3:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3.$$

Arseenishapet on saadud ainult lahustena. Viimaste kuivaksaurutamisel laguneb arseenishape. Arseenishappe soolad, mida nimetatakse arsenittideks, on happest püsivamad. Arsenitte saadakse leeliste toimel arseenishappe anhüdriidisse, näiteks:

$$As_2O_3 + 6NaOH = \underset{\text{naatrium-arsenit}}{2Na_3AsO_3} + 3H_2O.$$

Arseenishappe anhüdriid reageerib ka hapetega, näiteks soolhappega, järgmise võrrandi kohaselt:

$$As_2O_3 + 6HCl = \underset{\text{arseentri-kloriid}}{2AsCl_3} + 3H_2O.$$

Need reaktsioonid näitavad arseenishappe anhüdriidi amfoteerset iseloomu.

Arseenhappe anhüdriid ehk diarseenpentoksüüd As_2O_5 esineb valgete, niiskuse mõjul laiali valguvate kristallidena. Veega annab ta ortoarseenhappe (mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt arseenhappeks):

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4.$$

Arseenhapet H_3AsO_4 võib saada ka arseeni oksüdeerimisel lämmastikhappega:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO.$$

Arseenhape eraldub tugevasti kontsentreeritud vesilahustest kristallidena, mis õhu käes märguvad ning millede koostis vastab valemile $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$.

Analoogiliselt fosforhappega tuntakse arseenhappe puhul meta- ja pürohapet. Nende valemid on vastavalt

$$HAsO_3 \text{ ja } H_4As_2O_7.$$

Ortoarseenhappe H_3AsO_4 soolasid nimetatakse ortoarsenaatideks, tavaliselt aga lihtsalt arsenaatideks.

Arseeniühendeid kasutatakse suurtes kogustes põllumajanduses, sõjanduses ja arstiteaduses.

§ **10. Arseeniühendite kasutamine.** Arseeniühendeid kasutatakse võrdlemisi laialdaselt. Põllumajanduses näiteks tarvitatakse neid taimekaitsevahenditena. Kõiki selleks otstarbeks kasutatavaid aineid jaotatakse tavaliselt kahte rühma:

1) putukamürgid (ka insektitsiidid, ladinakeelsetest sõnadest *insecta* — putukas ja *cido* — tapan) on kahjulike putukate hävitamiseks kasutatavad vahendid;

2) seenemürgid (ka fungitsiidid, ladinakeelsetest sõnadest *fungi* — seened ja *cido* — tapan) on seenhaiguste tõrjevahendid.

Mõnikord kasutatakse ka liitpreparaate (kombineeritud preparaate), mis hävitavad üheaegselt nii kahjulikke putukaid kui ka seeni. Neid nimetatakse putuka-seenemürkideks (insektofungitsiitideks).

Tähtsamad arseeni sisaldavad putukamürgid on järgmised:

1. Pariisi roheline. Selle preparaadi koostis avaldub valemiga $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$. Nagu valemist nähtub, koosneb see preparaat kahest soolast — vask(II)metaarsenitist $Cu(AsO_2)_2$ ja vask(II)atsetaadist $Cu(CH_3COO)_2$. Pariisi roheline on peenike roheline ja mürgine pulber. Teda kasutatakse mitmesuguste taimekahjurite hävitamiseks.

2. Valget arseenikut (arseenishappe anhüdriidi As_2O_3) kasutatakse teiste putukamürkide (naatriumarseniti, kaltsiumarseniti jt.) valmistamiseks. Valget arseenikut kasutatakse ka mürksöötades näriliste (rottide, hiirte) hävitamiseks. Ta on väga mürgine.

3. Naatriumvesinikarsenit Na_2HAsO_3 on valge kristalliline pulber. Väga levinud putukamürk. Kasutatakse võitluseks rohutirtsude vastu, mürksöötade valmistamiseks jne. Tehniline toode sisaldab 53—58% As_2O_3.

4. Kaltsiumvesinikarsenit $CaHAsO_3$ on valge peenike ja mürgine pulber. Kasutatakse rohutirtsude vastu võitlemiseks (tolmutatakse lennukitelt).

5. Kaltsiumvesinikarsenaat $CaHAsO_4$ ehk nn. arseenlubi on valge pulber, mida kasutatakse taimede tolmutamiseks lennukitelt. Sisaldab vähemalt 42,5% As_2O_5.

6. Naatriumvesinikarsenaat on vees lahustuv sool koostisega $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$. Suure kristallvee-sisalduse tõttu on ta suhteliselt arseenivaene. Tehniline toode sisaldab tavaliselt ligikaudu 40% As_2O_5. Valmistatakse ka tooteid, mis sisaldavad vähemalt 60% As_2O_5.

Arseenipreparaate kasutatakse ka arstiteaduses ja loomaarstiteaduses. Arseeniühendid on väga mürgised. Juba niisugune suhteliselt väike kogus valget arseenikut As_2O_3, nagu 0,06—0,18 g, on inimesele surmav. Samal ajal on inimese organismil omadus „harjuda" arseeniga — nii näiteks suudab inimene annuse järkjärgulisel suurendamisel tervist kahjustamata taluda eespool nimetatust neli korda suuremat arseenikukogust. Väikestes annustes on arseen heaks ravimiks rea haiguste puhul. Väikestes annustes sissevõetuna soodustavad arseenipreparaadid toidu seedimist, suurendavad punaste vereliblede arvu jne.

Arstiteaduses kasutatakse ka mitmesuguseid valge arseeniku As_2O_3 derivaate, näiteks kaaliumvesinikarsenitti K_2HAsO_3, mitmesuguseid keerukaid arseeni sisaldavaid orgaanilisi preparaate jne.

§ 11. Antimon ja tema ühendid. Antimon (Sb — aatomkaal 121,76) on metalli läikega ja kristallilise struktuuriga aine. Ta juhib soojust ja elektrit. Antimoni kasutatakse peamiselt suure tehnilise tähtsusega sulamite valmistamisel (laagrimetall, trükimetall ja teised sulamid).

Oma ühendites on antimon negatiivselt kolmevalentne ning positiivselt kolme- ja viievalentne (s. t. moodustab ioone Sb^{-3}, Sb^{+3} ja Sb^{+5}).

Antimon ühineb kergesti ja vahetult klooriga, moodustades seejuures ühendeid $SbCl_3$ (antimontrikloriid) ja $SbCl_5$ (antimonpentakloriid).

Antimoni ühend vesinikuga — stibiin SbH_3 — on veel ebapüsivam kui arsiin AsH_3.

Hapnikuga annab antimon kaks ühendit: diantimontrioksüüdi Sb_2O_3 ja diantimonpentoksüüdi ehk antimonhappe anhüdriidi Sb_2O_5. Diantimontrioksüüd on amfoteerse iseloomuga ning reageerib nii hapete kui ka leelistega, näiteks:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O,$$
$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O.$$

Esimeses ühendis esineb antimon metallina, teises metalloidina. Kolmevalentsel antimonil on siiski rohkem metallilisi kui metalloidseid omadusi; nii tuntakse näiteks soolataolisi aineid $SbCl_3$, $Sb(NO_3)_3$ jne. Vastavalt sellele ei nimetata ühendit Sb_2O_3 happe anhüdriidiks, vaid ta loetakse oksüüdide hulka, samal ajal kui ühendid N_2O_3, P_2O_3 ja As_2O_3 on hapete anhüdriidid.

Ühend Sb_2O_5 on happeline oksüüd, mida nimetatakse *antimonhappe anhüdriidiks*. Nagu fosforhappe (ja arseenhappe) puhul, tuntakse ka mitmesuguste antimonhapete — metaantimonhappe $HSbO_3$, ortoantimonhappe H_3SbO_4 ja püroantimonhappe $H_4Sb_2O_7$ — soolasid (neid happeid pole seni veel puhtal kujul saadud).

§ 12. Vismut ja tema ühendid. Vismut (Bi — aatomkaal 209) on punaka värvusega ja kristallilise ehitusega rabe metall. Ta juhib soojust ja elektrit. Vismutit kasutatakse kergesti sulavate sulamite valmistamisel ning katalüsaatorina mõnedes tööstusharudes. Vismuti ühendeid kasutatakse maalimisel, spetsiaalsete klaasisortide valmistamisel, arstiteaduses jne.

Ühendites esineb vismut peamiselt positiivselt kolmevalentse elemendina (ioon Bi^{+3}). Tuntakse ka vismuti-ioonide Bi^{-3} ja Bi^{+5} ühendeid. Vesinikuga ühineb vismut väga raskesti, andes seejuures ebapüsiva gaasilise ühendi BiH_3 (vismutvesinik ehk vismutiin). Hapnikuga moodustab vismut mitu oksüüdi, millest tähtsamad on divismuttrioksüüd Bi_2O_3 ja vismuthappe anhüdriid Bi_2O_5.

Esimene nendest on aluseline oksüüd; tema hüdraat $Bi(OH)_3$ kui alus reageerib hapetega, näiteks:

$$Bi(OH)_3 + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Vismut annab kergesti aluselisi soolasid, näiteks $Bi(OH)_2NO_3$, $BiOH(NO_3)_2$ jt.

Viievalentse vismuti ühend hapnikuga Bi_2O_5 — vismuthappe anhüdriid — on happeline oksüüd. Seni pole saadud kõiki võimalikke vismuthappeid. Tuntakse ainult väga nõrka ja ebapüsivat (soojendamisel kergesti lagunevat) vismuthapet $HBiO_3$, mis koostiselt vastab metahapetele. On saadud selle happe soolasid, näiteks $KBiO_3$ jt. Nendes ühendites esineb vismut metalloidina.

§ 13. Lämmastiku alarühm. Lämmastiku alarühm moodustab Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi V rühma pea-alarühma. Siia kuuluvad keemilised elemendid lämmastik, fosfor, arseen, antimon ja vismut. Järgnevas tabelis on toodud andmed nende elementide aatomite ehituse kohta.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Aatomituuma laeng	Elektronide üldarv aatomis	Elektronide asetus kihtide järgi					
					K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
N	14,008	7	+7	7	2	5				
P	30,98	15	+15	15	2	8	5			
As	74,91	33	+33	33	2	8	18	5		
Sb	121,76	51	+51	51	2	8	18	18	5	
Bi	209,0	83	+83	83	2	8	18	32	18	5

Toodud andmetest nähtub, et lämmastiku alarühma kuuluvate elementide aatomite välises elektronkihis on viis elektroni. Käsitletav rühm on põhiliselt metalloidse iseloomuga. Lämmastiku alarühma elementidel avalduvad aga metalloidsed omadused nõrgemini kui hapniku alarühma elementidel (millede aatomite välises elektronkihis on kuus elektroni) ning tunduvalt nõrgemini kui halogeenide rühma elementidel (millede aatomite välises elektronkihis on seitse elektroni).

Lämmastiku alarühma elementide välise elektronkihi ehituse sarnasus põhjustab ka nende omaduste sarnasust. Nii on nende kõrgeim positiivne valents +5 ning negatiivne valents —3; peale selle moodustavad nad ka positiivselt kolmevalentseid ioone.

Lämmastiku alarühma elemendid moodustavad vesinikuga gaase üldvalemiga RH_3, kus R on element N, P, As, Sb või Bi, vastavalt NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 ja BiH_3. Nendes ühendites on lämmastiku alarühma elemendid negatiivselt kolmevalentsed.

Halogeenvesinikud HF, HCl, HBr ja HJ moodustavad vesilahustes happeid, milledes halogeen-ioonid on negatiivselt ühevalentsed. Väävelvesinik H_2S on vesilahustes samuti happeliste omadustega. Väävli-ioon on temas nega-

tiivselt kahevalentne. Järelikult väävli-iooni laeng väävelvesinikus on kaks korda suurem halogeen-iooni laengust halogeenvesinikus. Seetõttu on väävelvesiniku vesilahus tunduvalt nõrgem hape kui halogeenvesinikhapped. Lämmastiku alarühma elementide ioonid on vesinikuühendites $\overset{-3}{R}H_3$ (NH_3, PH_3 jt.) negatiivselt kolmevalentsed. Suhteliselt suure negatiivse laengu tõttu on nende elementide aatomite seos vesiniku-ioonidega püsivam kui hapniku alarühma elementidel ning tunduvalt püsivam kui halogeenide rühma elementidel. Lämmastiku alarühma elementide vesinikuühendid ei anna vesilahustes vabu vesiniku-ioone, mistõttu nende vesilahustel puuduvad happelised omadused. Nimetatud asjaolu ilmneb ka nende ainete keemiliste valemite kirjutamisel. Nii kirjutatakse tavaliselt NH_3, aga mitte H_3N (happe koostisse kuuluv vesinik kirjutatakse harilikult esimesena), samal ajal kui kirjutatakse HCl, aga mitte ClH; H_2S, aga mitte SH_2 jne.

Hapnikuga annavad lämmastiku alarühma elementid oksüüde üldvalemitega R_2O_3 ja R_2O_5, kus nad on positiivselt kolme- ja viievalentsed: $\overset{+3}{N}_2O_3$ — lämmastikushappe anhüdriid ja $\overset{+5}{N}_2O_5$ — lämmastikhappe anhüdriid; $\overset{+3}{P}_2O_3$ — fosforishappe anhüdriid ja $\overset{+5}{P}_2O_5$ — fosforhappe anhüdriid jne. Need anhüdriidid võivad moodustada metahapete liiki kuuluvaid hapnikku sisaldavaid happeid $H\overset{+3}{R}O_2$ ja $H\overset{+5}{R}O_3$ (näiteks HNO_2, HNO_3, HPO_3 jt.) ning samuti ka ortohappeid H_3RO_3 ja H_3RO_4 (näiteks H_3AsO_3 ja H_3AsO_4) ja pürohappeid $H_4R_2O_7$ (näiteks $H_4P_2O_7$, $H_4Sb_2O_7$ jt.).

Lämmastiku alarühma elementide aatomite välise elektronkihi struktuur oma viie elektroniga viitab nende omadusele liita endaga elektrone tunduvalt nõrgemini kui VI ja VII rühma elemendid. Seetõttu on lämmastiku alarühma elementide vesinikuühendid tunduvalt ebapüsivamad kui VI ja VII rühma elementide vesinikuühendid. Seevastu annavad aga lämmastiku alarühma elementide aatomid elektrone kergemini ära kui VI ja VII rühma elementide aatomid: lämmastiku alarühma elementide aatomite viie-elektroniline kiht on ebapüsivam kui hapniku alarühma elementide aatomite kuue-elektroniline kiht ning tunduvalt ebapüsivam kui halogeenide aatomite seitsme-elektroniline kiht. Seetõttu on lämmastiku alarühma elementide hapnikuühendid harilikult palju püsivamad.

Lämmastiku alarühma elementide aatomite massi ja mõõtmete suurenemisel muutuvad reeglipäraselt nende elementide füüsikalised ja keemilised omadused. Need muutused on täiesti analoogilised muutustega, mida käsitlesime halogeenide ja hapniku rühma elementide võrdlemisel, ning on peamiselt vahepealsete elektronkihtide arvu muutumise tagajärjeks (vt. tabelit lk. 321). Lämmastik on metalloid. Tema vesinikuühend — ammoniaak NH_3 — on selle rühma vesinikuühenditest kõige püsivam. Lämmastikhape on kõige tugevam ja keemiliselt kõige aktiivsem hape.

Vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel nõrgenevad

elemendi metalloidsed omadused, kuna tema metallilised omadused tugevnevad. Nii ilmnevad arseenil juba märgatavad metallilised omadused. Antimonil on ligikaudu võrdsed metalloidsed ja metallilised omadused, kuna vismut on nõrgalt avalduvate amfoteersete omadustega metall.

Ühes elementide metalliliste omaduste tugevnemisega muutub ka käsitletava alarühma elementide oksüüdide iseloom ja nimelt järgmiselt:

N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
happeline oksüüd	happeline oksüüd	happeline, osalt amfoteerne oksüüd	amfoteerne oksüüd	aluseline, osalt amfoteerne oksüüd

Seega avaldub ka lämmastiku alarühma elementide puhul sama üldine seaduspärasus, mis ilmnes varem käsitletud rühmadesse kuuluvate elementide võrdlemisel: elemendi aatomi massi ning vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisel täheldatakse antud rühma piirides elemendi metalliliste omaduste tugevnemist.

Laboratoorsed tööd

30. töö. Fosfaatide kvalitatiivne tõestamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

lämmastikhappega hapustatud ammooniummolübdaadi-lahus, ammofos, azofos, Na_2HPO_4-lahus.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid, põleti, filtreerimisseade.

Töö teostamise kord:

1. Valada katseklaasi 1 ml hapustatud ammooniummolübdaadi-lahust ning lisada sellele 2—3 tilka Na_2HPO_4-lahust. Soojendada nõrgalt (mitte keemiseni). Mis toimub?

Märkus. Kollane sade on keeruka koostisega. Reaktsiooni võrrandit ei tooda tema keerukuse tõttu.

2. Lahustada katseklaasis väike kogus ammofossi. Filtreerida, kui lahus on sogane. Tõestada lahuses PO_4'''-ioon.

3. Tõestada samal viisil fosfaadi olemasolu azofosis.

31. töö. Väävelhappe toime fosforiidisse.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

fosforiidijahu, kontsentreeritud väävelhape, superfosfaat, hapustatud ammooniummolübdaadi-lahus, filterpaber, lahjendatud väävelhape.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid, teeklaas, põleti, klaaspulk, filtreerimisseade, mõõdusilinder.

Töö teostamise kord:

1. Loksutada katseklaasis väikest fosforiidijahu-kogust veega. Filtreerida vedelik ja tõestada selle proovis fosfaadi olemasolu (hapustatud ammoonium-

molübdaadi-lahusega). Mis toimub? Kas fosforiidijahus sisaldub palju vees lahustuvaid fosfaate? Asetada katseklaas alusele (võrdlemiseks teiste katsete tulemustega).

2. Loksutada katseklaasis samasugust fosforiidijahu-kogust lahjendatud väävelhappega. Filtreerida. Proovida filtraati ammooniummolübdaadi-lahusega ja võrrelda tulemust esimese katse tulemusega.

3. Valmistada fosforiidist väike kogus superfosfaati. Selleks kaaluda 20 g fosforiidijahu ja puistata see teeklaasi.

4. Kirjutada võrrand kaltsiumfosfaadi ja väävelhappe vahelisele reaktsioonile, mille puhul tekib kaltsiumdivesinikfosfaat.

5. Arvutada võrrandi põhjal, mitu grammi väävelhapet tuleb võtta kaalutud fosforiidikoguses oleva kaltsiumfosfaadi $Ca_3(PO_4)_2$ kohta. Katseks saadud fosforiidi kaltsiumfosfaadi-sisaldust küsida tööjuhendajalt.

6. Avaldada kaaluühikutes leitud väävelhappekogus ruumalaühikutes (kontsentreeritud väävelhappe erikaal on 1,84).

7. Mõõta mõõdusilindriga vajalik hulk väävelhapet. Lahjendada hapet võrdse ruumala veega (hape tuleb valada vette, mitte aga vastupidi).

8. Valada valmistatud väävelhappelahus klaasi, kus on fosforiit, segades viimast kogu aeg klaaspulgaga. Segamist jätkata veel 10—15 minutit pärast seda, kui kogu väävelhape on valatud. Mis toimus klaasis? Missugune uus aine tekkis?

9. Valada saadud superfosfaadile 100 ml vett, segada hoolikalt, filtreerida osa lahusest ning tõestada vees lahustuvate fosfaatide olemasolu filtraadis. Mis toimub? Kas vees lahustuvate fosfaatide sisaldus on suurenenud? Asetada katseklaas võrdlemiseks alusele.

10. Asetada väike kogus müügil olevat superfosfaati (tehasetoodet) katseklaasi, loksutada veega ja filtreerida. Tõestada filtraadis fosfaadi olemasolu.

Võrrelda kõiki saadud tulemusi.

32. töö. Arseeni avastamine tema ühendites.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

hästi peenestatud tsink, lahjendatud väävelhape (1:6), naatriumvesinikarseniti Na_2HAsO_3 või naatriumvesinikarsenaadi Na_2HAsO_4 lahus, mõned arseeni sisaldavad ja arseenivabad insektofungitsiidid, filterpaber, hõbenitraadi $AgNO_3$ lahus.

b) *Nõud ja seadised:*

väike portselantiigel, lehter kinnisulatatud ärajuhtimistoruga (või väike klaas).

Töö teostamise kord:

1. Reaktiivide puhtuse kontrollimine. Asetada tiigel väikesele filterpaberilehele, mille üks koht on niisutatud $AgNO_3$-lahusega. Valada tiiglisse veidi (1—2 ml) lahjendatud väävelhapet, heita sellesse 2—3 tsingiterakest ning katta tiigel kummulipööratud klaasiga või lehtriga. Hõbenitraadilahusega niisutatud koht peab asetsema klaasi all. Isegi tühiste arseenikoguste olemasolul reaktiivides mustub niisutatud koht filterpaberil. Kui filterpaber ei mustu, siis on reaktiivid arseenivabad ning neid saab kasutada edaspidises töös.

2. Arseenisoola uurimine. Uuendada tiiglis olev hape ja vajaduse korral ka tsink. Valada tiiglisse 2—5 tilka mingisuguse arseenisoola lahust ning katta tiigel jälle kiiresti lehtri või klaasiga. Mõne aja pärast mustub filterpaberil hõbenitraadilahusega niisutatud koht. Seda põhjustab väga peene, musta värvusega metallilise hõbeda eraldumine.

Reaktsioonide võrrandid.

a) *Tiiglis.*

Tsingi reageerimisel väävelhappega eraldub atomaarne vesinik järgmise võrrandi kohaselt:

$$3Zn + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 6H.$$

Atomaarne vesinik reageerib naatriumvesinikarsenitiga järgmise võrrandi kohaselt:

$$Na_2HAsO_3 + H_2SO_4 + 6H = Na_2SO_4 + 3H_2O + AsH_3.$$

b) *Filterpaberil.*

Arseenvesinik (arsiin) on raske gaas. Tiiglist väljudes langeb ta alla, jõuab hõbenitraadilahusega niisutatud kohani ja reageerib hõbenitraadiga järgmise võrrandi kohaselt:

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag\downarrow + H_3AsO_3 + 6HNO_3.$$

3. *Arseeni sisaldavate insektofungitsiidide kindlakstegemine.* Lahustada tööjuhendajalt selleks otstarbeks saadud preparaadiproov vees või happes (mis ei sisalda arseeni). Teostada saadud lahusega punktis 2 kirjeldatud katse. Kui filterpaber mustub, siis sisaldab uuritav preparaat arseeni. Kui $AgNO_3$-lahusega niisutatud koht filterpaberil ei mustu, siis ei sisalda uuritav preparaat arseeni. Selle tunnuse põhjal uurida mitut tööjuhendajalt saadud proovi.

Märkused. 1. Arsiin on väga mürgine. Et vältida suuremate arsiinikoguste tekkimist, tuleb töötada minimaalsete reaktiivikogustega. Katse lõpul tuleb tiiglis olev vedelik välja valada, tsingiterad kokku korjata ning tsink ja tiigel veega hoolikalt puhtaks pesta.

2. Töötamisel tuleb pöörata tähelepanu reaktiivide kvaliteedile. Reaktiivid, mis lisandina sisaldavad arseeni, ei kõlba töö jaoks.

XVII peatükk

SÜSINIK. KÜTUSE MÕISTE

Süsinik ja tema ühendid

§ 1. Süsiniku leidumine. Süsinik on levinud maakera koore pealmistes kihtides ja õhkkonna alumistes kihtides.

Puhas süsinik esineb looduses lihtainete teemandi ja grafiidi kujul. Suurtes kogustes sisaldub süsinikku kivisöes, naftas, turbas, puidus jne.

Suurel hulgal leidub süsinikku ka mineraalide (anorgaaniliste ühendite) koostises. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ moodustab marmori-, kriidi- ja lubjakivimägesid, dolomiit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ aga dolomiidimägesid. Mistahes mullas on suuremates või väiksemates kogustes kaltsiumkarbonaati. Huumus ja üldse kõik mulla surnud orgaanilised ained koosnevad süsinikuühenditest. Looduslikus vees (mere-, jõe- jne. vees) sisaldub alati teatavas koguses lahustunud süsinikuühendeid (peamiselt süsihappe soolade ja süsihappegaasi kujul). Õhus leidub süsinikku süsihappegaasina (keskmiselt 0,03% ruumala järgi).

Süsinik on kõikide elusolendite, nii mikroskoopiliselt väikeste bakterite kui ka taimede, loomade ja inimeste üheks tähtsamaks koostisosaks.

Toiduained, riietus, jalatsid jne. sisaldavad süsinikku.

Uuritud süsinikuühendite arv ületab 400 000, kusjuures kõiki neid ühendeid ei leidu looduses (paljud neist on valmistatud kunstlikult laboratooriumides ja neid toodetakse tööstuslikus ulatuses).

§ 2. Süsiniku allotroopia. Süsinikku tuntakse mitmes allotroopses teisendis. Tähtsamad nendest on teemant, grafiit ja süsi (eriti puhtad preparaadid).

T e e m a n t on värvuseta kristalliline ja väga kõva aine (ta on kõige kõvem kõikidest praegu tuntud ainetest); seetõttu kasutatakse teda mitmesuguste kõvade materjalide töötlemisel ja eriti kõvade kivimite puurimisel (teemantpuurimine). Väikseid teemanditükke kasutatakse klaasi lõikamiseks. Korrapäraselt lihvi-

tud teemanditükke nimetatakse briljantideks ja kasutatakse ehetena.

Hapnikus kuumutamisel põleb teemant süsihappegaasiks CO_2.

G r a f i i t on tumehall, nõrga metalliläikega kristalliline aine. Grafiit on väga pehme (sõrmeküünega kriimustatav). Kui tõmmata grafiiditükiga üle paberi, siis jääb sellele tume jälg. Sellel põhineb grafiidi kasutamine pliiatsite valmistamisel. Õlis hõõrutud grafiit on väga hea määrdeaine. Õhu käes ei oksüdeeru grafiit isegi väga tugeval kuumutamisel. Sellel omadusel põhineb metallide sulatamisel kasutatavate tulekindlate tiiglite valmistamine grafiidi ja savi segust.

Grafiiti kasutatakse suurtes kogustes elektrotehnikas: temast valmistatakse näiteks galvaani elementide ja elektriahjude elektroode, liugkontaktide harjasid jne. Hapnikus põleb grafiit süsihappegaasiks CO_2. Käesoleval ajal valmistatakse söest või koksist kunstlikku grafiiti, mille kvaliteet isegi ületab loodusliku grafiidi kvaliteedi.

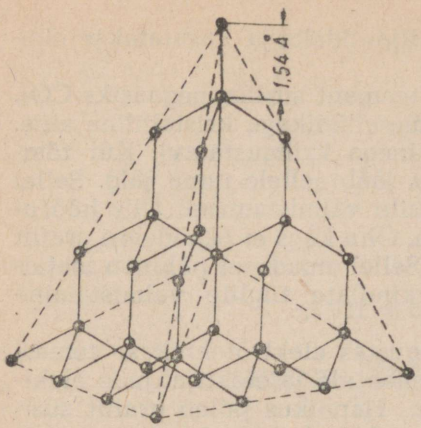
Puhast s ü t t võib saada mitmesuguste süsinikuühendite, näiteks suhkru $C_{12}H_{22}O_{11}$ kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Süsi on musta värvusega amorfne aine. Tänapäeval on kindlaks tehtud, et süsi on amorfne ainult välimuselt. Tegelikult koosneb ta üliväikestest kristallidest, mis on nähtamatud isegi mikroskoobiga. Niisuguseid aineid nimetatakse p e i t k r i s t a l l i l i s t e k s aineteks.

Tuntakse paljusid söeliike. Kõik nad tekivad orgaaniliste ainete lagunemisel õhu juurdepääsuta. Sel viisil saadakse puidusütt, koksi, kondisütt, veresütt ja teisi söeliike. Need tooted pole aga puhas süsinik, sest nad sisaldavad suuremal või väiksemal määral mitmesuguseid lisandeid. Suurem osa nendest lisanditest jääb söe põlemisel tuhana järele. Kõige puhtam süsi on tahm, mis eraldub tõrva, tärpentini, mineraalõlide ja teiste süsinikurikaste ainete mittetäielikul põlemisel. Tahma kasutatakse suurtes kogustes mustade värvide, tuši ja lakkide valmistamisel, kummi täiteainena jne.

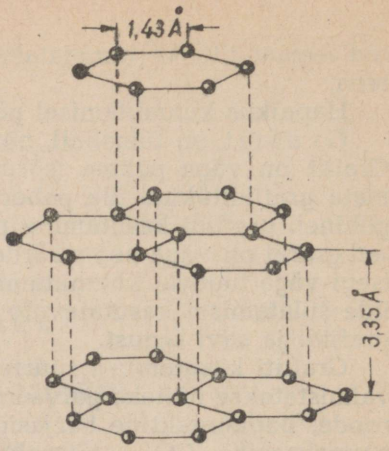
Süsi on väga raskesti sulav aine (tema sulamistemperatuur on ligi 3500° C). Sulanud süsi muutub jahtumisel grafiidiks.

§ 3. Allotroopia. Paljud keemilised elemendid esinevad puhtal kujul erinevate omadustega lihtainetena; viimaseid nimetatakse antud elemendi allotroopseteks teisenditeks. Hapnik ja osoon näiteks koosnevad oma suurele erinevusele vaatamata ühest ja samast keemilisest elemendist; väävlit leidub mitmesugustes kristallivormides (oktaeedriline ja prismaatiline väävel), mis erinevad füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest; fosforit tuntakse valge ja punase fosforina, süsinikku teemandi, grafiidi ja söe kujul jne.

Nüüd on kindlaks tehtud, et allotroopia on põhiliselt tingitud kahest asjaolust. Esimene asjaolu seisab selles, et mõnede liht-



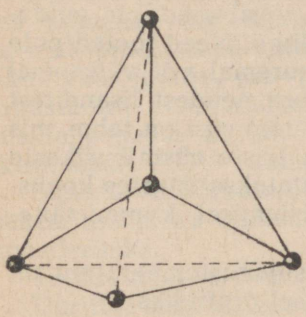
Joon. 80. Teemandi kristallvõre.



Joon. 81. Grafiidi kristallvõre.

ainete allotroopsete teisendite molekulid koosnevad erinevast arvust aatomitest (näiteks: O_2 — hapnik, O_3 — osoon). Erinevus molekulide ehituses ongi nende ainete füüsikaliste ja keemiliste omaduste erinevuse põhjuseks.

Teine asjaolu seisab selles, et üks või teine tahke lihtaine (nagu üldse kõik tahked ained) võib kristalliseeruda eri kristallivormides (polümorfism). Iga kristallivormi iseloomustab teatav aatomite ruumiline paigutus, s. t. teatav isesugune kristallvõre. Joonisel 80 on kujutatud teemandi kristallvõre, joonisel 81 aga grafiidi kristallvõre (söel on ebaselgelt avalduv kristalliline struktuur). Teemandi kristallvõres asetsevad süsinikuaatomid selliselt, et nad moodustavad eriti tugeva struktuuri, mistõttu teemant on ka eriti kõva. Iga süsinikuaatom asetseb niisuguse korrapärase tetraeedri keskkohas, mille neljas tipus asetsevad teised süsinikuaatomid (joon. 82). Grafiidi kristallvõre ehitusega on seletatav tema libleline struktuur ja pehmus.



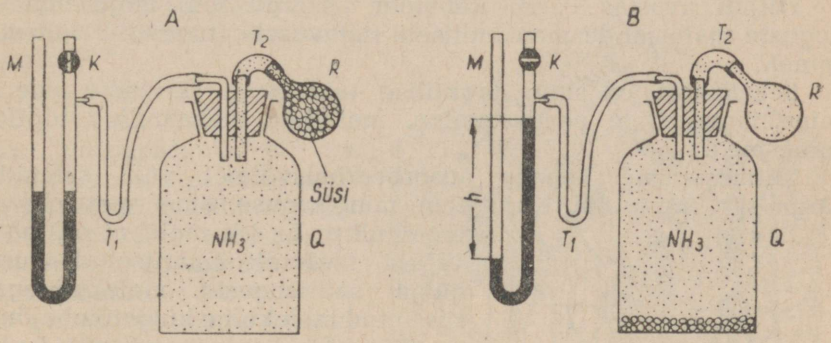
Joon. 82. Teemandi kristallvõre element (süsinikuaatomid on paigutatud tetraeedriliselt).

Analoogiliselt on seletatav ka väävli ja paljude teiste lihtainete allotroopia.

§ 4. Adsorptsioon. Kui veidi aega loksutada või soojendada mingisugust värvistatud lahust, millele on lisatud peenestatud sütt, siis lahus valastub. Lahuse värvusetuks muutumises saab kergesti veenduda filtreerimisel. Selgub, et süsi neelab lahuses

oleva värvaine. Täpselt samuti neelab süsi ka gaase ja aure. Seda söe omadust nimetatakse adsorbeerimisvõimeks, nähtust ennast aga adsorptsiooniks (ladinakeelsest sõnast *adsorbere* — ligi tõmbama, kinni hoidma).

Ammoniaagi adsorbeerimist söe poolt võib tähele panna järgmise katse puhul.



Joon. 83. Ammoniaagi adsorbeerimine söega (katse skeem): *A* — seadis enne katse teostamist; *B* — adsorptsiooni tasakaal.

Gaasilise ammoniaagiga täidetud nõu *Q* on kummivoolikute T_1 ja T_2 abil ühendatud manomeetriga *M* ja kolviga *R* (joon. 83, *A*). Kolvis *R* on peenestatud, värskelt kuumutatud ja jahtunud süsi.

Kui seadis on koostatud, avatakse manomeetri kraan *K* (et manomeetris olev vedelik tasakaalustuks) ning suletakse kohe. Seejärel puistatakse kolvis *R* olev süsi kiiresti nõusse *Q*. Nõu raputamisega saavutatakse ammoniaagi täielik reageerimine söega. Varsti hakkab vedeliku tase manomeetri parempoolses harus tõusma (joon. 83, *B*), mis viitab sellele, et suur osa nõus *Q* olevast ammoniaagist on neeldunud söes.

Söe adsorbeerivad omadused avastas vene teadlane J. T. Lowitz (1785), kes esimesena kasutas neid praktiliseks otstarbeks.

Järgnevas tabelis on toodud mõned andmed söe adsorbeerimisvõime kohta.*

Gaas	SO_2	NH_3	H_2S	CO_2	O_2	N_2
1 g sütt adsorbeerib (cm^3)	380	181	98,9	47,6	8,2	8,0
Gaasi keemistemperatuur (° C)	—10,0	—33,4	—61,8	—78,5	—183	—195,8

Toodud andmetest selgub, et süsi adsorbeerib paremini kõrgema keemistemperatuuriga gaase, s. t. kergemini veelduvaid gaase. Gaase ja aure adsorbeerib iga tahke keha. Õhuga kokkupuutes olevate esemete välispind näiteks on alati kaetud õhukese

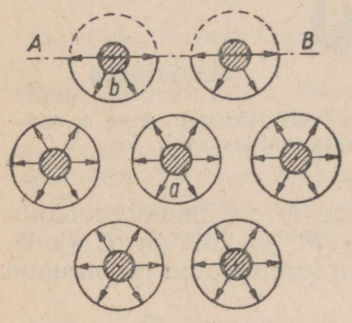
* Gaasid on võetud temperatuuril 15° C ja rõhul 1 at. Söeks on aktiveeritud süsi.

adsorbeeritud veeauru kihiga, millest vabanemiseks tuleb esemeid mõnikord isegi kuumutada. Suur adsorbeerimisvõime on ka mullal. Et selles veenduda, loksutame veidi mulda väävelvesiniku vesilahuses; peatselt kaob viimase lõhn. Mulla adsorbeerimisvõime on suure tähtsusega põllumajanduses. Paljudel juhtudel määrab see väetamise viisid ja tähtajad.

Hiljuti avastas P. A. Rebinder adsorptsiooni mõju mitmesuguste materjalide mehaanilisele tugevusele (tugevuse vähenemine).

See nähtus on suure praktilise tähtsusega (kivimite puurimine, mineraalide peenestamine, metallide mehaaniline töötlemine jne.).

Mitmesuguste kehade adsorbeerimisvõimet võib seletada järgmiselt (joon. 84). Kujutleme mingisuguse aine sees olevat molekuli *a*. Et see molekul on igast küljest ühtlaselt ümbritsetud suure hulga samasuguste molekulidega, siis antud molekuli *a* külgetõmbejõud on täiesti tasakaalustatud teda ümbritsevate molekulide külgetõmbejõududega.



Joon. 84. Pinnaenergia tekkimise skeem; *AB* — aine pindmine kiht.

Teistsuguses olukorras on keha pinnakihi molekulid, näiteks molekul *b*. Temale toimib külgetõmbejõud ainult ühelt poolt, ja nimelt alt. Selle tagajärjel tasakaalustub molekuli *b* jõuväli, mis joonisel on tinglikult kujutatud kriipsjoonega, ainult alt. Selle välja pealmine osa, mis asetseb keha välispinnast *AB* kõrgemal, jääb tasakaalustamata. Järelikult on pinnal asetsevatel osakestel (molekulidel või aatomitel) teatav vaba energia varu, mida nimetatakse p i n n a e n e r g i a k s. Selle energia arvel toimubki keha pinnal mitmesuguste ainete (ammoniaagi, värvaine jne.) külgetõmbamine, s. t. adsorbeerimine.

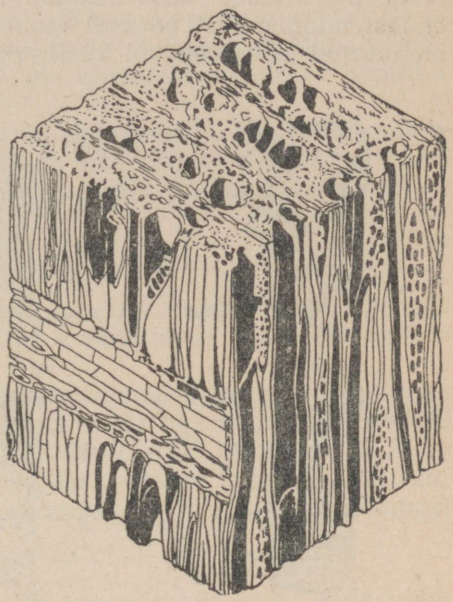
Ainet, mis on võimeline enda pinnale koondama teist ainet, nimetatakse a d s o r b e n d i k s. Meie näidetes olid adsorbentideks süsi ja muld. Tuntakse ka teisi adsorbente.

Adsorptsiooninähtuste uurimisel on tehtud suuri edusamme nõukogude teadlaste N. D. Zelinski, N. A. Šilovi, M. M. Dubinini, P. A. Rebinderi jt. väljapaistvate tööde tõttu.

Adsorbeeruva aine molekulid kogunevad adsorptsiooni puhul adsorbendi välispinnale ja moodustavad seal väga õhukese (arvatavasti ühe molekuli paksuse) kirme. Mida suurem on adsorbendi pindala, seda rohkem gaase ja aure on ta võimeline siduma. Seega sõltub tahkete kehade adsorbeerimisvõime nende pindala suurusest.

Peenestamisel suureneb aine üldine pindala. Seetõttu on peentel pulbritel suurem adsorbeerimisvõime kui sama aine suurtel kompaktsetel tükkidel.

Söe hea adsorbeerimisvõime on seoses tema suure poorsusega.* Joonisel 85 on kujutatud puidu struktuur (palju kordi suurendatult). Söe valmistamisel puidust säilib puidu süsinikskelett ning suureneb poorsus.



Joon. 85. Puidu struktuur (suurendatult).

Süsi, mida tavaliselt saadakse puidu kuumutamisel õhu juurdepääsuta, ei ole küllalt puhas, sest tema poorid on täidetud kuumutamisjääkidega. Kui sellist sütt täiendavalt kuumutada ülekuumendatud auru voolus, siis puhastuvad tema poorid ning tema sisemine pindala suureneb. Seoses sellega kasvab tunduvalt ka tema adsorbeerimisvõime. Niisugust sütt nimetatakse *aktiveeritud* söeks. 1 g aktiveeritud söe üldpindala (kõikide tema pooride sisepindala arvessevõtmisel) on 300—1000 m^2. Nii suure pindala tõttu võibki süsi neelata suuri ainekoguseid. 10 g aktiveeritud sütt näiteks neelab kuni 50 g kloori, mille ruumala on tavalistes tingimustes ligikaudu 15 liitrit.

Adsorptsiooni kasutatakse laialdaselt tööstuses. Aktiveeritud söe abil püütakse õhust hinnaliste vedelike (piirituse, eetri, bensiini, bensooli jt.) aurusid. Filtreerimisega läbi aktiveeritud söe kihi puhastatakse taimeõli, suhkrulahuseid jne. Viimasel ajal kasutatakse aktiveeritud sütt ka arstiteaduses: mürgituste puhul sisse võetav aktiveeritud süsi adsorbeerib kiiresti mürgi.

Aktiveeritud söe omadusel neelata õhust mürgiseid aure ja gaase on suur tähtsus ka gaasikaitses.

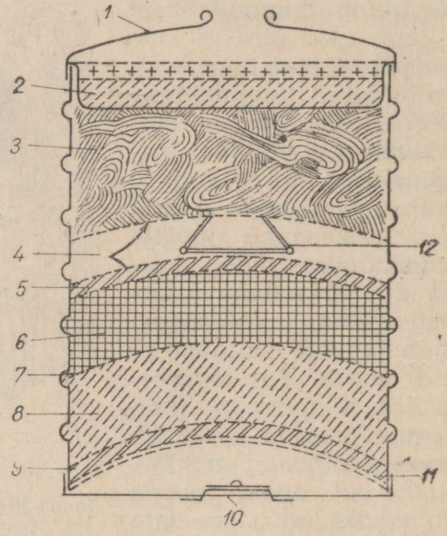
Adsorptsiooninähtuste uurimise tulemusena valmis N. D. Zelinskil gaasitorbik, mis Esimese maailmasõja ajal päästis sadu tuhandeid inimelusid. Niisugune hingamisteede ja silmade kait-

* Suure poorsusega seletub ka see fakt, et söetükk ujub veepinnal, kuigi söe erikaal on ühest suurem (ligikaudu 2). Kui aga söetükki kauemat aega vees keeta (kuni vesi on õhu kõigist tema pooridest välja tõrjunud), vajub ta põhja.

seks kasutatav gaasitorbik koosneb kummist näokattest ja metallkarbist — gaasikurnast ehk respiraatorist (joon. 86). Joonisel 87 on respiraator kujutatud läbilõikes. Respiraator sisaldab kihi aktiveeritud sütt, kihi keemilist adsorbenti ja vatist filtri. Keemilise ründeaine peamine kogus neeldub aktiveeritud söes. Viimase poolt nõrgalt neelatavad ained lagunevad keemiliselt järgmises kihis (keemilises adsorbendis). Keemiline adsorbent kujutab endast mingisugust poorset ainet (tsementi, diatomiiti), mis on immutatud leelistega või kaaliumpermanganaadiga $KMnO_4$. Tah-



Joon. 86. Gaasitorbik: *1* — kummist näokate; *2* — prillid; *3* — väljahingamisventiil; *4* — ühendusvoolik; *5* — kurn.



Joon. 87. Gaasitorbiku kurn (respiraator): *1* — kaassuudmega; *2* — aktiveeritud süsi; *3* — suitsufilter (vatikiht); *4* — metallvõrk; *5* — marlikiht; *6* — keemiline adsorbent; *7* — marlikiht; *8* — aktiveeritud süsi; *9* — marlikiht; *10* — sissehingamisventiil; *11* — võrk; *12* — vedru.

ked (tolmutaolised) ained, mida ei neela süsi ega keemiline adsorbent, peetakse kinni vattfiltris.

Spetsiaalse ehitusega respiraatoreid kasutatakse juhtudel, kus õhku satuvad mürgised aurud või gaasid, samuti ka tolmutaolised ained (näiteks põllumajanduslike taimede tolmutamisel mürkainetega lennukitelt).

Aktiveeritud sütt kasutatakse veel lämmastiku ja vesiniku segu puhastamiseks ammoniaagi sünteesil, joogivee puhastamiseks, mõningate tehnilise tähtsusega gaaside puhastamiseks lisanditest, suhkru rafineerimiseks, piirituse puhastamiseks puskariõlidest ning lõpuks katalüsaatorina paljudes tööstustes.

Peale söe kasutatakse käesoleval ajal tehnikas ka teisi suure aktiivsusega adsorbente, näiteks nn. silikageeli (vt. XVIII ptk., § 2), aktiveeritud savisid, mulda jt.

§ 5. Süsiniku keemilised omadused. Süsinik on metalloid. Tema järjekorranumber on 6. Süsinikuaatomis on neli valentselektroni, mistõttu süsinik on oma ühendites neljavalentne. Tavalisel temperatuuril on süsinik väikese keemilise aktiivsusega. Temperatuuri tõusmisel suureneb tema aktiivsus tunduvalt. Kõrgel temperatuuril annab süsinik rea ühendeid metallide, hapniku, väävli ja teiste elementidega.

Süsinik on võrdlemisi aktiivne redutseerija. Kõrgel temperatuuril ühineb ta paljude metallide oksüüdides sisalduva hapnikuga. Seatina(II)oksüüdi PbO ja söe segu kuumutamisel näiteks kulgeb järgmine reaktsioon:

$$PbO + C = Pb + CO\uparrow .$$

Reaktsioonil tekib metalliline seatina ning eraldub süsinikoksüüd. Süsiniku redutseerivaid omadusi kasutatakse laialdaselt metallide saamisel maakidest.

Väga kõrgetel temperatuuridel ühineb süsinik metallidega, andes ühendeid, mida nimetatakse karbiidideks, näiteks kaltsiumkarbiid CaC_2, alumiiniumkarbiid Al_4C_3 jt. Suure tehnilise tähtsusega on kaltsiumkarbiid, mida saadakse koksi ja kaltsiumoksüüdi segu kuumutamisel elektriahjus kõrgel temperatuuril (3000° C):

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO\uparrow - 110 \text{ kcal}.$$

Kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega tekib gaas, mida nimetatakse atsetüleeniks (C_2H_2):

$$CaC_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow .$$

Atsetüleen põleb spetsiaalsetes karbiidilampides heleda leegiga. Selle omaduse tõttu kasutati kaltsiumkarbiidi varem auto- ja jalgrattalaternates. Käesoleval ajal kasutatakse kaltsiumkarbiidi peamiselt atsetüleeni saamiseks, mida vajatakse metallide keevitamisel ja lõikamisel atsetüleeni-hapnikuleegiga.

Räniga annab süsinik karborundi SiC. See on must kristalliline aine, mis kõvaduselt läheneb teemandile (kriimustab klaasi). Teda kasutatakse tulekindla materjalina ja käiade valmistamiseks.

Väävliauru juhtimisel üle hõõguva söe tekib väävelsüsinik CS_2:

$$C + 2S = CS_2 - 15{,}5 \text{ kcal}.$$

Puhas väävelsüsinik on värvuseta vedelik, mis seismisel muutub kiiresti kollaseks ning omandab ebameeldiva lõhna. Tema keemistemperatuur on 46° C. Väävelsüsinik on mürgine ja väga tuleohtlik, mistõttu temaga töötamisel tuleb olla väga ettevaatlik.

Väävelsüsinikku kasutatakse paljudes tööstusharudes lahustina. Põllumajanduses kasutatakse teda suslikute tõrjeks ning kahjurite hävitamiseks aitades ja ladudes.

Vesinikuga annab süsinik rea ühendeid, milledest tuntumad on metaan ehk soogaas CH_4, etüleen C_2H_4 ja atsetüleen C_2H_2; need kõik on põlevad gaasid. Süsiniku ja vesiniku ühendeid nimetatakse süsivesinikeks. Neid käsitletakse orgaanilises keemias.

Metaanis sisalduvaid vesinikuaatomeid on võimalik osaliselt või täielikult asendada klooriaatomitega. Seejuures tekkivatest ainetest tuleb nimetada kloroformi $CHCl_3$ ja tetrakloorsüsinikku CCl_4. Kloroform on magusa lõhnaga vedelik, mille erikaal on 1,5; teda tarvitatakse arstiteaduses narkoosivahendina. Tetrakloorsüsinik on mittepõlev vedelik, mida kasutatakse rasvade, vaikude, lakkide, kautšuki ja teiste ainete lahustina.

Hapnikuga annab süsinik samuti mitu ühendit, milledest käsitleme kahte — süsinikoksüüdi ehk vingugaasi CO ja süsinikdioksüüdi ehk süsihappegaasi CO_2.

§ 6. Süsinikoksüüd. Laboratooriumides saadakse väiksemaid süsinikoksüüdi koguseid kontsentreeritud väävelhappe toimel oblikhappesse $H_2C_2O_4$, mis seejuures laguneb järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO$$

(väävelhape toimib selles reaktsioonis ainult vett siduva ainena). Süsinikoksüüd tekib ka süsinikuühendite põlemisel hapniku (või õhu) vajakul ja süsinikdioksüüdi juhtimisel üle hõõguva söe:

$$C + CO_2 = 2CO - 38{,}4 \text{ kcal.}$$

Süsinikoksüüd on värvuseta, lõhnata ja vees vähe lahustuv gaas. Ta on äärmiselt mürgine. Juba väikesed kogused süsinikoksüüdi, mis on sattunud õhku, põhjustavad peapööritust ja iiveldust. Õhk, mis sisaldab 0,3% CO, võib sissehingamisel mõjuda surmavalt. Süsinikoksüüdi mürgisus seletub asjaoluga, et süsinikoksüüdi ühinemisel vere hemoglobiiniga tekib püsiv ühend, mille tõttu veri kaotab kudedele hapniku edasiandmise võime.

Süsinikoksüüd põleb sinaka leegiga, eraldades seejuures palju soojust:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136 \text{ kcal.}$$

Sel põhjusel kasutatakse süsinikoksüüdi tehnikas küttegaasina. Kõrgel temperatuuril ühineb süsinikoksüüd väga energiliselt hapnikuga, redutseerides seejuures mõningaid metalle nende oksüüdidest, näiteks:

$$PbO + CO = Pb + CO_2 \uparrow .$$

Süsinikoksüüdi seda omadust kasutatakse metallurgias metallide saamiseks nende oksüüdidest.

Süsinikoksüüd ühineb teatud tingimustel väävli, kloori ja teiste elementidega. Klooriga näiteks moodustab süsinikoksüüd mürgise aine f o s g e e n i $COCl_2$, mida kasutatakse sünteetiliste värvainete tootmisel.

Süsinikoksüüd on indiferentne (veega mitte reageeriv) oksüüd: temale ei vasta ükski hape.*

§ 7. Süsinikdioksüüd. Süsinikdioksüüd ehk süsihappegaas CO_2 (süsihappe anhüdriid) tekib väga mitmesuguste protsesside puhul, näiteks põlemisel, hingamisel, käärimisel, mädanemisel jne.

Õhus sisaldub süsinikdioksüüdi keskmiselt 0,03% mahu järgi. Tähendab, 10 000 liitris õhus on ainult 3 liitrit CO_2. Sellele vaatamata on süsinikdioksüüdi osatähtsus bioloogilistes protsessides



Joon. 88. Peedi kasvatamine süsinikdioksüüdiga rikastatud õhus: *a* — rikastamata õhk; *b* — nõrgalt rikastatud õhk; *c* — tugevamini rikastatud õhk.

väga suur. Taimede peamine elutegevuse protsess — fotosüntees — seisab õhus oleva süsinikdioksüüdi sidumises päikesevalguse abil. Veest ja (süsinikdioksüüdist saadavast) süsinikust sünteesivad taimed oma elutegevuse protsessis tähtsaid orgaanilisi aineid, nagu tärklist, tselluloosi, suhkrut, rasvasid ning (teiste keemiliste elementide osavõtul) ka valke.

---

* On siiski teatavaid põhjusi käsitleda süsinikoksüüdi sipelghappe anhüdriidina:

$$\underset{\text{sipelg-hape}}{HCOOH} - H_2O = \underset{\text{sipelghappe anhüdriid}}{CO.}$$

Õhu süsinikdioksüüdi-sisaldus (0,03% CO_2) ei rahulda täielikult taimede süsinikuvajadust, mistõttu kogu taimestik (kaasa arvatud ka kultuurtaimestik) kannatab teataval määral süsinikuvajaku all. Seoses sellega tekkis probleem, kas pole otstarbekohane rikastada õhku kunstlikult süsinikdioksüüdiga (õhu „väetamine"). Selles suunas teostatud katsetel selgus, et õhu süsinikdioksüüdi-sisalduse suurenemisel suureneb ka viljasaak (kahekordistub, mõnikord isegi kolmekordistub). Joonisel 88 on näitena toodud ühe niisuguse katse tulemused.

Süsinikdioksüüd etendab õhus veel teist väga tähtsat osa. Päike kiirgab Maale tohutul hulgal soojusenergiat. Suure osa sellest energiast (ligikaudu 40%) peegeldab atmosfäär tagasi maailmaruumi. Nagu selgub, sõltub peegelduva soojusenergia kogus atmosfääri süsinikdioksüüdi-sisaldusest: mida rohkem on atmosfääris süsinikdioksüüdi, seda vähem soojust peegeldub tagasi (see on tingitud süsinikdioksüüdi omadusest hästi neelata soojuskiiri). Arvutused näitavad, et kui õhu süsinikdioksüüdi-sisaldus suureneks neli korda, siis tõuseks Maa keskmine temperatuur kaks korda. Sel juhul valitseks näiteks Moskvas Krimmi kliima.

Laboratooriumides saadakse süsinikdioksüüdi soolhappe toimel marmorisse:

$$\underset{\text{marmor}}{CaCO_3} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow .$$

Reaktsioon kulgeb kergesti ka tavalisel temperatuuril. Seetõttu kasutatakse laboratooriumides süsinikdioksüüdi saamiseks sama aparatuuri, mida tarvitatakse vesiniku saamiseks (vt. joon. 15).

Süsinikdioksüüd tekib kõrvalainena mõnede tööstuslike protsesside puhul, näiteks kustutamata lubja CaO tootmisel lubjakivist või marmorist:

$$\underset{\text{lubjakivi}}{CaCO_3} = \underset{\substack{\text{kustutamata}\\ \text{lubi}}}{CaO} + CO_2\uparrow .$$

Süsinikdioksüüd tekib kõrvaltootena ka tööstuses, kus kasutatakse käärimisprotsesse (õlletööstuses, leivatööstuses jne.).

Süsinikdioksüüd on värvuseta, veidi hapuka maitsega ja õhust $1^1/_2$ korda raskem gaas (teda on võimalik nagu vett ühest anumast teise valada). Temperatuuril 31,1° C ja rõhul 73 at ta veeldub. Vedela süsinikdioksüüdi kiirel aurustumisel tekib lumetaoline tahke mass, mis sublimeerub (muutub vahetult gaasiks) temperatuuril — 78,5° C. Tahke süsinikdioksüüd lahustub eetris.

Tahket süsinikdioksüüdi kasutatakse „kuiva jää" nime all kiiresti riknevate toiduainete jahutamiseks.

„Kuiva jää" eeliseks on see, et ta annab väga madalat temperatuuri ega tekita aurustumisel mingisugust vedelikku. Seetõttu kasutatakse „kuiva jääd" väga laialdaselt raudteel liha-, kala ja

teiste kiiresti riknevate toiduainete veol spetsiaalsetes isotermilistes vagunites.

Süsinikdioksüüd ei võimalda põlemist ega hingamist. Süsinikdioksüüdiga täidetud purki lastud põlev küünal kustub. Süsinikdioksüüd on püsiv ühend. Teda on võimalik lagundada ainult mõnede metallide (leelismetallide, magneesiumi) abil. Põlema süüdatud magneesiumlint jätkab süsinikdioksüüdis põlemist süsinikdioksüüdi hapniku arvel, kusjuures süsinik eraldub tahmana:

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

Süsinikdioksüüdi lahustuvus vees on suhteliselt väike: 1 ruumalas vees lahustub temperatuuril 0° C 1,7 ruumala ja temperatuuril 20° C 0,9 ruumala CO_2.

Saadud lahus on happelise reaktsiooniga ning kujutab endast väga nõrka hapet — süsihapet H_2CO_3, mis tekib süsinikdioksüüdi ühinemisel veega:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Järelikult süsinikdioksüüd on keemiliste omaduste poolest süsihappe anhüdriid.

Süsinikdioksüüdi kaubastatakse teraspudelites mahutavusega 10, 20 ja 30 kg CO_2. Teda kasutatakse gaseeritud vee ja mitmesuguste karastusjookide valmistamiseks. Selleks küllastatakse vesi kõrge rõhu all süsinikdioksüüdiga (CO_2 lahustuvus suureneb sel puhul). Sellise veega täidetud pudeli avamisel eraldub süsinikdioksüüdi liig, pannes vedeliku kihisema. Edasi kasutatakse süsinikdioksüüdi õlletööstuses, suhkrutööstuses, sooda tootmisel jne. Suurtes kogustes tarvitatakse süsinikdioksüüdi väärtusliku lämmastikväetise karbamiidi $CO(NH_2)_2$ tootmiseks.

Süsinikdioksüüdi olemasolu on võimalik avastada lubjaveega; viimane muutub süsinikdioksüüdi läbijuhtimisel sogaseks vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi $CaCO_3$ tekkimise tõttu:

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

§ 8. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid). Süsihape H_2CO_3 tekib, nagu eespool öeldud, süsinikdioksüüdi CO_2 lahustumisel vees, kuid saadava happe kontsentratsioon on väga väike. Nii on ühes liitris süsinikdioksüüdi vesilahuses temperatuuril 4° C ainult ligikaudu 0,38 g CO_2, kusjuures kõigest 0,6% sellest kogusest on ühinenud veega süsihappeks H_2CO_3.

Süsihappel on (kuigi vähesel määral) happe iseloomulikud omadused. Süsihape on väga ebapüsiv ühend; ta võib püsida ainult väga nõrkades vesilahustes, sest katsel valmistada kontsentreeritumat hapet laguneb ta süsinikdioksüüdiks ja veeks:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

Süsihappe soolad on happest püsivamad ning esinevad puhta kujul. Kahealuselise happena annab süsihape nii hapusid soola sid (vesinikkarbonaate) kui ka neutraalseid (normaalseid) soola sid (karbonaate), näiteks:

$NaHCO_3$ — naatriumvesinikkarbonaat (naatriumbikarbonaat

Na_2CO_3 — naatriumkarbonaat;

$Ca(HCO_3)_2$ — kaltsiumvesinikkarbonaat (kaltsiumbikarbonaat

$CaCO_3$ — kaltsiumkarbonaat jne.

Kõikidest karbonaatidest lahustuvad vees ainult ammooniumi karbonaat ja leelismetallide karbonaadid.

Kõik karbonaadid lagunevad hapete toimel, eraldades seejuu res süsinikdioksüüdi. Näiteks:

1) soolhappe toimel soodasse (naatriumkarbonaadiss Na_2CO_3) tekib süsihape järgmise võrrandi kohaselt:

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

2) ebapüsiva ühendina süsihape laguneb:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow .$$

Mõlemate võrrandite liitmisel saame:

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

ehk ioonilisel kujul:

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + 2H^{\cdot} + 2Cl' = 2Na^{\cdot} + 2Cl' + H_2O + CO_2 \uparrow ;$$
$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2O + CO_2 \uparrow . \quad (1$$

Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka teiste karbonaatidega näiteks:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow ;$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow ;$$
$$PbCO_3 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow \text{ jne.}$$

Süsinikdioksüüdi eraldumine hapete toimel on kõiki karbo naate iseloomustav tunnus.

Süsihappe hapud soolad (vesinikkarbonaadid ehk bikarbonaa did) tekivad süsihappe liia puhul. Kui näiteks juhtida süsinik dioksüüdi CO_2 läbi $Ca(OH)_2$ vesilahuse (lubjavee), siis muutub see häguseks vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi tekkimise tõttu:

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

Edasisel süsinikdioksüüdi läbijuhtimisel kaob hägu, sest tekib vees lahustuv kaltsiumvesinikkarbonaat:

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

Vesinikkarbonaadid on ebapüsivad ühendid, mis kuumutamisel muutuvad karbonaatideks, eraldades seejuures vett ja süsinik dioksüüdi, näiteks:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow ;$$
$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow .$$

Süsihappe soolasid (karbonaate ja vesinikkarbonaate), eriti naatriumkarbonaati (Na_2CO_3 — tavaline sooda) ja naatriumvesinikkarbonaati ($NaHCO_3$ — söögisooda) kasutatakse laialdaselt.

Naatriumkarbonaati (soodat) sisaldub meretaimede tuhas, kust teda varem ka toodeti. Lahustunult leidub soodat mõnede järvede („soodajärvede") vees. NSV Liidus on suure soodasisaldusega järvi Siberis (Kulunda stepis ja Taga-Baikalis). Käesoleval ajal on alustatud nende soodaleiukohtade tööstuslikku ekspluateerimist, kuid suurem osa soodat toodetakse siiski tehastes.

Vesilahustest kristalliseerub sooda kristallhüdraadina, mida nimetatakse kristallsoodaks ehk pesusoodaks ja mille koostis avaldub valemiga $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; seega sisaldab kristallsooda ligi 63% vett. Kristallsooda kuumutamisel tekib veevaba ehk kaltsineeritud sooda Na_2CO_3.

Soodat kasutatakse laialdaselt klaasi-, seebi-, kirjutuspaberi- ja värvimistööstuses, koduses majapidamises jne.

Naatriumvesinikkarbonaat (naatriumbikarbonaat, söögisooda) $NaHCO_3$ on peenike valge pulber. Vees lahustub ta tunduvalt vähem kui naatriumkarbonaat. Vesilahuse või kuiva sooda soojendamisel laguneb naatriumvesinikkarbonaat järgmise võrrandi kohaselt:

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

Naatriumvesinikkarbonaati kasutatakse rohkesti arstiteaduses, koduses majapidamises, kondiitritööstuses, leivatööstuses (taina kobestamiseks), villa ja siidi pesemisel jne.

Süsihappe teistest sooladest tuleb nimetada järgmisi:

1. Kaaliumkarbonaat ehk potas K_2CO_3 kristalliseerub vesilahustest kristallhüdraadina, mille koostis vastab valemile $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$. Tavaline preparaat on veevaba. Potas on hügroskoopsem ja vees paremini lahustuv kui sooda.

Potast leidub lambahigis ja taimede tuhas. Päevalilletuhas on näiteks kuni 55% K_2CO_3.

Potast kasutatakse seebitööstuses vedela ehk rohelise seebi keetmisel, klaasitööstuses, värvimistööstuses jne.

2. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ on looduses väga levinud kriidi, marmori ja lubjakivi kujul. Kriiti kasutatakse maalrivärvina, poleerimispulbrina, kiti ja hambapulbri valmistamiseks, lubja valmistamiseks, klaasi- ja paberitööstuses jne. Marmorit kasutatakse skulptuuride valmistamiseks, ehitusmaterjalina (kattematerjalina) ning süsinikdioksüüdi saamiseks laboratooriumides. Lubjakivi tarvitatakse väetisena (lubjavaeste muldade puhul); suurtes kogustes kasutatakse teda lubja CaO saamiseks. Kaltsiumkarbonaat kuulub mulla koostisse (mõnedes muldades, näiteks leetmuldades, sisaldub teda siiski väga vähe).

3. Dolomiiti ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) kasutatakse ehitusmaterjalina ja metallurgias.

4. Mergel on kõikuva savisisaldusega (tavaliselt 25—30%) lubjakivi. Teda kasutatakse tsemendi valmistamiseks (vt. XVIII ptk., § 6) ning ka lubiväetisena (muldade lupjamine).

5. Magneesiumkarbonaat $MgCO_3$ esineb looduses mineraal magnesiidina. Teda kasutatakse metallurgias, tulekindlate toodete valmistamisel ning tekstiilitööstuses.

6. Baariumkarbonaat $BaCO_3$ esineb looduses mineraal viteriidina. Kasutatakse fajansitööstuses ning baariumisoolade valmistamisel.

7. Seatinavalge on valge maalrivärv koostisega $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (aluseline sool).

8. Aluseline vask(II)karbonaat esineb looduses mineraal malahhiidina, mille koostis on $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$. Malahhiiti kasutatakse seinte katmiseks, vaaside valmistamiseks jne. Peenikest malahhiidipulbrit kasutatakse rohelise värvainena.

§ 9. Soolade hüdrolüüs. Naatriumkarbonaat Na_2CO_3 on neutraalne sool. Ta ei sisalda vesiniku-ioone ega hüdroksüül-ioone. Lähtudes naatriumkarbonaadi koostisest, võiks oodata, et tema vesilahus on neutraalse reaktsiooniga. Tegelikult aga on naatriumkarbonaadi vesilahusel leelisene reaktsioon. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seletab seda nähtust järgmiselt.

Naatriumkarbonaat dissotsieerub vesilahuses:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CO_3''.$$

Lahuses olevad ioonid $Na^{\cdot}$ ja CO_3'' reageerivad vee dissotsieerumisel ($2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH'$) tekkinud ioonidega $H^{\cdot}$ ja OH', kusjuures tekivad süsihape H_2CO_3 ja naatriumhüdroksüüd NaOH:

$$2H^{\cdot} + CO_3'' = H_2CO_3;$$
$$2Na^{\cdot} + 2OH' = 2NaOH.$$

Hüdrolüüsi reaktsiooni molekulaarne võrrand ($HOH = H_2O$):

$$Na_2CO_3 + 2HOH = H_2CO_3 + 2NaOH.$$

Süsihape on nõrk hape, mis lahustes dissotsieerub väga vähesel määral. Seetõttu on vee dissotsieerumisel tekkinud vesiniku-ioonid suhteliselt tugevasti seotud süsihappe H_2CO_3 molekulides, samal ajal kui hüdroksüül-ioonid OH' ei ole peaaegu üldse seotud naatriumhüdroksüüdi NaOH molekulides, sest naatriumhüdroksüüd dissotsieerub lahustes väga tugevasti. Selle tagajärjel ületab naatriumkarbonaadi vesilahuses olevate vabade hüdroksüül-ioonide arv tunduvalt vabade vesiniku-ioonide arvu, millega ongi seletatav naatriumkarbonaadi vesilahuse leelisene reaktsioon.

Samasugust nähtust täheldatakse ka teiste karbonaatide vesilahuste puhul.

Lahustunud soola reageerimist veega, millega kaasneb keskkonna reaktsiooni muutumine, nimetatakse soola hüdrolüüsiks.

Naatriumkarbonaadi ja vee vahel toimuva reaktsiooni vaatlemisel selgub, et hüdrolüüs on oma olemuselt neutraliseerumisreaktsioonile vastupidine protsess. Hüdrolüüsi saadusteks on alus ja hape. Sõltuvalt viimaste suhtelisest tugevusest (keemilisest aktiivsusest) nihkub keskkonna reaktsioon kas suurema happelisuse või suurema leelisuse suunas. Seejuures võivad esineda neli juhtu.

1. Hüdrolüüsi saadusteks on tugev, hästi dissotsieeruv hape ning nõrk alus. Näitena olgu toodud raud(III)kloriidi hüdrolüüs:

$$FeCl_3 + 3HOH = Fe(OH)_3 + 3HCl.$$

Raud(III)hüdroksüüd on nõrk, vähelahustuv alus. Vabu hüdroksüül-ioone, s. t. leeliseste omaduste kandjaid, on lahuses vähe. HCl seevastu on tugev, hästi dissotsieeruv hape. Seetõttu on lahuses vabu vesiniku-ioone, s. t. happeliste omaduste kandjaid, tunduvalt rohkem kui hüdroksüül-ioone ning raud(III)kloriidi vesilahusel on happeline reaktsioon.

2. Hüdrolüüsi saadusteks on nõrk hape ja tugev alus. Näitena võib nimetada eespool käsitletud naatriumkarbonaadi hüdrolüüsi. Naatriumkarbonaadi vesilahusel on leelisene reaktsioon. Analoogiliselt on leelisene reaktsioon ka kaaliumtsüaniidi vesilahusel:

$$KCN + HOH = KOH + HCN.$$

Kaaliumhüdroksüüd on tugev, hästi dissotsieeruv leelis, kuna tsüaanvesinikhape on elektrolüütilise dissotsiatsiooni seisukohalt nõrk hape.

3. Hüdrolüüsi saadusteks on nõrk hape ja nõrk alus. Näitena olgu toodud alumiiniumsulfiidi hüdrolüüs:

$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Antud juhul muutub keskkonna reaktsioon õige vähe; reaktsiooni nihkumise suund sõltub seejuures üksnes happe ja aluse suhtelisest tugevusest (dissotsiatsiooniastmest). Käsitletud näites nihkub keskkonna reaktsioon veidi happelisuse suurenemise poole (H_2S mõjul).

4. Hüdrolüüsi saadusteks on tugev hape ja tugev alus, nagu näiteks naatriumkloriidi hüdrolüüsil:

$$NaCl + HOH = NaOH + HCl.$$

Reageerimisel tekkinud naatriumhüdroksüüd ja soolhape dissotsieeruvad täielikult, sest nende elektrolüütide kontsentratsioon on väga väike. Seetõttu ei muutu lahuses olevate vesiniku-ioonide ja hüdroksüül-ioonide kontsentratsioonide suhe, vaid jääb samaks nagu puhtas vees. Järelikult ei ilmne antud juhul keskkonna

reaktsiooni nihkumist ning naatriumkloriidilahusel on neutraalne reaktsioon.

Siit järeldub, et hüdrolüüsile alluvad nõrkade hapete ja tugevate aluste soolad (näiteks Na_2CO_3, CH_3COONa, KCN jt.), tugevate hapete ja nõrkade aluste soolad (näiteks $FeCl_3$, $BiCl_3$, $CuSO_4$, NH_4Cl jt.) ning nõrkade hapete ja nõrkade aluste soolad [näiteks Al_2S_3, $(NH_4)_3AlO_3$, $(NH_4)_2SiO_3$ jt.]. Tugevate hapete ja tugevate aluste soolad (näiteks NaCl, KJ, $MgSO_4$ jt.) ei põhjusta keskkonna reaktsiooni nihkumist.

Hüdrolüüs on, nagu juba tähendatud, neutraliseerumisele vastupidine reaktsioon. Seega võib öelda, et nõrga happe reageerimisel tugeva alusega, tugeva happe reageerimisel nõrga alusega ja nõrga happe reageerimisel nõrga alusega ei kulge neutraliseerumisreaktsioon lõpuni. Ainult tugevate hapete reageerimisel tugevate alustega kulgeb neutraliseerumisreaktsioon praktiliselt lõpuni ning tekkinud lahused ei avalda märgatavaid happelisi või leelisesi omadusi.

§ 10. Vee karedus. Looduslikku vett, mis sisaldab suuremal määral teatavaid kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid (Ca^{++}-ioone ja Mg^{++}-ioone), nimetatakse k a r e d a k s veeks. Vett, mis sisaldab nimetatud soolasid väikestes kogustes või ei sisalda neid üldse, nimetatakse p e h m e k s veeks. Maa-alused veed muutuvad karedaks maakera koores leiduvate kaltsiumi- ja magneesiumisoolade ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ jt.) toimel.

Kips $CaSO_4$ lahustub vähesel määral vahetult vees ja muudab vee karedaks. Kaltsium- ja magneesiumkarbonaat lahustuvad mullas oleva süsinikdioksüüdi osavõtul, kusjuures lahustumatud karbonaadid muutuvad osaliselt lahustuvateks vesinikkarbonaatideks järgmiste võrrandite kohaselt:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2;$$
$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2.$$

Tekkinud vesinikkarbonaadid $Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$ lahustuvad vees ja muudavad selle karedaks.

Maa-aluste vete karedus kahaneb nende kiirel ja kasvab nende aeglasel liikumisel.

Sõltuvalt lahustunud kaltsiumi- ja magneesiumisoolade koostisest eristatakse kahesugust karedust, nimelt mööduvat ning jäävat karedust.

Kaltsiumvesinikkarbonaat $Ca(HCO_3)_2$ ja magneesiumvesinikkarbonaat $Mg(HCO_3)_2$ on ebapüsivad ühendid, mis lagunevad soojendamisel (keetmisel):

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow;$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow.$$

Tekkinud kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ ja magneesiumkarbonaat $MgCO_3$ sadestuvad (tekitavad keetmisel hägu). Et seejuures kaob

vesinikkarbonaatidest tingitud karedus, siis nimetatakse sellist karedust mööduvaks ehk vesinikkarbonaatseks kareduseks. Järelikult on mööduv karedus kõrvaldatav vee keetmisega.

Karedust, mida põhjustavad vees lahustunud kaltsiumsulfaat $CaSO_4$ ja magneesiumsulfaat $MgSO_4$, samuti ka kaltsiumkloriid $CaCl_2$ ja magneesiumkloriid $MgCl_2$, ei saa kõrvaldada vee keetmisega ning seda nimetatakse seetõttu jäävaks kareduseks. Vee jääv karedus on kõrvaldatav ainult spetsiaalsete menetluste abil.

Mööduv ja jääv karedus moodustavad kokku vee üldise kareduse.

Vee karedust avaldatakse tingühikutes, mida nimetatakse kareduskraadideks. Selleks arvutatakse kõikide vees lahustunud kaltsiumi- ja magneesiumisoolade üldine kogus ümber ekvivalentsele CaO kogusele ja näidatakse, mitu milligrammi CaO sisaldub 1 liitris vees. Üks kareduskraad vastab 10 mg kaltsiumoksüüdile ühes liitris vees.*

Vee karedust põhjustavate mitmesuguste soolade koguste avaldamine kareduskraadides toimub järgneva tabeli abil, kus on antud ühele kareduskraadile vastav soolakogus milligrammides ühe liitri vee kohta:

CaO	10 mg	$MgCl_2$	17,0 mg
MgO	7,14 mg	$MgSO_4$	21,4 mg
$CaSO_4$	24,3 mg	$Ca(HCO_3)_2$	29,0 mg
$CaCl_2$	19,8 mg	$Mg(HCO_3)_2$	26,0 mg

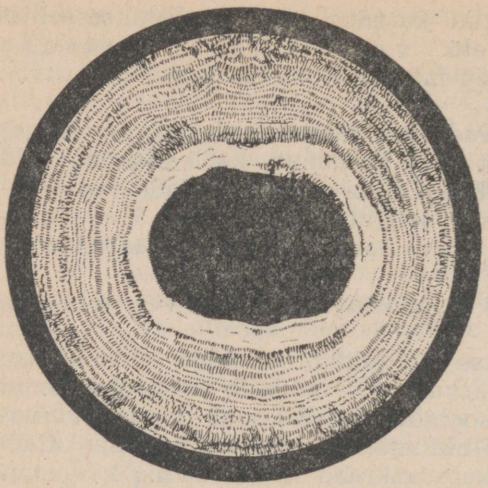
Sõltuvalt üldise kareduse suurusest jaguneb looduslik vesi mitmesse rühma. Vett loetakse pehmeks, kui tema üldine karedus on kuni 8° (ehk 3 mg-ekv./l). Vett, mille üldine karedus on 8—16° (ehk 3—6 mg-ekv./l), loetakse keskmise karedusega veeks. Karedale veele vastab 16—25° (ehk 6—9 mg-ekv./l). Kui vee karedus ületab 25° (ehk 9 mg-ekv./l), siis nimetatakse teda ülikaredaks.

Vee karedus on ebasoovitav nähtus. Kestval kareda vee kasutamisel kattuvad aurukatelde seinad ja torud katlakivikihiga. Et katlakivi juhib halvasti soojust, siis suureneb seetõttu kütusekulu.** Peale selle soodustab katlakivi aurukatla seinte korrodeerumist, mille tagajärjel katel võib lõhkeda. Kareda vee toimel võivad radiaatorite torud ummistuda katlakiviga ning muutuda tarvitamiskõlbmatuks. Joonisel 89 on kujutatud katlakiviga täitunud toru. Karedas vees vahutab seep halvasti, sest vees olevad kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonid moodustavad seebi koostisse kuuluvate rasvhapetega vees lahustumatuid ühendeid, mis helvestena tõusevad veepinnale. Tugevasti karedas vees ei kee pehmeks liha ja aedvili, samuti ei kõlba see vesi tee ja kohvi keetmiseks. Ka joogiks on väga kare vesi kahjulik.

---

* Praktikas veel kasutatavate kareduskraadide asemel avaldatakse vee karedust nüüd ioonide Ca^{++} ja Mg^{++} milligramm-ekvivalentides ühe liitri vee kohta (lühend: mg-ekv./l). 1 mg-ekv./l = 0,3566 kareduskraadi. *Tõlk.*

** 1,5 mm paksune katlakivikiht suurendab kütusekulu ligikaudu 15% võrra, 6 mm paksune kiht 50% võrra ja 12 mm paksune kiht 150% võrra.



Joon. 89. Katlakiviga täitunud toru läbilõikes (V. P. Viljamsi järgi).

Vee karedust vähendatakse mitmel viisil. Sagedasti kasutatakse vee kareduse vähendamiseks ehk, nagu öeldakse, vee pehmendamiseks keemilisi menetlusi. Nii lisatakse veele katlakivi tekkimise vähendamiseks erilisi aineid, mida nimetatakse veepehmendajateks. Üheks parimaks veepehmendajaks on naatriumfosfaat Na_3PO_4, mis sadestab kaltsiumi- ja magneesiumi-ioone. Seejuures toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$3Ca^{\cdot\cdot} + 2PO_4''' = Ca_3(PO_4)_2 \downarrow ;$$
$$3Mg^{\cdot\cdot} + 2PO_4''' = Mg_3(PO_4)_2 \downarrow .$$

Peale selle kattuvad aurukatla seinad toitevees sisalduva naatriumfosfaadi tõttu raud(III)fosfaadi kilega, mis kaitseb neid korrosiooni eest. Katlakivi tekkimist vältiva ainena kasutatakse ka hästi peenestatud (tuhandike millimeetriteni) grafiiti, sest grafiidipulber moodustab katlakiviga helbeid, mis ei sadestu aurukatla seintele.

Mõjuvaks ja odavaks menetluseks on vee pehmendamine lubja ning soodaga. Sel puhul lisatakse veele soodat Na_2CO_3 ja kustutatud lupja $Ca(OH)_2$, mis reageerivad järgmiselt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4;$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O.$$

Analoogiliselt reageerivad sooda ja lubi ka magneesiumisooladega. Tekkinud kaltsiumkarbonaat ja magneesiumkarbonaat sadestuvad ning vesi pehmeneb.

Vee pehmendamiseks tarvitatakse ka nn. permutiite, mis on kas loodusliku või kunstliku päritoluga ained. Kunstlikku permutiiti saadakse kaoliini (3 osa), kvartsi (6 osa) ja sooda (12 osa) kokkusulatamisel. Sulam peenestatakse 0,5—1-millimeetrise läbimõõduga osakesteks ning teda kasutatakse sel kujul permutiitliiva nime all. Kareda vee filtreerimisel läbi permutiidi astub viimane vahetusreaktsiooni vees olevate kaltsiumi- ja magneesiumisooladega, sidudes kaltsiumi- ja magneesiumi-ioone ning andes vastu naatriumi-ioone. Seda protsessi võib kaltsiumisoo-

lade puhul skemaatiliselt kujutada järgmiselt (Na_2Per — permutiidi tingvalem):

$$Na_2Per + Ca(HCO_3)_2 = CaPer + 2NaHCO_3;$$
$$Na_2Per + CaSO_4 = CaPer + Na_2SO_4.$$

Magneesiumisoolad reageerivad analoogiliselt.

Eralduv naatriumvesinikkarbonaat ja naatriumsulfaat ei põhjusta vee karedust (ei tekita katlakivi ega põhjusta teisi karedale veele iseloomulikke nähtusi).

Kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonidega küllastatud permutiit on keedusoola vesilahuse abil regenereeritav algse koostisega permutiidiks (Na_2Per), mille järel teda saab uuesti kasutada veepehmendajana. Käesoleval ajal kasutatakse ka elektrokeemilist vee pehmendamist.

§ 11. Tsüaaniühendid. Süsinik ühineb elektrikaarleegi temperatuuril lämmastikuga, moodustades värvuseta ja väga mürgise gaasi C_2N_2, mida nimetatakse tsüaaniks. Omadustelt on tsüaanil palju ühist halogeenidega — ta annab näiteks ühendeid vesiniku ja metallidega jne.

Tsüaani ühend vesinikuga on tsüaanvesinikhape ehk sinihape HCN. Tsüaanvesinikhape on keemia seisukohalt nõrk hape, kuid ta on väga mürgine: juba sajandikud grammid tsüaanvesinikhapet mõjuvad surmavalt.

Ühealuselise happena annab HCN ainult neutraalseid soolasid, mida nimetatakse tsüaniididekss. Tsüaniididest mainime kaaliumtsüaniidi KCN, mis on samuti väga tugev mürk. Teda kasutatakse laialdaselt kuldamisel, hõbetamisel, kahjurite tõrjevahendina, kulla tootmisel pahtlatest jne. Kaltsiumtsüaniidi $Ca(CN)_2$ kasutatakse põllumajanduses kahjurite tõrjevahendina. Raud- ja kaaliumtsüaniid moodustavad komplekssoolasid:

$3KCN + \overset{+3}{Fe}(CN)_3 = K_3[\overset{+3}{Fe}(CN)_6]$ — kaaliumheksatsüaanoferraat(III) ehk punane veresool*,

$4KCN + \overset{+2}{Fe}(CN)_2 = K_4[\overset{+2}{Fe}(CN)_6]$ — kaaliumheksatsüaanoferraat(II) ehk kollane veresool.

Komplekssoolad meenutavad koostiselt kaksiksoolasid, kuid vesilahustes ioniseeruvad nad teisiti kui kaksiksoolad. Kaksik-

* Nimetus „veresool" tuleneb sellest, et neid soolasid valmistati varem verest.

sool kaalium-alumiiniummaarjas $KAl(SO_4)_2$ dissotsieerub vesilahustes järgmiselt:

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4''.$$

Seega laguneb nimetatud kaksiksool kõikideks nendeks ioonideks, milledest ta tekkis (katioonid $K^{\cdot}$ ja $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ning anioon SO_4''; esimesed on metallid, viimane aga happejääk).

Komplekssoolad ioniseeruvad vesilahustes teisiti*:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3K^{\cdot} + Fe(CN)_6'''$$
$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4K^{\cdot} + Fe(CN)_6''''.$$

Seejuures tekivad kompleks-anioonid $Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$.**

Katseliselt on tõestatud, et veresoolade (tsüaanoferraatide) vesilahused ei sisalda vabu raua-katioone.

Kompleksühendite keemia alal on suured teened L. A. Tšugajevil (1873—1922), kes pani aluse kompleksühendite uurimisele Venemaal. Kompleksühendid etendavad tänapäeva teaduses tähtsat osa. Juhtiv osa nende uurimises kuulub nõukogude teadlastele.

Tsüaniidide hulka kuulub ka kaltsiumtsüaanamiid, mille koostis avaldub valemiga $CaCN_2$ (struktuurvalem $Ca = N - C \equiv N$). Tööstuses saadakse seda ainet kaltsiumoksüüdi ja söe kuumutamisel lämmastiku atmosfääris:

$$CaO + C + N_2 = CaCN_2.$$

Kaltsiumtsüaanamiidi on võimalik saada ka kaltsiumkarbiidi kuumutamisel õhuvoolus. Kaltsiumkarbiid ühineb kõrgel temperatuuril õhulämmastikuga järgmise võrrandi kohaselt:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Kaltsiumtsüaanamiid on hea lämmastikväetis***. Tehniline toode on söesisalduse tõttu tumehalli värvusega. Puhas kaltsiumtsüaanamiid seevastu on valge kristalliline aine, mis lahustub kergesti vees.

Kütuse mõiste. Termokeemia seadused

§ 12. Kütuse kütteväärtus. Kütustel on erakordselt suur tähtsus. Nad on vajalikud tööstuses, põllumajanduses, raudtee-, auto- ja veetranspordis, lennunduses, koduses majapidamises ja mujal.

---

* Näitlikkuse pärast on kompleks-ioonid asetatud nurgelistesse sulgudesse.

** Toodud anioonide erinev valents on tingitud nende koostisse kuuluva raua valentsist.

*** Ta laguneb mullas, eraldades seejuures ammoniaaki: $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$.

Kütuse hindamise aluseks on tema k ü t t e v ä ä r t u s.

Kütteväärtuseks nimetatakse soojuse kogust kilokalorites, mis eraldub 1 kg tahke või vedela või 1 m^3 gaasilise kütuse täielikul põlemisel.

Järgnevalt on toodud mõnede kütuseliikide kütteväärtused:

Kütus	1 kg kütuse kütteväärtus kilokalorites
Bensiin	11 000
Petrooleum	11 000
Nafta	10 500
Antratsiit	7 600
Kivisüsi (keskmiselt)	7 000
Turvas	3 500
Kasepuit (niiskus 25%)	3 100

Kütteväärtus sõltub kütuse keemilisest koostisest. Kütuses sisalduv vesi (niiskus) vähendab kütteväärtust, sest põlemisel kulub rohkesti soojust vee aurustamiseks.

Kütuse kütteväärtus määratakse tavaliselt katseliselt. On olemas ka rida valemeid, mis võimaldavad ligikaudu arvutada kütuse kütteväärtust tema keemilise koostise andmeil. Levinuim neist on D. I. Mendelejevi valem:

$$Q = 81C + 246H - 26(O-S) - 6W,$$

kus Q — soojuse kogus kilokalorites, mis eraldub 1 kg kütuse täielikul põlemisel; C, H, O ja S — kütuse süsiniku-, vesiniku-, hapniku- ja väävlisisaldus protsentides; W — kütuse niiskusesisaldus protsentides.

Kütuste kohta teostatavate arvutuste aluseks on nn. t i n g k ü t u s, mille kütteväärtuseks on võetud 7000 kcal, s. t. kivisöe keskmine kütteväärtus. Nii näiteks 2 tonni turvast kütteväärtusega 3500 kcal vastab 1 tonnile tingkütusele, kuna 1 tonn naftat kütteväärtusega 10 500 kcal vastab 1,5 tonnile tingkütusele.

§ 13. Kütuse liigid. On olemas tahkeid, vedelaid ja gaasilisi kütuseid. Tahkete kütuste hulka kuuluvad kaevandatavad söed, mis põhiliselt jagunevad kolme pealiiki: antratsiidiks (sisaldab ligikaudu 95% C), kivisöeks (ligikaudu 80% C) ja pruunsöeks (ligikaudu 65% C). Tahked kütused on ka koks, turvas ja puit. K o k s on kunstlik toode, mida saadakse mõnede kivisöeliikide kuumutamisel õhu juurdepääsuta, s. t. kuivdestillatsioonil. T u r v a s tekib tohututes kogustes sootaimestiku jäänuste lagunemisel. Turba kui kütuse suurimaks puuduseks on tema väike kütteväärtus ja suur tuhasisaldus (ligikaudu 10%). Käesoleval ajal kasutatakse turvast ka küttegaasi ja ammoniaagi saamiseks ning samuti väetisena.

Ainukeseks looduslikuks vedelkütuseks on n a f t a. Nafta töötlemisel saadakse bensiini, petrooleumi ja teisi tooteid. Nafta ja temast saadavad tooted kujutavad endast mitmesuguste süsivesinike segu (süsivesinikeks nimetatakse ainult süsinikust ja

vesinikust koosnevaid keemilisi ühendeid). Tänapäeval kasutatakse naftat suurtes kogustes nii kütusena kui ka keemiatööstuse toorainena.

Kunstlikud vedelkütused on puupiiritus, viinapiiritus, petrooleum, bensiin ja rida teisi.

Tuntakse mitmesuguseid gaasilise kütuse liike. NSV Liidus eralduvad maapõuest mitmel pool (näiteks Bakuu läheduses Surahhanõs, paljudes kohtades Alam-Volgal jne.) põlevad gaasid, nn. maagaasid, mida kasutatakse kütusena. Nende gaaside koostis on väga kõikuv; nad sisaldavad keskmiselt järgmisi aineid:

metaani (CH_4)	60—80 mahuprotsenti
vesinikku (H_2)	10—30 „
lämmastikku (N_2)	2— 4 „
teisi gaase	2—10 „

Moskvas kasutatakse kütusena suures koguses looduslikku gaasi (sisaldab 96% metaani), mis juhitakse sinna 800 km pikkuse Saraatov—Moskva gaasijuhtme kaudu.

On olemas mitmesuguseid kunstlikke küttegaase. Nendest mainime kolme: generaatorigaasi, vesigaasi ja valgustusgaasi.

Generaatorigaasi saadakse erilistes ahjudes, mida nimetatakse generaatoriteks (joon. 90). Generaatorigaasi valmistamiseks juhitakse läbi hõõguva kivisöekihi (või mõne teise tahke kütuse kihi) söe täielikuks põlemiseks mittepiisav õhukogus, mille tulemusena tekib süsinikoksüüd. Protsess kulgeb kahes järgus. Algul tekib süsinikdioksüüd:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Hõõguva söega reageeriv süsinikdioksüüd muutub süsinikoksüüdiks:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Kogu protsessi saab väljendada järgmise summaarse võrrandiga:

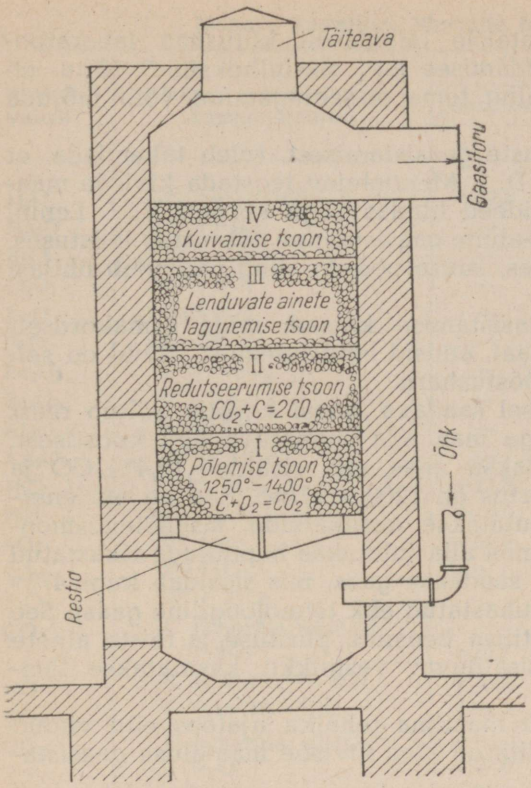
$$2C + O_2 = 2CO.$$

Generaatorigaas koosneb süsinikoksüüdi ja õhulämmastiku segust.

Vesigaasi saamiseks puhutakse läbi hõõguva koksi- või antratsiidikihi veeauru. Kütuses sisalduv süsinik oksüdeerub seejuures vees sisalduva hapniku toimel süsinikoksüüdiks järgmise võrrandi kohaselt:

$$H_2O + C = CO + H_2.$$

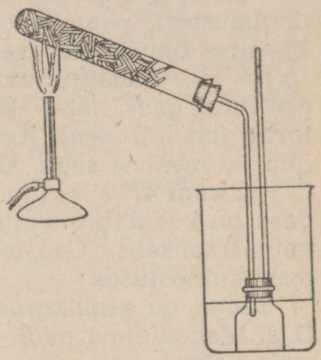
Seega koosneb vesigaas kahe põleva gaasi — vesiniku ja süsinikoksüüdi — segust. Mõnikord puhutakse läbi generaatori ka veeauru ja õhu segu. Siis tekib gaas, mis koosneb süsinikoksüüdist, vesinikust ja lämmastikust. See on nn. segagaas.



Joon. 90. Generaatori skeem.

Kütusena kasutamise kõrval tarvitatakse teda ammoniaagi sünteesiks vajaliku lämmastiku ja vesiniku segu valmistamiseks.

Valgustusgaas tekib kivisöe kuivdestillatsioonil. Nagu teada, nimetatakse kuivdestillatsiooniks tahke kütuse kuumutamist õhu juurdepääsuta.



Joon. 91. Puidu kuivdestillatsioon.

Et tutvuda selle protsessiga, viime läbi puidu kuivdestillatsiooni. Selleks paigutame katseklaasi puidutükikesi ning alustame nende kuumutamist (joon. 91). Katse tulemusena saame gaasilisi, vedelaid (tökat ja nn. tõrvavesi) ning tahkeid (süsi) aineid. Kuivdestillatsioonil eraldunud gaasid põlevad. Kuivdestillatsiooni vedelad saadused on väga keeruka koostisega ained ning sisaldavad peale vee palju väärtuslikke aineid (metüülalkoholi ehk puupiiritust, äädikhapet, atsetooni jm.).

Kivisöe kuivdestillatsioonil tekivad samuti gaasilised, vedelad ja tahked ained. Tahkeks saaduseks on koks, mida kasutatakse suurtes kogustes metallurgias. Vedel osa, mida tuntakse kivisöetõrva nime all, on keemiatööstuse üheks tähtsamaks tooraineks (tänapäeval valmistatakse kivisöetõrvast sünteetilisi värvaineid, lõhkeaineid, arstimeid, lõhnaaineid jne.). Gaasilist osa nimetatakse valgustusgaasiks. Valgustusgaasi keskmine koostis on (mahuprotsentides): H_2 — 57%, CH_4 — 22%, CO — 6,8%, CO_2 — 2%, N_2 — 7,7%, mitmesuguseid süsivesinikke — 4%, muid lisandeid — ligikaudu 1%.

Valgustusgaasi kasutatakse laialdaselt kütusena laboratooriumides, koduses majapidamises jne. Süsinikoksüüdi tõttu on valgustusgaas mürgine ning tema sissehingamine võib mõjuda surmavalt.

Rääkides tahkete kütuste gaasistamisest, tuleb tähendada, et juba aastal 1882 soovitas D. I. Mendelejev teostada kivisöe maa-alust gaasistamist. Seda ideed hindas väga kõrgelt V. I. Lenin, kes märkis, et kütuse maa-alune gaasistamine põhjustab tööstuses, eriti sotsialismi tingimustes, suure pöörde ning parandab ühtlasi kaevurite töötingimusi.

Kivisöe maa-aluse gaasistamise katsed, mida esmakordselt maailmas teostati meie maal, andsid häid tulemusi. Nüüd on sellest kujunenud võimas tööstusharu.

Maa-alusel gaasistamisel saadava gaasi koostis sõltub reast tingimustest, peamiselt aga maa alla suunatava õhu koostisest. Tavalise õhu korral saadakse gaas, mis sisaldab 19,4% CO ja 15,1% H_2. Gaasi küteväärtus on 1200 kcal/m^3. See on nn. energeetiline gaas, mida kasutatakse aurukatelde, sisepõlemismootorite jne. kütusena. Kui maa alla juhitakse hapnikuga rikastatud õhu ja veeauru segu, siis saadakse gaas, mis sisaldab kuni 47% CO ja kuni 47% H_2 (nn. puhastatud ehk tehnoloogiline gaas). See gaas on kasutatav sünteetilise bensiini, piirituse ja teiste ainete valmistamiseks. Gaasis sisalduvat vesinikku kasutatakse lämmastikutööstuses.

Seega on esmakordselt maailma tehnika ajaloos ellu viidud D. I. Mendelejevi poolt esitatud idee kivisöe maa-aluse gaasistamise kohta.

Meie maal ehitatavate suurte hüdroelektrijaamade tegevusserakendamine võimaldab vabastada tuhandeid tonne vedelkütust. See omakorda võimaldab kasutada vedelkütust suurima kasuga NSV Liidu rahvamajanduses.

§ 14. Termokeemia seadused. Keemia haru, mis tegeleb keemiliste reaktsioonide soojusefektide uurimisega, nimetatakse termokeemiaks.

Termokeemia tähtsamateks alusteks on kaks seadust. Esimene nendest kõlab järgmiselt:

Antud keemilise ühendi lagunemisel lihtaineteks vabaneb niisama palju soojust, kui palju teda neeldub sama ühendi tekkimisel vastavatest lihtainetest. Tekkesoojusel on võrreldes lagunemissoojusega vastupidine märk.

Metallilisest kaltsiumist Ca ja gaasilisest hapnikust O_2 tekkiva kaltsiumoksüüdi CaO tekkesoojus näiteks on:

$$2Ca + O_2 = 2CaO + 303{,}4 \text{ kcal.}$$

Vastavalt sellele tuleb kahe mooli, s. t. 112 g CaO lagundamisele kaltsiumiks ja hapnikuks kulutada 303,4 kcal soojust:

$$2CaO = 2Ca + O_2 - 303{,}4 \text{ kcal.}$$

Mõnede keemiliste ühendite tekkesoojused

Ühendi valem	Ühendi moodustumine komponentidest	Tekkesoojus (kcal/mool) olekus			
		gaasilises	vedelas	tahkes	lahustunud
H_2O	$H_2+\frac{1}{2}O_2$ (18° C)	+57,8	+68,4	—	—
Na_2O	$2Na+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+100,7	+157,2
K_2O	$2K+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+86,8	+161,8
CaO	$Ca+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+151,7	+169,7
BaO	$Ba+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+133,4	+167,9
FeO	$Fe+\frac{1}{2}O_2$	—	—	+64,3	—
Fe_2O_3	$2Fe+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+198,5	—
Fe_3O_4	$3Fe+2O_2$	—	—	+266,9	—
Al_2O_3	$2Al+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+378,0	—
Au_2O_3	$2Au+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	—12,3	—
HCl	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Cl_2$	+21,8	—	—	+39,3
H_2S	H_2+S	+ 5,0	—	—	+9,6
SO_2	$S+O_2$	+69,0	+75,0	—	+78,0
SO_3	$S+1\frac{1}{2}O_2$	+91,9	+104,6	+103,8	+141,5
P_2O_5	$2P+2\frac{1}{2}O_2$	—	—	+369,9	+405,5
CO	C (amorfne süsi) + $+\frac{1}{2}O_2$	+29,7	—	—	—
CO	C (grafiit) + $\frac{1}{2}O_2$	+26,2	—	—	—
CO_2	C (grafiit) + O_2	+94,3	—	—	+100,2
CO_2	C (amorfne süsi) + $+O_2$	+97,8	—	—	+103,7
CO_2	$CO+\frac{1}{2}O_2$	+68,1	—	—	—
NaOH	$Na+\frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}H_2$	—	—	+102,7	+112,7
KOH	$K+\frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}H_2$	—	—	+103,2	+116,5
$Ca(OH)_2$	$Ca+O_2+H_2$	—	—	+236,0	+238,8
$Ba(OH)_2$	$Ba+O_2+H_2$	—	—	+219,1	+231,4
NH_4OH	$\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}H_2+H_2O$	—	—	—	+20,3
HNO_3	$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	+34,4	+41,5	+42,2	+49,1
H_2SO_4	H_2+S+2O_2	—	+194,1	+195,2	+210,8
H_2SO_4	SO_3(tahke) $+H_2O$	—	+21,3	—	—
H_3PO_4	$1\frac{1}{2}H_2+P+2O_2$	—	+300,1	+302,6	+305,3
HPO_3	$\frac{1}{2}H_2+P+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+226,2	+236,4
$H_4P_2O_7$	$2H_2+2P+3\frac{1}{2}O_2$	—	+533,4	+535,7	+543,6
NaCl	$Na+\frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+98,3	+97,1
$NaNO_3$	$Na+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+111,7	+106,6
Na_2SO_4	$2Na+S+2O_2$	—	—	+332,2	+333,1
Na_2CO_3	$2Na+C+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+272,6	+278,2
$NaHCO_3$	$Na+\frac{1}{2}H_2+C+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+229,3	+225,0
Na_2HPO_4	$2Na+\frac{1}{2}H_2+P+2O_2$	—	—	+413,9	+419,5
KCl	$K+\frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+104,4	+99,9
KNO_3	$K+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+119,5	+111,0

Ühendi valem	Ühendi moodustumine komponentidest	Tekkesoojus (kcal/mool) olekus			
		gaasilises	vedelas	tahkes	lahustunud
$AgNO_3$	$Ag + \frac{1}{2}N_2 + 1\frac{1}{2}O_2$	—	—	+28,7	+23,3
$CaCl_2$	$Ca + Cl_2$	—	—	+191,0	+208,4
$BaCl_2$	$Ba + Cl_2$	—	—	+205,0	+207,1
$ZnSO_4$	$Zn + S + 2O_2$	—	—	+233,5	+251,9
$CuSO_4$	$Cu + S + 2O_2$	—	—	+184,3	+199,1
CuS	$Cu + S$	—	—	+11,6	—
$BaSO_4$	$Ba + S + 2O_2$	—	—	+340,2	—
$AgCl$	$Ag + \frac{1}{2}Cl_2$	—	—	+30,6	—
$Ca_3(PO_4)_2$	$3Ca + 2P + 4O_2$	—	—	+975,0	—

Liitainete tekkesoojused on valdavas enamikus mõõdetud (või arvutatud) nende moodustumisel vastavatest lihtainetest ning neid avaldatakse tavaliselt liitaine 1 mooli kohta. Seepärast kirjutatakse eeltoodud termokeemilisi võrrandeid järgmiselt:

$$Ca + \frac{1}{2}O_2 = CaO + 151{,}7 \text{ kcal};$$
$$CaO = Ca + \frac{1}{2}O_2 - 151{,}7 \text{ kcal}.$$

Ühe mooli liitaine tekkesoojust tema moodustumisel vastavatest lihtainetest nimetatakse keemilise ühendi molaarseks tekkesoojuseks. Lehekülgedel 351 ja 352 toodud tabelis on antud sagedamini esinevate keemiliste ühendite tekkesoojused (kusjuures fosfor on võetud valge fosforina ja väävel oktaeedrilise väävlina).

Termokeemia esimene seadus on kasutatav mitte üksnes liitainete moodustumisel lihtainetest, vaid ka keemiliste ühendite moodustumisel liitainetest. Liitiumkarbonaadi Li_2CO_3 tekkesoojus tema moodustumisel liitiumoksüüdist Li_2O ja süsinikdioksüüdist CO_2 näiteks on 54,2 kcal, ning vastupidi — 1 mooli Li_2CO_3 lagundamisele Li_2O-ks ja CO_2-ks tuleb kulutada 54,2 kcal soojust.

Termokeemia teist seadust, mis sõnastati vene teadlase G. H. Hessi poolt aastal 1840, nimetatakse soojuste summa jäävuse seaduseks. Ta kõlab järgmiselt:

Antud keemilise protsessi summaarne soojusefekt ei sõltu sellest, kas protsess kulgeb ühes järgus või mistahes arvu vahepealsete järkude kaudu.

Näiteks seatinasulfaadi $PbSO_4$ tekkesoojus tema moodustumisel vastavatest lihtainetest on:

$$Pb + S + 2O_2 = PbSO_4 + 216{,}8 \text{ kcal}. \qquad \text{(a)}$$

Sama keemilist ühendit ($PbSO_4$) võib saada mitmesugusel viisil, näiteks kahel järgmisel viisil:

I. 1) $Pb + S = PbS + 20{,}9$ kcal;
2) $PbS + 2O_2 = PbSO_4 + 195{,}9$ kcal.

II. 1) $Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO + 52{,}7$ kcal;
2) $S + 1\frac{1}{2}O_2 = SO_3 + 91{,}9$ kcal;
3) $PbO + SO_3 = PbSO_4 + 72{,}2$ kcal.

Summaarsed soojusefektid on:

I reaktsioonirühma puhul: $20{,}9 + 195{,}9 = 216{,}8$ kcal/mool; (b)

II reaktsioonirühma puhul: $52{,}7 + 91{,}9 + 72{,}2 = 216{,}8$ kcal/mool. (c)

Punktide (a), (b) ja (c) all toodud soojusefektide võrdlemisel nähtub, et nad kõik on omavahel võrdsed.

Toodud seadused on energia jäävuse ja ekvivalentse muundumise seaduse otseseks järelduseks. Hessi seaduse abil saab teostada mitmeid termokeemilisi arvutusi. See on eriti tähtis nende reaktsioonide puhul, millede soojusefekti katseline määramine on raske või teostamatu.

Näide 1. Katseliselt pole võimalik määrata süsinikoksüüdi CO tekkesoojust tema moodustumisel süsinikust ja hapnikust. Seda tekkesoojust on aga võimalik arvutada järgmiste tuntud termokeemiliste võrrandite põhjal:

1) $C + O_2 = CO_2 + 97{,}8$ kcal;
2) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 68{,}1$ kcal.

Termokeemiliste võrranditega opereeritakse täpselt samuti nagu tavaliste algebraliste võrranditega. Lahutades teise võrrandi esimesest, saame:

$$C + O_2 - CO - \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 - CO_2 + 97{,}8 \text{ kcal} - 68{,}1 \text{ kcal}.$$

Siit

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 = CO + 29{,}7 \text{ kcal}.$$

Hessi seadus võimaldab arvutada mistahes keemilise reaktsiooni soojusefekti, kui on teada reageerivate ainete tekkesoojused. Kuidas teostada selliseid arvutusi, selgub järgnevast näitest.

Näide 2. Leida allpool toodud reaktsiooni soojusefekt q_x:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 + q_x. \quad \text{(I)}$$

Selleks avaldame termokeemiliste võrrandite abil:

a) reaktsiooni saaduste tekkimise vastavatest lihtainetest (vt. võrrandeid 1 ja 2);

b) reaktsiooni lähteainete lagunemise vastavateks lihtaineteks (vt. võrrandeid 3 ja 4):

1) $Ag + \frac{1}{2}Cl_2 = AgCl + q_3$;
2) $Na + \frac{1}{2}N_2 + 1\frac{1}{2}O_2 = NaNO_3 + q_4$;
3) $NaCl = Na + \frac{1}{2}Cl_2 - q_1$;
4) $AgNO_3 = Ag + \frac{1}{2}N_2 + 1\frac{1}{2}O_2 - q_2$.

Leitud võrrandite liitmisel saame:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 + (q_3 + q_4) - (q_1 + q_2). \quad \text{(II)}$$

Võrrandite (I) ja (II) kõrvutamisel leiame, et

$$q_x = (q_3 + q_4) - (q_1 + q_2). \quad \text{(a)}$$

Asendades q_1, q_2, q_3 ja q_4 tabelist (lk. 251 ja 252) võetud vastavate arvuliste väärtustega, leiame reaktsiooni soojusefekti q_x:

$$q_x = (30{,}6 + 106{,}2) - (98{,}3 + 23{,}3) = 15{,}2 \text{ kcal/mool.}$$

Käsitletud näites esinev võrrand (a) võimaldab teha järgmise järelduse:

$$\left[\begin{array}{c}\text{keemilise}\\ \text{reaktsiooni}\\ \text{soojusefekt}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\text{reaktsiooni}\\ \text{saaduste}\\ \text{tekkesoo-}\\ \text{juste summa}\end{array}\right] - \left[\begin{array}{c}\text{lähteainete}\\ \text{tekkesoo-}\\ \text{juste summa}\end{array}\right] \text{kcal/mool.}$$

Üleskirjutusi on kõige otstarbekohasem teha järgmiselt. Võrrandi (I) vasakul poolel on lihtaineteks l a g u n e v a d keemilised ühendid. Seoses sellega kirjutame nimetatud ainete valemite kohale nende tekkesoojused v a s t u p i d i s e märgiga [võrrand (b)]. Võrrandi paremal poolel olevate ainete valemite kohale kirjutame nende tekkesoojused märki muutmata:

$$\begin{array}{cccccc} -98{,}3 & -23{,}3 & & 30{,}6 & 106{,}2 & \\ NaCl + AgNO_3 & = & AgCl & + & NaNO_3 & + q_x. \end{array} \qquad \text{(b)}$$

Arvulisi suurusi liites saame sama vastuse:

$$q_x = 15{,}2 \text{ kcal/mool.}$$

Veel üks näide. Reaktsiooni

$$\begin{array}{cccccc} -266{,}9 & -29{,}7 & 3 \cdot 64{,}3 & & 97{,}8 & \\ Fe_3O_4 + CO & = & 3FeO & + & CO_2 & + q_x \end{array}$$

soojusefekt

$$q_x = (3 \cdot 64{,}3 + 97{,}8) - (266{,}9 + 29{,}7) = -5{,}9 \text{ kcal/mool.}$$

N ä i d e 3. Leida, mitu kilokalorit soojust eraldub metaani põlemisel, kui reaktsioon toimub järgmise võrrandi kohaselt:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2gH_2O + q_x. \qquad \text{(III)}$$

Toodud võrrandis tähistab gH_2O, et antud juhul on tegemist gaasilise veega (veeauruga).

Tähistame CH_4 tekkesoojuse (kcal/mool) tähega q_1, CO_2 tekkesoojuse q_2 ja gH_2O tekkesoojuse q_3.*

Eelmise näite puhul tuletatud reegli põhjal võime kirjutada, et:

$$q_x = (q_2 + 2q_3) - q_1. \qquad \text{(IV)}$$

Asendades q_1, q_2 ja q_3 tabelist võetud arvuliste väärtustega, saame:

$$q_x = (97{,}7 + 57{,}8 \cdot 2) - 18{,}6 = 194{,}7 \text{ kcal/mool.}$$

Võrrandist (IV) saab tuletada järgmise reegli:

$$\left[\begin{array}{c}\text{keemilise}\\ \text{ühendi põle-}\\ \text{missoojus}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\text{lihtainete}\\ \text{põlemissoo-}\\ \text{juste summa}\end{array}\right] - \left[\begin{array}{c}\text{keemilise}\\ \text{ühendi}\\ \text{tekkesoojus}\end{array}\right] \text{kcal/mool.}$$

Suur on vene teadlaste panus termokeemiasse. Nii rajas V. F. Luginin (1834—1911) laialdase termokeemikute koolkonna ja organiseeris (1904. a.) Moskva ülikooli juurde Venemaa suurima termokeemialaboratooriumi, mis töötab tänapäevani. Luginin on avaldanud rohkesti termokeemia-alaseid töid, mis paistavad silma suure hoolikuse ja täpsuse poolest.

---

* Oksüüdide CO_2, H_2O jt. tekkesoojusi võib samaaegselt vaadelda ka vastavate lihtainete C, H_2 jt. põlemissoojustena.

33. töö. Hapete toime karbonaatidesse.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

Na_2CO_3 ja K_2CO_3 lahused, lahjendatud sool- ja väävelhape, tahke $CaCO_3$ ja $NaHCO_3$, lubjavesi.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid, kork gaasijuhtimistoruga.

Töö teostamise kord:

1. Teostada eraldi katseklaasides järgmised katsed ning koostada reaktsioonide võrrandid (esitada iga reaktsioon kahes järgus ja tuletada summaarne võrrand):

$Na_2CO_3 + HCl = ?$ $\quad$ $Na_2CO_3 + H_2SO_4 = ?$

$K_2CO_3 + HCl = ?$ $\quad$ $K_2CO_3 + H_2SO_4 = ?$

2. Asetada ühte katseklaasi $CaCO_3$ (kriiti, lubjakivi), teise katseklaasi naatriumvesinikkarbonaati. Valada mõlemale ainele veidi soolhapet. Mis toimub? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

3. Missuguse reaktsiooni abil saab avastada CO_3-rühma olemasolu? Kuidas veenduda selles, et karbonaatide lagunemisel eraldub just CO_2?

4. Valada katseklaasi soodalahust, lisada soolhapet ning sulgeda katseklaas kiiresti korgiga, mida läbib gaasijuhtimistoru. Juhtida tekkinud süsinikdioksüüd läbi selge lubjavee, mis on valatud teise katseklaasi. Mis toimub? Koostada võrrand reaktsiooni kohta, mis toimub lubjavett sisaldavas katseklaasis.

5. Valada puhtasse katseklaasi selget lubjavett ning puhuda sellesse suuga läbi klaastoru õhku. Mis toimub? Missuguse gaasi olemasolule väljahingatavas õhus viitab lubjavee hägustumine?

34. töö. Süsinikdioksüüdi saamine ja katsed temaga.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

lahjendatud soolhape (1 : 4), marmoritükikesed, lubjavesi, lakmuselahus (sinine), pirrud.

b) *Nõud ja seadised:*

süsinikdioksüüdi saamise seadis (samasugune kui vesiniku saamise seadis, vt. joon. 17), kaks klaasi mahutavusega 100 ml, katseklaasid.

Töö teostamise kord:

1. Asetada süsinikdioksüüdi saamise seadisesse marmoritükikesi ja lehtri kaudu valada sinna lahjendatud soolhapet.

2. Täita üks klaasidest süsinikdioksüüdiga, kontrollides klaasi täitumist põleva pirru abil. Kui klaas on täitunud süsinikdioksüüdiga, siis seda kallutades valada gaas teise klaasi. Uurida mõlemate klaaside sisu pirruga. Kumb on raskem, kas õhk või süsinikdioksüüd?

3. Valada katseklaasi sinist lakmuselahust ning juhtida mõnda aega sellest läbi süsinikdioksüüdi. Mis toimub? Missugustele süsinikdioksüüdi vesilahuse omadustele see viitab?

4. Valada katseklaasi selget lahjendatud (1 : 2) lubjavett. Juhtida läbi vedeliku veidi süsinikdioksüüdi. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. Jätkata süsinikdioksüüdi läbijuhtimist ja panna tähele, mis toimub algul tekkinud häguga. Missuguseks ühendiks muutub $CaCO_3$? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

6. Soojendada eelmisel katsel saadud lahust aeglaselt kuni keemiseni. Mis toimub? Kas kaltsiumvesinikkarbonaat on püsiv ühend? Koostada võrrand kaltsiumvesinikkarbonaadi vesilahuse soojendamisel toimuva lagunemisreaktsiooni kohta.

35. töö. Vee mööduva (vesinikkarbonaatse) kareduse määramine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*
soolhappe detsinormaalne lahus ja metüüloranžilahus (tilkpudelis).

b) *Nõud ja seadised:*

büretid statiivides, koonilised klaasid või kolvid mahutavusega 250 ml, mõõdusilindrid mahutavusega 100 ml.

Töö teostamise kord:

a) Tiitrimine.

1. Pesta bürett, loputades teda algul destilleeritud veega ning siis väikese koguse 0,1 *n* soolhappega. Täita seejärel bürett ning seada happe tase nullkriipsule (jälgida, et näpitsa-alusesse otsikusse ei jääks õhumulle).
2. Valada puhtasse klaasi või kolbi mõõdusilindri abil 100 ml uuritavat vett. Lisada sellele 5 tilka indikaatorit (metüüloranžilahust).
3. Tiitrida veeproovi büretist lisandatava 0,1 *n* soolhappega kuni indikaatori värvuse muutumiseni*. Lugeda büreti skaalalt tiitrimisel kulutatud happe kogus ja märkida see üles. Korrata katset kolm korda. Võtta saadud tulemustest keskmine.

b) Arvutus.

1. Küsida tööjuhendajalt kasutatud soolhappe tiiter. Lähtudes tiitrimisel kulutatud soolhappe keskmisest ruumalast, arvutada kulutatud soolhappe kogus milligrammides.
2. Lähtudes reaktsiooni võrrandist:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O,$$

leida arvutatud soolhappe kaalulisele kogusele ekvivalentne kogus kaltsiumoksüüdi CaO.
3. Avaldada vee mööduv karedus a) ühikutes g-ekv./l, b) kareduskraadides.

---

* Et oleks kergem jälgida tiitrimise lõppmomenti indikaatori värvuse muutumise põhjal, on soovitav valmistada võrdluslahus. Viimase valmistamiseks tuleb võtta 100 ml äsja läbikeedetud destilleeritud vett, lisada sellele 5 tilka indikaatorit ja 1 tilk tiitrimiseks kasutatavat soolhapet. Võrdluslahuse värvusega võrreldakse tiitritava veeproovi värvust.

XVIII peatükk

RÄNI JA TEMA ÜHENDID. BOOR

§ 1. Räni leidumine ja omadused. Räni kuulub maakoores kõige levinumate keemiliste elementide hulka. Ta moodustab 26% maakoore kaalust (leviku poolest on ta hapniku järel teisel kohal; vt. I ptk., § 11). Graniit, gneiss, savi, liiv ja rida teisi kivimeid koosnevad räniühenditest.

Vaba räni saadakse ränidioksüüdi SiO_2 kuumutamisel magneesiumiga:

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

Tuntakse kahte räni allotroopset teisendit: amorfset räni (pruun pulber) ja kristallilist räni (hallikasmustad helbelised kristallid).

Räni on metalloid. Tema järjekorranumber (Z) on 14. Räniaatom sisaldab 14 elektroni, milledest neli on valentselektronid. Seetõttu on räni oma ühendites nagu süsinikki positiivselt või negatiivselt neljavalentne. Räni annab vesinikuga rea ühendeid, mida nimetatakse ränivesinikeks ehk silaanideks. Lihtsaim nendest — SiH_4 — on õhus ise süttiv gaas. Räni annab ühendeid ka metallidega, näiteks magneesiumsilitsiid Mg_2Si. Räni hapnikuühenditest tuntakse kahte: ränioksüüdi SiO ja ränidioksüüdi ehk ränihappe anhüdriidi SiO_2.

§ 2. Ränidioksüüd ja ränihapped. Ränidioksüüdi ehk ränihappe anhüdriidi SiO_2 on võimalik kunstlikult saada räni põletamisel hapnikus. Seejuures saadav aine on valge amorfne pulber. Looduses leidub ränidioksüüdi määratu suurtes kogustes. Nii moodustavad ränivetikate räni sisaldavad rakukestad diatomiidi lademeid, mis oma keemiliselt koostiselt on peamiselt amorfne ränidioksüüd. Suurem osa ränidioksüüdist aga esineb looduses kristallilisel kujul. Kristalliline ränidioksüüd on kvarts ja mäekristall, samuti kaametüst, suitsutopaas ja rida teisi mineraale (mõnedes neist leidub peale ränidioksüüdi veel vähesel määral lisandeid).

Peaaegu kõik liivaliigid, mis kohati moodustavad suuri lademeid, koosnevad kvartsist. Täiesti puhtana on liiv valge värvu-

sega, tavaliselt aga on ta rauaühendite sisalduse tõttu värvunud kollaseks või punakaks. Kristalliline ränidioksüüd koos amorfsega moodustab mineraale, nagu tulekivi, jaspis, ahhaat jt. Kvarts ja tulekivi on väga kõvad (nad kriimustavad klaasi).

Ränidioksüüd ei lahustu vees ega teistes vedelikes. Fluorvesinikhappe toimel ta laguneb, andes gaasilise ränitetrafluoriidi SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

Ränidioksüüd on väga raskesti sulav aine (kvartsi sulamistemperatuur on 1650—1755° C piirides).

Kvartsi sulatamisel elektriahjudes või vesiniku-hapnikuleegis saadakse kvartsklaasi. Sõltuvalt lähteaine kvaliteedist ja töötlemise viisist saadakse kas läbipaistvat, poolläbipaistvat või piimjasvalget kvartsklaasi. Kvartsklaasist valmistatakse igasuguseid laboratooriuminõusid (tiigleid, keeduklaase, kolbe, torusid, katseklaase jne.). Peale selle kasutatakse teda elektri-soojendusriistade, püromeetrite jne. valmistamisel (sulatatud kvarts on väga hea isolaator).

Kvartsklaasil on väga väärtuslikke omadusi. Eriti väike on kvartsklaasi termiline paisumine (tema joonpaisumiskoefitsient on ainult $54 \cdot 10^{-8}$). Seetõttu on kvartsnõud väga vastupidavad suurtele ja järskudele temperatuurimuutustele: punase hõõgumiseni kuumutatud kvartsklaasist kolvi näiteks võib otsekohe kasta külma vette, kus ta, erinevalt tavalisest klaasist valmistatud kolvist, ei purune. Kvartsklaas laseb läbi ultravioletseid ja infrapunaseid kiiri. Seoses sellega kasutatakse kvartsklaasi mitmesugustes optilistes riistades. Kvartsklaasist valmistatakse ka elavhõbedalampe ehk kvartslampe (elektrikaarleek elavhõbedaaurus on ultravioletse kiirguse allikaks). Niisuguseid lampe kasutatakse „kõrgustikupäikese" nime all väga laialdaselt arstiteaduses.

Ränidioksüüdi sulatamisel leelistega tekib naatriumsilikaat Na_2SiO_3:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Naatriumsilikaat on vees lahustuv aine, mida tuntakse laialdaselt v e s i k l a a s i nime all. Teda kasutatakse seebitööstuses, värvimisel, paberitööstuses ning samuti ka puidu ja riiete immutamiseks, et teha neid süttimiskindlaks ja vastupidavaks mädanemisele. Hapete, näiteks soolhappe toimel naatriumsilikaadisse tekib m e t a r ä n i h a p e:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl.$$

Sõltuvalt võetud lahuste kontsentratsioonidest tekib metaränihape kas sültja massina või erilise, nn. kolloidse lahusena (vt. XIX ptk.).

Ränihappe sültja massi osalisel veest vabastamisel tekib väga poorne ning suure adsorbeerimisvõimega valge kõva mass. Seda ainet kasutatakse tööstuses s i l i k a g e e l i nime all mitmesugusteks otstarveteks (gaaside ja veeauru püüdmiseks, nafta ja petrooleumi puhastamiseks, katalüsaatorina jne.). Ränihappe kuumutamisel eraldub vesi täielikult ning tekib uuesti ränidioksüüd SiO_2.

§ 3. Silikaadid. Enamik looduslikest räniühenditest pole metaränihappe soolad, vaid nn. polüränihapete derivaadid. Polüränihappeid võib kujutada ühenditena, mis on tekkinud eri arvu ränidioksüüdi molekulide ja vee molekulide liitumisel, näiteks:

$$\left.\begin{aligned} 2SiO_2 + H_2O &= H_2Si_2O_5 \\ 3SiO_2 + 2H_2O &= H_4Si_3O_8 \\ 6SiO_2 + 4H_2O &= H_8Si_6O_{16} \end{aligned}\right\} \text{polüränihapped}$$

jne. või üldvalemiga $mSiO_2 \cdot nH_2O$, kus m ja n on täisarvud. Looduslikud silikaadid on päevakivi, vilgukivi, savi, asbest jt. Nimetatud mineraalid on keeruka koostisega. Valemite lihtsustamise eesmärgil esitatakse neid sagedasti tinglikult oksüüdide ühenditena, näiteks:

ortoklass (mineraal päevakivide rühmast)	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	$= K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
kaaliumvilgukivi (muskoviit) .	$K_4H_2Al_6Si_6O_{24}$	$= 2K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$
kaoliin (valge savi)	$H_4Al_2Si_2O_9$	$= Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
asbest	$Mg_3CaSi_4O_{12}$	$= 3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$

Väga laialdaselt leidub looduses silikaate, millede koostises esineb ka alumiinium ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Eespool toodud mineraalide valemitest nähtub, et alumosilikaatide hulka kuuluvad vilgukivi, ortoklass jt.

Looduslikud silikaadid ja alumosilikaadid on tooraineks silikaaditööstusele, mis hõlmab peamiselt keraamika-, tsemendi- ja klaasitööstust.

§ 4. Keraamikatööstus. Keraamikatööstuse tooraineks on mitmesugused savid. Puhas savi (kaoliin) on valge aine. Enamikul juhtudel sisaldab aga savi muutuvates kogustes mitmesuguseid lisandeid (liiva, kaltsiumkarbonaati, magneesiumkarbonaati jt.) ning on rauaühendite tõttu kollase värvusega.

Savil on suur tähtsus keraamikatööstuse toorainena. Segatuna teatava veekogusega muutub savi plastiliseks massiks, millele on võimalik anda mistahes kuju, mis säilib toote kuivatamisel ja põletamisel. Lisaks sellele on savi ka tulekindel, s. t. on võimeline säilitama mehaanilist tugevust kõrgetel temperatuuridel.

Sõltuvalt toodete liigist ja kasutatava tooraine koostisest jaguneb keraamika jäme- ja peenkeraamikaks. Jämekeraamika toodete hulka kuuluvad ehitustellised, pottsepatooted, happe- ja tulekindlad tooted, drenaažitorud, katusekivid, seinte katteplaadid jt. Fajanss- ja portselantooted seevastu kuuluvad peenkeraamika toodete hulka.

Ehitustelliseid ja pottsepatooteid (kanne, kausse, potte jne.) valmistatakse tavaliselt madalama kvaliteediga saviliikidest. Hariliku punase ehitustellise tootmiseks valmistatakse savist ja liivast tihe mass, millest vormitakse kindla suurusega plokid

(toortellised). Kuivatatud toortelliseid põletatakse spetsiaalsetes ahjudes temperatuuril 1160—1320° C. Põletamisel muutub mass poorseks ning paakub veidi, kusjuures savi muutub alumiiniumsilikaadiks koostisega $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Tellise punane värvus on tingitud raud(III)oksüüdi Fe_2O_3 lisandist. Ka savist valmistatavaid pottsepatooteid kuivatatakse enne nende põletamist. Saadud toodete seinad on poorsed ning lasevad vedelikke ja gaase läbi. Selle vältimiseks kaetakse pottsepatoodete pind glasuurikihiga.

Peenkeraamikatooteid — portselani ja fajanssi — valmistatakse kaoliini (valge savi), kvartsi ja päevakivi segust.

Portselani valmistamiseks kasutatakse kõrgekvaliteedilist kaoliini, mis on uhtmise teel puhastatud. Portselani põletatakse temperatuuril 1350—1400° C. Nimetatud temperatuurivahemikus sulab portselani koostisse kuuluv päevakivi ning moodustab temas lahustuva ränidioksüüdiga klaasitaolise massi. Sulami poorsus seejuures väheneb. Mida kõrgem on ahju temperatuur, seda paremini kulgeb sulamine ning seda rohkem saadakse klaasjat massi, millest sõltub portselani klaasitaolisus ja läbipaistvus.

Portselan- ja fajansstooteid glasuuritakse. Glasuurikiht annab toodete pinnale tiheduse, tugevuse, sileduse ning läike.

Glasuuriks nimetatakse keraamikatoodete pinda katvat õhukest, enam-vähem läbipaistvat klaasitaolist kihti, mis tekib kõrgel temperatuuril kergesti sulavatest silikaatidest. Läbipaistmatut klaasitaolist katet nimetatakse emailiks.

Glasuuride ja emailide koostis on väga mitmesugune ning sõltub nii tootele liigist kui ka kattelt nõutavatest omadustest. Glasuuride kvaliteet sõltub nendes sisalduvate happelise iseloomuga ainete (SiO_2, B_2O_3 jt.) vahekorrast aluselise iseloomuga ainetega (Na_2O, K_2O, CaO, BaO). Glasuuri saamiseks valmistatava segu koostisse kuuluvad peaaegu alati päevakivi, kvartsliiv ja kaoliin; samuti kasutatakse booraksit $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, seatinasilu PbO või mennikut Pb_3O_4, edasi veel baariumkarbonaati $BaCO_3$, tsinkoksüüdi ZnO, keedusoola NaCl, metallilist antimoni (emailides), krüoliiti $AlF_3 \cdot 3NaF$, sulapagu CaF_2 (emailides) jt. Näitena toome väga levinud glasuurisegu koostise: 40% seatinasilu, 13% booraksit, 37% kvartsliiva ja 10% savi. Pottsepatoodete glasuuri koostis: 16% booraksit, 30% Na_2CO_3, 7% KNO_3, 7% K_2CO_3 ja 40% kvartsliiva.

Kõige odavam on glasuurimine keedusoolaga. Glasuurikihi saamiseks heidetakse enne toodete põletamise lõppu ahju veidi keedusoola NaCl. Reageerides toote koostises oleva ränidioksüüdiga, tekitab keedusoola aur toote pinnal klaasitaolise kihi.

Glasuuri tooraineteks on ka värvained. Värvainetena kasutatakse (sulgudes on toodud saadava glasuuri värvus) tina(II)oksüüdi (valge), kroom(III)-oksüüdi (roheline), raud(III)oksüüdi (pruun- ja kirsipunane), mangaan(III)-oksüüdi (lilla), vask(I)oksüüdi (punane), nikkel(III)oksüüdi (pruun) jne.

Glasuur kantakse tootele kas enne või pärast põletamist. Viimasel juhul põletatakse tooteid teistkordselt. Seda menetlust kasutatakse peenkeraamika (portselani ja fajansi) puhul.

Glasuur (või email) kaitseb tooteid vee ja keemiliste reaktiivide (hapete, leeliste jt.) toime eest ning ühtlasi kaunistab neid.

Portselantooteid kasutatakse laialdaselt keemia- ja elektrotehnikatööstuses, keemialaboratooriumides (portselantiiglid, -kau-

sid, -uhmrid, -purgid jne.). Keemiatööstuses on portselantoodetel suur tähtsus nende vastupidavuse tõttu hapete, leeliste ja teiste keemiliste reaktiivide toimele ning nende suure mehaanilise tugevuse, termilise püsivuse ja tulekindluse tõttu. Elektrotehnikas kasutatakse portselani hea isolatsioonimaterjalina (portselanisolaatorid, auto- ja lennukimootorite „küünlad" jne.).

Erilistest saviliikidest valmistatakse happekindlaid materjale. Mehaanilise tugevuse ning happe- ja leelisekindluse tõstmiseks lisatakse toormassile karborundi SiC ja tsirkooniumdioksüüdi ZrO_2, ning kaetakse tooted savi- või soolaglasuuriga.

Lisaks olgu tähendatud, et keemiatööstuses kasutatakse tema happekindluse tõttu mõnikord ka graniiti (näiteks lämmastikhappe, broomi ja joodi tootmisel). Viimasel ajal on hakatud Gloveri tornide ehitamisel (XIV ptk., § 9) ning teiste keemiatööstuse aparaatide ja mahutite valmistamisel kasutama spetsiaalseid happekindlaid betoone.

§ 5. Tulekindlad materjalid. Silikaaditööstuse väga tähtsaks haruks on tulekindlate materjalide tööstus. Tulekindlalt materjalilt nõutakse esmajoones vastupidavust kõrgele temperatuurile, peale selle häid mehaanilisi omadusi ning vastupidavust mitmesuguste ainete (sulametalli, räbu, mitmesuguste gaaside jne.) keemilisele toimele.

Materjali tulekindluse astme määrab temperatuur, mille juures algab tema pehmenemine; see temperatuur sõltub peamiselt toote keemilisest koostisest. Eristatakse mitmeid tulekindlate materjalide rühmi (diinas, šamott jt.).

D i i n a s koosneb peaaegu täielikult ränidioksüüdist (sisaldab vähemalt 93% SiO_2). Diinase tooraineks on kvartsiit, mis on peamiselt kvartsist koosnev kivim (sisaldab 96—98% SiO_2).

Jahvatatud kvartsiidile lubjapiima lisamisel saadakse diinasemass, millest vormitakse tooted. Eelnevalt kuivatatud tooteid põletatakse (7—10 ööpäeva jooksul) temperatuuril 1500° C ning jahutatakse seejärel aeglaselt (4—6 ööpäeva jooksul).

Diinast kasutatakse tööstuslike ahjude, näiteks martäänahjude, elektri-terasesulatamisahjude, klaasisulatamisahjude jt. ehitamisel.

Diinase paremustest tuleb nimetada mehaanilist tugevust (ta säilitab oma kuju peaaegu kuni sulamismomendini), happekindlust ning väikest gaasiläbilaskvust.

Š a m o t t on eelnevalt põletatud ja seejärel peenestatud tulekindel savi. Šamotist valmistatakse tiigleid, retorte, muhvelahje, klaasisulatamispotte, tulekindlaid telliseid jm. Selleks otstarbeks segatakse šamotiterad põletamata saviga ning niisutatakse veega kuni plastilise massi saamiseni. Sellest massist valmistatud tooteid kuivatatakse hoolikalt ja põletatakse seejärel temperatuuril 1300—1425° C.

Sõltuvalt šamotimassi koostisest eristatakse n o r m a a l s e t šamotti (sisaldab vähemalt 30% $Al_2O_3 + TiO_2$), a l u s e l i s t šamotti (suurendatud alumiiniumoksüüdi-sisaldusega) ja h a p p e l i s t šamotti (massis olev šamott on osaliselt asendatud kvartsliivaga).

Šamott-toodete tulekindlusepiiri temperatuur on ligi 1700° C; suure alumiiniumoksüüdi-lisandiga šamotil ulatub see kuni 1900° C.

Nimetame siin ka mõningaid teisi suure tulekindlusega materjale, näiteks magnesiit- ja dolomiittooteid. Magnesiittooted, mis sisaldavad vähemalt 91% MgO, on tulekindlad temperatuurini 2000° C (puhas magneesiumoksüüd sulab temperatuuril ligikaudu 2800° C).

Dolomiittooteid valmistatakse mineraal dolomiidist, mille koostis avaldub valemiga $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Kaltsium- ja magneesiumkarbonaat muutuvad põletamisel kaltsiumoksüüdiks CaO ja magneesiumoksüüdiks MgO. Dolomiittooted on tulekindlad temperatuurideni üle 1880° C.

Tööstuses kasutatakse veel rida spetsiaalseid tulekindlaid materjale. Siia kuuluvad kromiittooted, süsinikku sisaldavad tooted ja tsirkooniumtooted, samuti ka mitmesugused karbiidid ja nitriidid.

Mõnede keemiliste elementide karbiidid ja nitriidid on eriti suure tulekindlusega. Boornitriid BN näiteks talub temperatuure üle 3000° C, titaannitriidist TiN ja titaankarbiidist TiC koosnev segu — 3222° C, 4 moolist talliumkarbiidist TlC ja 1 moolist tsirkooniumkarbiidist ZrC koosnev sulam — 3932° C; 4 moolist talliumkarbiidist TlC ja 1 moolist hafniumkarbiidist HfC koosnev sulam talub sulamata isegi temperatuuri 4215° C.

§ 6. Tsementitööstus. Tsement kuulub nn. s i d e a i n e t e hulka. Sideaineteks nimetatakse materjale, mis veega segatult lähevad tavalisel temperatuuril vedelast või tainataolisest olekust üle tahkesse, kivitaolisse olekusse.

Sideained jagunevad orgaanilisteks (vaigud, liimid jt.) ning mineraalseteks (tsement, lubi jt.). Mineraalsed sideained jagunevad omakorda õ h k s i d e a i n e t e k s ja h ü d r a u l i l i s t e k s s i d e a i n e t e k s.

Õhksideaineteks nimetatakse niisuguseid sideaineid, mis kivistuvad õhu käes seismisel. Siia kuuluvad lubi, ehituskips, kips, magnesiittsement jt.

Hüdraulilised sideained seevastu võivad kivistuda ning kestvalt säilitada oma tugevust nii õhus kui ka vees. Siia kuuluvad silikaattsement*, romaantsement jt.

Tsemendi valmistamise tooraineks on lubjakivi ja savi segu. Kasutatakse ka looduslikke mergleid (savi sisaldavaid lubjakive), kui nad koostiselt vastavad tsementitööstuse nõuetele. NSV Liidus leidub selliseid mergleid näiteks Novorossiiski rajoonis.

Merglit (või lubjakivi ja savi kunstlikku segu) põletatakse spetsiaalsetes ahjudes, mis kujutavad endast pikki pöörlevaid

* Silikaattsemendi vananenud nimetus on portlandtsement. *Tõlk.*

silindreid. Niisugustes ahjudes põletatav toorainete segu paakub temperatuuril 1400—1500° C, kusjuures tekivad keeruka koostisega silikaadid. Ahjust saadud paakunud ainet nimetatakse *tsemendiklinkriks*. Jahtunud klinkri jahvatamisel saadud rohekashalli värvusega tolmpeen pulber pakitakse paberkottidesse (harvemini puittünnidesse) ja turustatakse *silikaattsemendi*, tavaliselt aga lihtsalt „tsemendi" nime all.

Tsemendi põhimass koosneb keerukatest kaltsiumi-, magneesiumi-, alumiiniumi-, räni- ja rauaühenditest. Tavalise tsemendi koostisse kuuluvad peamiselt järgmised ühendid: trikaltsiumsilikaat ($3CaO \cdot SiO_2$), dikaltsiumsilikaat ($2CaO \cdot SiO_2$), trikaltsiumaluminaat ($3CaO \cdot Al_2O_3$) ja dikaltsiumferrit ($2CaO \cdot Fe_2O_3$), kusjuures kaks esimest ühendit moodustavad 70—80% tsemendi koostisest. Peale nimetatud ühendite leidub tsemendis väiksemates kogustes veel rida teisi lisandeid.

Silikaattsemendi ligikaudne koostis: 62—65% CaO, 21—23% SiO_2, 6—8% Al_2O_3, 2—3% MgO, 2—3% Fe_2O_3; ülejäänu — lisandid.

Silikaattsemendi kvaliteeti on võimalik teatud ulatuses määrata tema koostisse kuuluvate üksikute oksüüdide koguselise vahekorra abil. Tsemendi iseloomustamiseks arvutatakse nn. *hüdrauliline moodul* H, mis kujutab endast tsemendi koostisse kuuluvate ning protsentides avaldatud aluseliste ja happeliste oksüüdide suhet*:

$$H = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

Heade tsemendisortide hüdrauliline moodul on ligikaudu kaks.

Tsemendi ja vee segamisel saadav plastiline mass, nn. tsemenditainas, kaotab seismisel esmalt liikuvuse ja seejärel plastilisuse ning läheb pikkamööda üle tahkesse olekusse, kuid ei omanda veel ettenähtud mehaanilist tugevust; toimub, nagu öeldakse, tsemendi *tardumine*. Sellele järgneb massi kivistumise protsess, mille kestel tahke tsemenditainas muutub kivitaoliseks aineks — tsementkiviks, omandades ühtlasi suure mehaanilise tugevuse.

Käesoleval ajal puudub veel tsemendi tardumise ja kivistumise üldtunnustatud teooria. Võib arvata, et tsemenditaina tardumine on seotud teda moodustavate ühendite hüdrolüüsumisega (vee toimel lagunemisega) ning tekkinud ühendite hüdratiseerumisega (veega ühinemisega), mille tagajärjel moodustuvad uued ühendid — hüdroksüüdid (peamiselt kaltsiumhüdroksüüd) ja hüdrosilikaadid. Tekkinud kaltsiumhüdroksüüdi niiditaolised kristallid läbivad tsemenditaina massi ja kasvavad omavahel kokku, mille tulemusena tekib nn. tsementkivi. Väliskihtides olev kaltsiumhüdroksüüd reageerib aegamööda õhus sisalduva süsinikdioksüüdiga, andes kaltsiumkarbonaadi:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

* Amfoteersed oksüüdid Al_2O_3 ja Fe_2O_3 on loetud happeliste oksüüdide hulka.

Tsementi tarvitatakse ehitusasjanduses alati koos liiva ja teiste täiteainetega. Tsemendi, vee ja täiteainete (liiva, kruusa, killustiku jne.) segamisel saadakse nn. betoonisegu, mis tsemendi kivistumisel muutub tehislikuks ehitusmaterjaliks — betooniks.

Betooni tugevuse suurendamiseks paigutatakse temasse raudvarrastest, traadist jne. valmistatud armatuur. Niisugust armeeritud betooni nimetatakse raudbetooniks.

Raud seondub hästi betooniga, moodustades tugeva ja vastupidava massi, mis ei purune tavaliste temperatuurikõikumiste puhul (sest raua ja betooni ruumpaisumiskoefitsiendid on peaaegu võrdsed). Raudbetoonil on suur mehaaniline vastupidavus ning suur surve-, tõmbe- ja paindetugevus.

Silikaattsemendist tunduvalt väiksemates kogustes kasutatakse ka nn. romaantsementi, mida saadakse looduslike merglite põletamisel allpool nende paakumistemperatuuri (900—1000° C) ja sellele järgneval peenjahvatamisel.

§ 7. Klaasitööstus. Tavaline klaas on leelis- ja leelismuldmetallide silikaatide ning ränidioksüüdi SiO_2 sulam. Klaasi koostis on avaldatav järgmise üldvalemiga:

$$xR_2O \cdot yRO \cdot zSiO_2,$$

kus R_2O — leelismetalli oksüüd (Na_2O, K_2O, Li_2O jt.),
RO — leelismuldmetalli oksüüd (CaO, MgO, BaO) ja
SiO_2 — happeline oksüüd (ränidioksüüd).

Leelismetallide oksüüdid vähendavad klaasi viskoossust, sulamistemperatuuri ja kõvadust. Leelismuldmetallide oksüüdid suurendavad klaasi keemilist vastupidavust, kuna happelised oksüüdid (SiO_2, mõnikord ka Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5 jt.) annavad klaasile suure termilise, keemilise ja mehaanilise vastupidavuse.

Vastavalt sellele, missugust klaasiliiki soovitakse valmistada („keeta"), valitakse klaasi tekitavad ained. Nii saadakse tavalist valget klaasi sooda Na_2CO_3 ja kriidi $CaCO_3$ segu sulatamisel koos valge liivaga (ränidioksüüdiga SiO_2). Nimetatud ainete segu kuumutatakse spetsiaalsetes ahjudes, kus segu koostisse kuuluvad naatriumi ja kaltsiumi karbonaadid lagunevad temperatuuril 700° C ja rohkem naatriumi ja kaltsiumi oksüüdideks, eraldub süsinikdioksüüd ning tekivad naatriumi ja kaltsiumi silikaadid. Ühtlasi hakkab reaktsioonil tekkinud mass sulama, muutudes seejuures klaasiks.

Reaktsioonide võrrandid:

1. Naatriumsilikaadi tekkimine soodast (sooda — $Na_2CO_3 = Na_2O \cdot CO_2$, naatriumsilikaat — $Na_2SiO_3 = Na_2O \cdot SiO_2$):

$$Na_2O \cdot CO_2 + SiO_2 = Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2 \uparrow$$

ehk

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow .$$

2. Kaltsiumsilikaadi tekkimine kriidist (kriit — $CaCO_3 = CaO \cdot CO_2$, kaltsiumsilikaat — $CaSiO_3 = CaO \cdot SiO_2$):

$$CaO \cdot CO_2 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + CO_2 \uparrow$$

ehk

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow .$$

Seejärel tõstetakse klaasimassi temperatuur 1200—1260 kraadini, mille juures teda hoitakse, kuni gaasid on temast täielikult eraldunud. Seejuures valastub klaas.

Tekkinud naatriumsilikaadi Na_2SiO_3 ja kaltsiumsilikaadi $CaSiO_3$ sulam ränidioksüüdi SiO_2 liiaga ongi klaas. Tavalise klaasi koostis vastab ligikaudu valemile $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$*.

Sõltuvalt klaasi sordist võib see oksüüdide suhe aga tugevasti kõikuda. Tavalise aknaklaasi keskmine koostis on näiteks järgmine: SiO_2 — 74,9%, Na_2O — 16,7%, CaO — 7,6% ja $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — kokku 0,8%. Tavaline laboratooriumiklaas (näiteks klaasipuhumistööde jaoks kasutatavad torud) sisaldab seevastu SiO_2 — 68,4%, Na_2O — 9,4%, K_2O — 7,1%, CaO — 8,5%, Al_2O_3 — 3,9% ja B_2O_3 — 2,7%.

Sulanud klaasi jahtumisel ei täheldata sulamispunktidele vastavaid temperatuuri peatusi (mis on iseloomustavad kristalliseeruvate masside jahtumisel). Klaasimassi viskoossus suureneb pidevalt vedela oleku väikestelt suurustelt kuni jahtunud klaasi väga suurteni. Röntgenianalüüsi abil on kindlaks tehtud vedelike ja klaaside struktuuri sarnasus. Seepärast tuleb klaasi vaadelda kui allajahtunud vedelikku, mitte aga kui tahket ainet.

Väga pikaajalisel seismisel võivad klaasi koostisosad hakata välja kristalliseeruma, mille tagajärjel klaas muutub tuhmiks ja läbipaistmatuks. Klaastoodete näivalt põhjuseta isepurunemine, mida mõnikord täheldatakse nende säilitamisel, on samuti tingitud klaasi koostisosade kristalliseerumisest.

Tuntakse paljusid klaasiliike, mida valmistatakse mitmesugusteks otstarveteks. Kui sooda Na_2CO_3 asemel kasutada potast K_2CO_3, siis asendub klaasis naatriumsilikaat Na_2SiO_3 kaaliumsilikaadiga K_2SiO_3. Sel viisil saadakse parimaid aknaklaasi ning nõudeklaasi sorte. Kaaliumklaas on eriti puhas, ilusa läikega, hästi läbipaistev ja raskesti sulav. Klaasis oleva kaltsiumoksüüdi CaO asendamisel seatina(II)oksüüdiga PbO saadakse kristallklaas ning elektrihõõglampide klaas. Seatinaklaas murrab tugevasti valguskiiri ja on väga tugeva läikega. Eriti tugev on püreksi nime all tuntud klaasisort. Niisugusest klaasist valmistatud tooted on väga vastupidavad mitmesuguste keemiliste reaktiivide toimele, samuti ka järskudele temperatuurimuutustele (300° C piirides) ning on mehaaniliselt tugevamad kui tavalisest klaasist tooted. Pürekslaasi ligikaudne koostis on: 80% SiO_2, 11—14% B_2O_3, umbes 2% Al_2O_3, alla 1% CaO ja 5—6% $Na_2O + K_2O$. Niisugusest klaasist valmistatakse laboratooriuminõusid ja -riistu, samuti ka majapidamistarbeid (kastruleid, panne jt. kööginõusid). Mainime veel triplekslaasi, mida saadakse mitme klaasitahvli kokkuliimimisel läbipaistvat vahekihti andvate eriliimidega (tselluloidliimiga, atsetaattselluloosliimiga). Et triplekslaas ei anna purunemisel kilde, siis kasutatakse teda

* Tuleb meeles pidada, et klaas pole mitte keemiline ühend, vaid sulamisel üksteises lahustunud oksüüdide segu. *Tõlk.*

laialdaselt transpordis (autodel, lennukitel jm.). Triplekssklaas on ka hea kõlasummutaja.

On olemas spetsiaalsed termomeetriklaasid. Toodetakse ka ultravioletseid kiiri läbi laskvat klaasi, nn. uvioolklaasi (tavaline aknaklaas ei lase peaaegu üldse läbi päikesespektri ultravioletseid kiiri). Uvioolklaasi kasutamine on väga otstarbekohane haiglates, sanatooriumides ning üldse ravi- ja õppeasutustes. On olemas klaasisorte, mis lasevad läbi valguskiiri, kuid mitte soojuskiiri. Akende klaasimine niisuguste klaasidega on väga kasulik kuuma kliimaga kohtades. Tuntakse veel rida teisi spetsiaalseid klaase. Tuleb nimetada, et tänapäeval valmistatakse klaasist ka kiudusid ja riiet. Klaasriie on väga tugev, tulekindel ja ilusa läikega. Klaasist valmistatakse ka vilti, matte, vatti jm.

Tavaline pudeliklaas on värvitud roheliseks kahevalentse raua sooladega. Värvilisi klaase saadakse mitmesuguste hästi peenestatud lisandite viimisel sulanud klaasimassi. Nii näiteks värvib koobalt(II)oksüüd CoO klaasi siniseks, vask(I)oksüüd Cu_2O punaseks ja kroom(III)oksüüd Cr_2O_3 ereroheliseks. Väike kogus peenestatud metallilist hõbedat annab klaasile kollase värvuse, kuld aga ilusa erepunase värvuse (rubiinklaas) jne.

Läbipaistmatu klaasisulam, mida saadakse klaasi tavaliste koostisosade sulatamisel tina- või tsinkoksüüdiga (või ka mõnede teiste oksüüdidega), on e m a i l. Viimast kasutatakse nii emaileeritud nõude kui ka keemiatööstuse aparatuuri valmistamisel.

§ 8. Räni ühendid fluoriga. Ränitetrafluoriid SiF_4 tekib räni vahetul ühinemisel fluoriga, samuti ka fluorvesinikhappe toimel ränidioksüüdisse:

$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

Ränitetrafluoriid on gaas, mis madalal temperatuuril annab veega ühinedes fluorränihappe H_2SiF_6:

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$$

(tekkinud ränihape on väikese lahustuvusega ning seetõttu filtreerimise teel eraldatav).

Fluorränihape on tugev hape. Ta annab rea soolasid, mida nimetatakse f l u o r s i l i k a a t i d e k s. Nendest nimetame naatriumfluorsilikaati Na_2SiF_6, mis on vees raskesti lahustuv peenike valge pulber. Teda kasutatakse mitmesuguste emailide valmistamiseks ning põllumajanduses kahjurite tõrjevahendina. Naatriumfluorsilikaati saadakse suurtes kogustes superfosfaadi ja teiste fosforväetiste tootmisel tekkivate jäätmete ärakasutamisel (nende väetiste tootmiseks kasutatavad apatiidid sisaldavad kaltsiumfluoriidi CaF_2).

§ 9. Ülevaade süsiniku alarühma keemilistest elementidest. Põhilised andmed süsiniku alarühma keemiliste elementide aatomite ehituse kohta on toodud järgnevas tabelis:

Element	Aatom-kaal	Järje-korra-number	Aatomi-tuuma laeng	Elektro-nide üldarv aatomis	Elektronide asetus kihtide järgi					
					K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
C	12,01	6	+6	6	2	4				
Si	28,06	14	+14	14	2	8	4			
Ge	72,60	32	+32	32	2	8	18	4		
Sn	118,70	50	+50	50	2	8	18	18	4	
Pb	207,21	82	+82	82	2	8	18	32	18	4

Tabelist nähtub, et süsiniku alarühma elementide aatomite välises elektronkihis on neli elektroni. Vastavalt sellele on nende kõrgeim positiivne valents +4 ning negatiivne valents —4. Peale selle annavad need elemendid ka ühendeid, milledes nad on positiivselt kahevalentsed.

Küllalt suurt arvu elektrone sisaldav väline elektronkiht iseloomustab süsiniku alarühma elemente kui metalloide. Metalloidne iseloom aga avaldub selgelt ainult selle rühma kahe esimese liikme — süsiniku ja räni — juures. Aatomi massi ja raadiuse suurenemisel koos vahepealsete elektronkihtide arvu suurenemisega tugevnevad reeglipäraselt ka elemendi metallilised omadused, kuna tema metalloidsed omadused nõrgenevad. See seaduspärasus, mida märkisime juba varem käsitletud rühmade puhul, esineb ka süsiniku alarühma elementide puhul. Germaanium (Ge) on amfoteerne element, tinal ja seatinal aga on ülekaalus metallilised omadused (süsiniku alarühma metallilisi elemente käsitleme vastavas peatükis koos teiste metallidega).

§ 10. Boor ja tema ühendid. Boor on Mendelejevi tabeli kolmanda rühma element. Tema aatomi struktuur on järgmine: +5|2) 3). Boor on ühendites positiivselt kolmevalentne.

Boor on looduses suhteliselt vähe levinud. NSV Liidus leidub rikkalikke booriühendi d a t o l i i d i lademeid. Datoliit on mineraal, mille koostis avaldub valemiga $Ca_2H_2B_2Si_2O_{10}$ ehk oksüüdide ühendi kujul $2CaO \cdot H_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Datoliidist on aga raske boori saada. Käesoleval ajal tuntakse ka teiste boori sisaldavate mineraalide leiukohti. Niisugusteks mineraalideks, milledest booriühendid on kergemini kättesaadavad, on a š a r i i t $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, k o l e m a n i i t $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$, h ü d r o b o r a t s i i t $CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$ jt.

Vesinikuga annab boor rea ühendeid (boorvesinikke ehk boraane), milledest lihtsaim on gaasiline B_2O_6. Valemile BH_3 vastavat boraani ei tunta. Hapnikuga moodustab boor b o o r h a p p e a n h ü d r i i d i B_2O_3, millele vastab b o o r h a p e H_3BO_3. Boorhape esineb kas läikivate helvestena või värvuseta peente kristallidena. Boorhape lahustub kergesti vees (eriti kuumas vees). Ta on väga nõrk ja keemiliselt väheaktiivne hape.

Soojendamisel eraldab boorhape (täpsemalt ortoboorhape) H_3BO_3 vee molekuli ja muutub metaboorhappeks HBO_2, mis edasisel soojendamisel muutub tetraboorhappeks $H_2B_4O_7$ ning lõpuks boorhappe anhüdriidiks B_2O_3. Vees lahustumisel muutuvad kõik need ühendid jälle boorhappeks.

Boorhapet kasutatakse arstiteaduses (antiseptikumina) ning konservide, mõnede värvainete, emailide jne. valmistamisel.

Leeliste toimel boorhappesse tekivad mitte ortoboorhappe H_3BO_3, vaid tetraboorhappe $H_2B_4O_7$ soolad:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O.$$

Boorhappe soolad hüdrolüüsuvad.

Tetraboorhappe sool koostisega $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ on b o o r a k s (naatriumtetraboraat). Booraks moodustab suuri värvuseta kristalle, mis õhu käes kergesti porsuvad.

Booraksit kasutatakse portselan- ja fajansstoodete glasuurimiseks vajatava kergesti sulava glasuuri ning eriti raudnõude katmiseks tarvitatava emaili valmistamiseks. Peale selle kasutatakse booriühendeid optilise klaasi ja teiste spetsiaalsete klaasisortide valmistamisel, naha- ja tekstiilitööstuses, metallide jootmisel ja keevitamisel ning viimasel ajal ka põllumajanduses nn. „mikroväetistena"*.

Nagu juba tähendatud, on boor metalloid. Tema metalloidsed omadused on tingitud boori-iooni B^{+++} väikesest raadiusest ning suhteliselt suurest tuumalaengust. Booril on aga ka omadusi, mis lähendavad teda metallidele. Nii annab boor nõrga boorhappe, kuid ühtlasi moodustab ka soolataolisi aineid, milledes ta etendab metalli osa: tuntakse näiteks boorvesiniksulfaati $B(HSO_4)_3$, boorfosfaati BPO_4 jt. Boorile samas rühmas järgnev element alumiinium on juba amfoteerne metall.

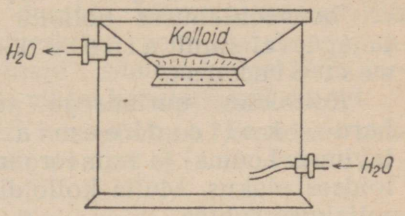
---

* Mikroväetiste hulka loetakse boori, vaske, mangaani ja teisi keemilisi elemente sisaldavad väetised, mida taimed vajavad suhteliselt väikestes kogustes.

XIX peatükk

KOLLOIDID

§ 1. Kolloidide üldmõiste. Möödunud sajandi kuuekümnendatel aastatel avastati lahuste uurimisel, et liimi, želatiini, munavalge ja teiste taoliste ainete lahustel on keedusoola, suhkru jt. ainete lahustega võrreldes rida erinevaid omadusi. Katsetel selgus, et liim, želatiin ja teised niisugused ained ei suuda lahustunud olekus läbida loomakilet (näiteks härjapõit) või pärgamentpaberit. Korraldatud katsetel kasutati väga lihtsat seadet, mida nimetatakse dialüsaatoriks (joon. 92).



Joon. 92. Dialüsaator.

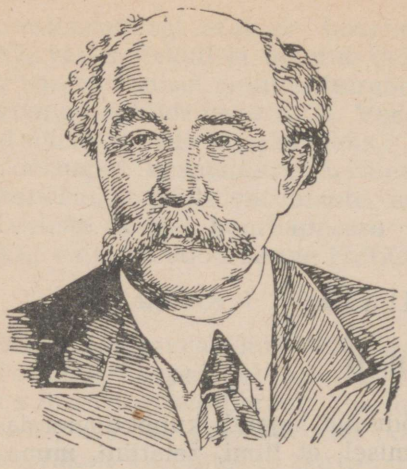
Dialüsaator on madal, lai klaasnõu, mille põhjaks on pärgamentpaber või härjapõis. Klaasnõu täidetakse uuritava vedelikuga ning asetatakse veega täidetud suuremasse anumasse.

Kui dialüsaatorisse on valatud näiteks liimi vesilahust, siis pole võimalik tõestada liimi olemasolu välises anumas isegi küllalt pika aja möödumisel. Samal ajal aga vees lahustunud keedusoola, suhkru ja muude selliste ainete osakesed läbivad dialüsaatori kilet.

Edasi, kui asetada tükk suhkrut vette ja jätta ta sinna, siis suhkur lahustub ning difundeerudes jaotub ühtlaselt kogu vedelikus isegi sel juhul, kui lahust üldse ei segata. Kui aga valada vett näiteks liimitükile, siis ilmneb, et liim imab vett ja tursub, kuid ei lahustu. On olemas ka aineid, mis tursuvad ja lahustuvad samaaegselt (näiteks kummiaraabik).

Seoses sellega, et liimitaolised ained on tahkes olekus amorfse ehitusega, s. t. et neil puudub kristalliline struktuur, nimetati nad kristallilistest ainetest eristamise otstarbel kolloidideks*. Kolloidid on näiteks liim (tisleriliim, kalaliim), želatiin ning igasugused teised valgud, dekstriin jne. Kristalloidideks

* *Kolla* tähendab kreeka keeles „liim".



A. V. Dumanski.

seevastu nimetati ained, mis lahustunud olekus läbivad dialüsaatori kilet ning tahkes olekus enamikul juhtudel moodustavad kristalle.

Varem arvati, et nimetatud tunnuse järgi võib kõiki aineid jaotada kahte klassi: kolloididdeks ja kristalloididdeks. Vene teadlased tõestasid aga, et paljudel ainetel võib olenevalt tingimustest olla nii kolloidi kui ka kristalloidi omadusi. Nii näiteks tuleb seep tema vesilahuste omaduste tõttu lugeda kolloidide hulka. Piirituses lahustatud seebil aga puuduvad kolloide iseloomustavad omadused. Isegi niisugusel tüüpilisel kristalloidil nagu keedusool on bensoolilahuses kolloidi omadused. Seepärast kõneldakse tänapäeval ainult ainete kolloidsest ja kristalloidsest olekust.*

Kolloidide uurimisega tegeleb tänapäeval tähtis keemia haru — kolloidkeemia. Kolloidne olek on looduses väga levinud. Looma- ja taimeorganismi tähtsamad koostisosad on kolloidses olekus. Mulla kolloididel on esmajärguline tähtsus tema viljakuse suhtes.

Kolloididel on suur tähtsus ka reas tööstustes (kautšuki-, liimi-, naha-, kino-, foto- ja teistes tööstustes). Tähtsat osa etendavad kolloidid toiduainetetööstuses (suhkru-, õlle-, leiva-, konservi-, tärklise-, siirupi-, kondiitri-, rasva- jne. tööstuses).

Väljapaistvat osa on kolloidkeemia tekkimises ja arenemises etendanud vene teadlaste tööd. I. I. Borštšov määratles juba aastal 1860 õigesti kolloidsete osakeste loomuse. Täiesti õigesti ütles ta esimesena, et kolloidlahuste tekkimisel ei esine „tõelist" lahustumist. Samuti kõneles ta esimesena kolloidsete osakeste kristallilisest struktuurist, mis hiljem leidis täielikku kinnitust. Kolloidide alal töötas samal ajal ka teine väljapaistev vene teadlane N. N. Beketov. D. I. Mendelejev ütles, et „kolloidkeemia küsimusi tuleb teaduses lugeda juhtivateks küsimusteks, milledel võib olla suur tähtsus kogu füüsika ja keemia suhtes". D. I. Mendelejevi seisukoht on tänapäeval täiesti õigeks osutunud. Maailma teaduse esirinnas sammuva vene kolloidkeemia rajajate hulka kuuluvad ka A. V. Dumanski, N. P. Peskov jt.

* Tuntakse aineid, mis annavad ainult kolloidlahuseid; see omadus on tingitud nende ainete struktuuri iseärasustest. Niisuguste ainete hulka kuuluvad näiteks nn. kõrgemolekulaarsed ühendid, nagu tärklis, valgud, kautšuk jt.

§ 2. **Kolloid-dispersete süsteemide saamine.** Kolloidlahuseid võib saada mitmel viisil.

1. Kõrgemolekulaarsete ainete lahustamine. Paljud ained koosnevad väga suurtest molekulidest. Punastes vereliblede sisalduva hemoglobiini molekuli ligikaudne koostis näiteks on järgmine: $C_{758}H_{1203}N_{195}O_{218}FeS_3$, millele vastav molekulkaal on 16 669. Kautšuk, tärklis ja valgud (liim, želatiin, munavalge jt.) moodustavad samuti suure molekulkaaluga osakesi. Niisuguseid aineid nimetatakse kõrgemolekulaarseteks aineteks. Kõrgemolekulaarsete ainete lahustel on kolloidsed omadused juba nende molekulide suuruse tõttu.

2. Ainete mehaaniline peenestamine. Paljusid vees lahustumatuid aineid saab kauaaegse hõõrumisega muuta nii peeneks, et nad muutuvad võimeliseks moodustama kolloidlahuseid. Niisuguste ainete hulka kuulub tärklis. Käesoleval ajal kasutatakse spetsiaalseid veskeid, mis peenestavad ainet kolloidse dispersiooniastmeni (kolloidveskid). Kolloidveskitel on suur praktiline tähtsus. Neid kasutatakse näiteks hästi katvate mineraalvärvide saamiseks. Kolloidveskis peenestatud grafiiti kasutatakse määrdeainena. Kolloidveskites peenestatakse kummile ja paberile lisatavaid „täiteaineid", samuti ka paljusid farmatseutikas, toiduainetetööstuses ja mujal kasutatavaid aineid.

Kolloidlahuse saamise meetodit, mis põhineb jämedate osakeste peenestamisel, nimetatakse dispersioonimeetodiks.

3. Lahusti asendamine. Seep koosneb peamiselt steariinhappe naatriumisoolast ehk naatriumstearaadist $C_{17}H_{35}COONa$. Piirituses lahustamisel laguneb seep osakesteks kaaluga 306 h. ü., mis vastab naatriumstearaadi molekulkaalule. Kui aga valada mõned tilgad seebi piirituslahust destilleeritud vette (lahusti vahetamine), siis tekib kolloidlahus. Vesilahuses olevate seebiosakeste kaalu määramisel saadakse arvud 7000 kuni 15 000 h. ü. piirides. Järelikult piirituse kui lahusti asendamisel veega ühinevad seebi molekulid suuremateks osakesteks. Seebiosakesed, mis moodustavad kolloidse vesilahuse, koosnevad 20—50 naatriumstearaadi molekulist.

Pisiosakeste liitumisel põhinevaid kolloidlahuste saamise meetodeid nimetatakse kondensatsioonimeetoditeks. Nende hulka kuulub ka väävli, kampoli (tema piirituslahuse valamisel vette) ja teiste ainete kolloidlahuste saamine.

4. Keemilised meetodid. Kondensatsioonimeetodite hulka kuuluvad ka kolloidlahuste saamise keemilised meetodid, mis põhinevad sellel, et paljude keemiliste reaktsioonide puhul tekkivad ained eralduvad kolloidses dispersiooniastmes olevate osakestena. Selle tagajärjel saadakse üks reaktsiooni produktidest kolloidlahusena. Kui näiteks keevale destilleeritud veele tilkhaaval lisada raud(III)kloriidi-lahust, siis saadakse selle soola hüdro-

lüüsi ning tekkinud aluse osakeste liitumise tagajärjel raud(III)-hüdroksüüdi kolloidlahus:

$$FeCl_3 + 3HOH = \boxed{Fe(OH)_3} + 3HCl.$$

Ained, mis saadakse kolloidses dispersiooniastmes ning mis annavad kolloidlahuse, piiratakse valemi kirjutamisel leppeliselt raamiga.

Toome veel mõned näited kolloidlahuste saamise kohta keemiliste meetodite abil.

a) Väävli kolloidlahuse saamine väävelvesiniku vesilahuse aeglasel oksüdeerimisel õhuhapnikuga:

$$2H_2S + O_2 = \boxed{2S} + 2H_2O.$$

b) Väävli kolloidlahuse saamine väävelhappe toimel naatriumtiosulfaadisse $Na_2S_2O_3$:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + \boxed{S} + H_2O + SO_2.$$

c) Diarseentrisulfiidi As_2S_3 kolloidlahuse saamine väävelvesiniku toimel arseenishappesse H_3AsO_3:

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = \boxed{As_2S_3} + 6H_2O.$$

5. Metallide elektriline pihustamine. Elektrikaarleegi tekitamisel vee all moodustuvad nende metallide kolloidlahused, milledest koosnevad elektroodid. Sel viisil saadakse hõbeda, kulla, plaatina ja teiste metallide kolloidlahuseid.

Käsitletud juhtudel saadakse voolavad (vedelad) kolloidsüsteemid, mis meenutavad tavalisi lahuseid. Niisuguseid kolloidsüsteeme nimetatakse sooli deks. Kui dispersiooni keskkonnaks („lahustiks") on vesi, siis nimetatakse kolloidlahuseid hüdrosooli deks, kui piiritus, siis alkosooli deks, kui õhk, siis aerosooli deks jne. Mõnikord on tekkinud kolloidsüsteemid sülditaolised (näiteks tärklisekliister, hapupiim, sült jt.). Niisuguseid kolloidsüsteeme nimetatakse geeli deks. Naatriumsilikaadi (Na_2SiO_3) reageerimisel soolhappega

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = \boxed{H_2SiO_3} + 2NaCl$$

näiteks võib ränihape sõltuvalt reageerivate ainete kontsentratsioonist tekkida kas sooli või geeli kujul.

§ 3. Disperssed süsteemid. Nagu tähendatud, ei läbi vees lahustunud liimi ja valgu osakesed dialüsaatori poolläbilaskvat kilet, vees lahustunud suhkru osakesed aga läbivad teda. Selle nähtuse põhjus on seletatav nende osakeste suurusega.

Kui mingi peenestatud aine osakesed jaotuvad enam-vähem ühtlaselt mõne teise aine keskkonnas, siis tekib nn. dispersne

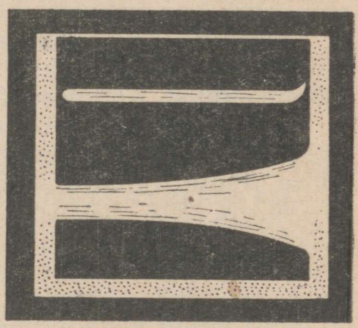
süsteem. Peenestatud ained (nagu ka lahustunud ained) nimetatakse seejuures dispersseks faasiks ning keskkonda, milles see faas on jaotunud (s. t. „lahustit"), dispersiooni keskkonnaks.

Dispersiooniastme, s. t. osakeste suuruse järgi eristatakse väga mitmesuguseid dispersseid süsteeme osakeste küllalt suurest läbimõõdust kuni läbimõõduni, mis avaldub miljondikes millimeetrites. Kui näiteks võtta veidi mulda, loksutada seda kõrges silindris veega ja lasta seista, siis jämedad osakesed setivad väga kiiresti, seejärel hakkavad settima ikka peenemad ja peenemad osakesed ning lõpuks jäävad vedelikku veel suhteliselt kauaks ajaks hõljuma osakesed, mis setivad äärmiselt aeglaselt. Häguseid vedelikke, mis sisaldavad hõljuvaid tahkeid pisiosakesi, nimetatakse suspensioonideks. Kui dispersseks faasiks on vedelik, näiteks õli või petrooleum, siis on tegemist emulsiooniga. Näitena võib tuua riitsinusõli emulsiooni vees.

Emulsioonid, mis on valmistatud õli lihtsal segamisel veega, kihistuvad tavaliselt väga kiiresti, kuid neid on võimalik muuta tunduvalt püsivamaks, lisades veele eelnevalt mõningaid aineid, mida nimetatakse emulgaatoriteks. Emulgaatoritena (s. t. emulsiooni püsivust suurendavate ainetena) kasutatakse seepi, lubjavett, liimi jm. Lubja või seebi emulsiooni petrooleumis kasutatakse põllumajanduses kahjurite tõrjevahendina. Riitsinusõli emulsiooni vees tarvitatakse arstimina jne.*

Piim on põhiliselt rasva emulsioon vees.

Suspensioone ja emulsioone moodustavate osakeste mõõtmisel selgus, et nende läbimõõt kõigub 10 μ ja 0,1 μ (= 100 mμ) piirides**. Kui vees jaotunud osakeste suurus on alla 100 mμ, siis nad ei seti. Niisugused osakesed alluvad Browni liikumisele (vt. joon. 6) ning filterpaberi poorid ei pea neid kinni, kuid nad ei pääse läbi pärgamentpaberi või härjapõie kile pooridest. Niisuguseid lahuseid nimetatakse kolloidlahusteks. Välimuselt võivad nad olla läbipaistvad. Suunates niisugustesse lahustesse tugeva valguskiirte vihu, täheldatakse vedelikus heledat koonust (Tyndall'i efekt, joon. 93). Selle nähtuse olemus seisab selles, et vedelikus



Joon. 93. Tyndall'i efekt.

* Tuleb tähendada, et tarvitades riitsinusõli emulsioonina, ei tunta temale omast ebameeldivat maitset. See on huvitavaks näiteks selle kohta, et aine omadused sõltuvad mitte üksnes tema keemilisest koostisest, vaid ka olekust.

** Tuletame meelde, et väga väikeste suuruste avaldamiseks kasutatakse järgmisi ühikuid: 1 μ (mikron) = 0,001 mm; 1 mμ (millimikron) = 0,001 μ = = 10^{-6} mm (miljondik millimeetrit) ja 1 ongström (Å) = 10^{-8} cm.

olevad osakesed hajutavad valgust. Sellist nähtust täheldatakse ka siis, kui ere päikesekiir tungib tuppa. Küljelt vaadates on õhus lendlevad tolmukübemed hästi nähtavad, kuna väljaspool kiirt on nad nähtamatud.

Kolloidlahuste dispersse faasi osakeste suuruse määramine näitab, et nende läbimõõt on 0,1 μ ja 1 mμ vahel. Veel suuremal peenestamisel saadakse nn. *tõelised lahused*, milledes lahustunud aine sisaldub üksikute molekulide või ioonidena. Seega asetsevad kolloidlahuste osakesed suuruselt ühelt poolt suspensioonide ja emulsioonide ning teiselt poolt tõeliste (molekulaarsete) lahuste osakeste vahel.

Rida ainete omadusi ilmneb kõige intensiivsemalt osakeste suuruste puhul, mis vastavad kolloidosakeste suurusele. Kui näiteks pulbriks peenestatud ainet loksutada veega, siis saadakse hägune vedelik. Kui teatavat ainekogust üha rohkem peenestada ning määrata saadavate pulbrite hägusust veega loksutamisel, siis selgub, et algul hägusus kasvab peenestusastme suurenemisega; kolloididele vastava osakeste suuruse puhul saavutab hägusus maksimumi, edasisel peenestamisel aga hakkab kahanema. Analoogiline on lugu ka värvusega. Nii näiteks suspensioon, mis sisaldab kullaosakesi läbimõõduga ligikaudu 10 000 Å, on peaaegu värvuseta. Kullaosakeste suuruse vähenemisel muutub kolloidlahus siniseks, seejärel lillaks ning lõpuks, kui osakeste läbimõõt on alla 300 Å, värvub lahus erepunaseks (rubiinpunaseks). Edasisel peenestamisel, kui tekib kulla tõeline lahus (mingi kullasoola kujul), kaob värvus peaaegu täiesti. Suurima intensiivsusega värvus on üldse iseloomulik kolloididele. Hõbeda kolloidlahusel näiteks on selgelt avalduv pruun värvus isegi tema lahjendamisel 1 : 5 000 000.

Üksikut kolloidosakest nimetatakse *mitselliks*. Vene teadlane A. P. Sabanejev määras (aastal 1877) esimesena kolloidosakeste suhtelist kaalu. Selleks kasutas ta krüoskoopiameetodit (vt. X ptk., § 9), tarvitades spetsiaalselt valmistatud ülitundlikke termomeetreid. Nii näiteks määras ta nimetatud meetodi abil esimesena valkude molekulkaale.

Mitsellid sisaldavad mitusada üksikut molekuli. Kolloidse raud(III)hüdroksüüdi $Fe(OH)_3$ iga osake näiteks koosneb 400—500 molekulist. Kolloidse kulla osake sisaldab ligi miljon aatomit.

Kolloidosakesed ületavad suuruse poolest tunduvalt tavalisi molekule. Nii näiteks on vee molekuli läbimõõt 2,7 Å, kuna kolloidse raud(III)hüdroksüüdi osakese keskmine läbimõõt on 20—40 mμ (200—400 Å) ning paksus 4 mμ. Raud(III)hüdroksüüdi kolloidosake on lestakujuline. Lestjad on ka $Al(OH)_3$ ja $Cr(OH)_3$ kolloidosakesed. Mitsellide niisugune kuju soodustab nimetatud ainete soolide tarretumist (vt. § 9). Võib öelda, et kolloidosakesed on üldse kujult väga mitmesugused.

Niisuguste ainete kõrval, nagu raud(III)hüdroksüüd, kuld jt., millede kolloidosakesed on molekulide ja aatomite agregaadid (kompleksid), on olemas ka aineid, millede molekulid on nii suured, et nad juba iseenesest ei suuda läbida poolläbilaskvat kilet. Niisuguseid aineid nimetatakse tava kohaselt kolloidideks isegi sel juhul, kui nad esinevad kuivas (tahkes) olekus. Selliste ainete hulka kuuluvad valgud, tärklis, tselluloos, kautšuk jt.

Seega ei ole kolloidlahuste üldtunnuseks mitte niivõrd molekulide ja aatomite arv kolloidosakeses kui dispergeerunud („lahustunud") aine osakeste suurus.

Me näeme, et iga kolloidne süsteem koosneb kolloidses dispersiooniastmes olevast ainest (esimene komponent) ja dispersiooni keskkonnast (teine komponent). Püsiva kolloidse süsteemi saamiseks on aga tarvis veel ühe koostisosa, nn. stabilisaatori olemasolu (kolmas komponent). See asjaolu on tõestatud nõukogude teadlaste S. M. Lipatovi, N. P. Peskovi, P. A. Rebinderi jt. töödega. Stabilisaatoriteks võivad olla nii elektrolüütide ioonid kui ka elektriliselt neutraalsed molekulid.

Stabilisaatorite osa kolloidsetes süsteemides on seotud nendes süsteemides esineva adsorptsiooninähtusega, millele on pühendatud järgmine paragrahv.

§ 4. Adsorptsioon. XVII peatüki 4. paragrahvis on tähendatud, et aine adsorbeerimisvõime avaldub seda tugevamini, mida suurem on antud aine üldpindala. Kolloidlahuse (dispersse faasi) osakestel on väga suur üldpindala, mis on tingitud sellest, et need osakesed on väga väikesed.

Ettekujutuse üldpindala suurenemisest aine dispersiooniastme suurenemisel annab juuresolev tabel, milles on ära toodud ühekuupsentimeetrise algruumalaga keha järkjärgulisel peenestamisel saadud osakeste summaarsed pindalad.

Kuubi serva pikkus		Üksikute kuupide üldarv	Kõikide kuupide summaarne pindala
1 cm		1	6 cm^2
1 mm = 10^{-1} cm		10^3	60 „
0,1 mm = 10^{-2} cm		10^6	600 „
0,01 mm = 10^{-3} cm		10^9	6000 „
1 μ = 10^{-4} cm		10^{12}	6 m^2
0,1 μ = 10^{-5} cm	kolloidne	10^{15}	60 „
0,01 μ = 10^{-6} cm	kolloidne	10^{18}	600 „
1 mμ = 10^{-7} cm	dispersus	10^{21}	6000 „

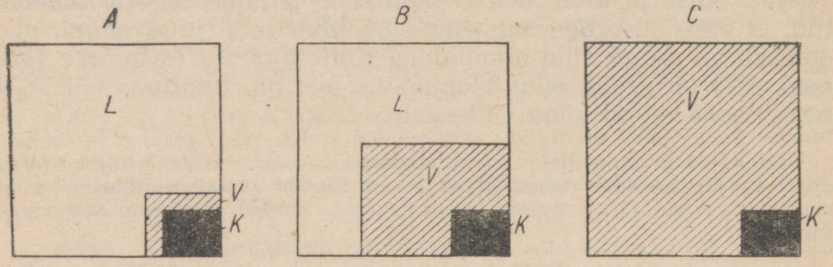
Nagu eespool öeldud, on kolloidosakeste suurus 0,1 μ ja 1 mμ piirides. Järelikult on nende osakeste summaarne pindala kolloidlahustes väga suur. Sellest ongi tingitud dispersse faasi suur adsorbeerimisvõime kolloidsüsteemides. Kolloidid adsorbeerivad lahustes kergesti värvaineid, elektrolüütide ioone jne. Kolloidses olekus olevate ainete adsorbeerimisvõime näiteks on joodi adsorbeerimine tärklisekliistri poolt, kusjuures tekib sinine, keeruka koostisega aine, mis soojendamisel laguneb (vt. XII ptk., § 7).

Adsorbendi dispersiooniastme mõju adsorptsiooni ulatusele võib jälgida järgmise katse puhul (V. I. Nazarovi järgi).

Võtta küllalt puhas savi ning jaotada see järkjärgulise uhtmise teel 3—5 fraktsiooniks, nii et igaüks nendest sisaldaks enam-vähem ühesuguse suurusega osakesi. Võtta fraktsioonidele vastav arv korgitavaid klaassilindreid mahutavusega 100 ml. Puistata igasse silindrisse eraldi 5 g vastavast savi-

fraktsioonist ning lisada teatav kogus metüülsinise-lahust (0,3 g ühe liitri kohta). Sulgeda silindrid korkidega ning hästi loksutada. Savi settimisel nähtub, et sedamööda, kuidas, väheneb adsorbendi osakeste suurus, kasvab adsorptsiooniaste.

§ 5. Hüdrofoobsed ja hüdrofiilsed kolloidid. Mõned kolloiddispersses olekus olevad ained seovad suhteliselt väikesi veekoguseid (joon. 94, *A*). See vesi moodustab kolloidosakeste ümber nn. vesikesta (vrd. ioonide hüdratiseerumist — joon. 53, XI ptk., § 6). Niisugusel veel on rida erinevusi: temas ei lahustu isegi sellised kergesti lahustuvad ained nagu suhkur, tal on tavalisest suurem tihedus (kuni 2,5 g/ml), ta külmub raskemini kui tavaline (vaba) vesi jne. Soole, milledes kolloid-dispersne faas seob vähe vett, nimetatakse h ü d r o f o o b s e t e k s. Hüdrofoobsete kolloidsüsteemide hulka kuuluvad diarseentrisulfiidi As_2S_3, kulla, väävli ja teiste sarnaste ainete soolid.



Joon. 94. Kolloidi ja tema poolt seotava vee ruumalade suhe (skeem): *A* — hüdrofoobse kolloidi sool; *B* — hüdrofiilse kolloidi sool; *C* — sama pärast tarretumist; *L* — vaba lahusti ruumala; *V* — vesikesta (seotud vee) ruumala; *K* — kuiva kolloidi ruumala.

Seevastu želatiini, munavalge, dekstriini ja teiste niisuguste ainete soolid sisaldavad suuremaid seotud vee koguseid (joon. 94, *B*). Seejuures ei seostu vesi üksnes hüdratatsiooni teel (nagu ioonide puhul), vaid ka teisel viisil, mida käsitleme edaspidi. Soole, milledes kolloid-dispersne faas seob suhteliselt palju vett, nimetatakse h ü d r o f i i l s e t e k s.

§ 6. Hüdrofoobsete kolloidide soolid. Hüdrofoobsete kolloidide soolid sisaldavad peale kolloidaine ja vedeliku veel kolmandat koostisosa, milleks on peamiselt mitmesugused elektrolüüdid (kolmas komponent). As_2S_3 soolides näiteks sisaldub alati lahustunud väävelvesinikku H_2S, raud(III)hüdroksüüdi soolides esineb lahustunud raudoksükloriidi FeOCl jne.

Varem ei osutatud kolloidlahustes esinevale kolmandale komponendile tähelepanu, arvates, et seda komponenti moodustavad ained (eriti elektrolüüdid) on lihtsalt kolloidlahust püretavaks lisandiks. Katsel vabaneda „püretajast" sadestus aga kolloidaine

ning sool lagunes. Seega selgus, et kolmas komponent etendab kolloidlahusele püsivust andva ainena väga tähtsat osa. Niisuguseid aineid hakati nimetama stabilisaatoriteks. Nende hulka kuuluvad, nagu juba tähendatud, mitmesugused elektrolüüdid.

Hüdrofiilsetes kolloidsüsteemides võivad stabilisaatoriteks olla ka väikese molekulkaaluga elektriliselt neutraalsed molekulid.

Hüdrofoobsetes süsteemides seisab stabilisaatori toime põhiliselt järgmises.

Diarseentrisulfiidi As_2S_3, väävli, kulla ja teiste niisuguste ainete kolloidosakesed (mitsellid) kujutavad endast tihedat (kompaktset) tuuma, mis on vees lahustumatu* ning millel on kristalliline struktuur. See tuum tõmbab oma pinnale (adsorbeerib) lahuses olevaid positiivse või negatiivse laenguga ioone. Nii näiteks adsorbeerib diarseentrisulfiidi kolloidosakese tuum HS'-anioone, mis tekivad lahuses oleva väävelvesiniku dissotsieerumisel ($H_2S \rightleftarrows HS' + H^{\cdot}$). Seejuures omandavad kõik kolloidosakeste tuumad negatiivse laengu. Raud(III)hüdroksüüdi kolloidosakeste tuumad adsorbeerivad vedelast keskkonnast $FeO^{\cdot}$-katioone, mis tekivad võrrandi $FeOCl \rightleftarrows FeO^{\cdot} + Cl'$ kohaselt, ning omandavad seejuures positiivse laengu.

Kolloidosakese tuum, mis adsorbeerib ioone, muutub seejuures ise nagu suureks iooniks (kolloid-iooniks). Ühenimeliselt laetud kolloid-ioonid tõukavad üksteist eemale. Nimetatud asjaolust ongi põhiliselt tingitud kolloidsüsteemi püsivus (stabiilsus).

§ 7. Hüdrofiilsete kolloidide soolid. Niisuguste ainete, nagu munavalge, želatiini, tisleriliimi jt. kolloidlahustel on rida iseärasusi. Hüdrofiilsetest kolloididest on võimalik valmistada tunduvalt suurema kontsentratsiooniga soole kui hüdrofoobsetest kolloididest. Esimeste soolid on viskoossemad kui viimaste omad. Sooli sisemuses tekib hüdrofiilse aine pikkadest, väljavenitatud kolloidosakestest koosnev nähtamatu karkass, mis hõlmab kogu sooli ruumala, andes talle mõningaid tahket ainet iseloomustavaid mehaanilisi omadusi (suurem vastupanu deformatsioonile kui tõelistel lahustel). See karkass võib aja jooksul tugevneda ning haarata endasse kogu lahusti (joon. 94, *C*). Seejuures sool muutub sülditaoliseks massiks. Niisugune tarretumine on võimalik ka ülemineku tüüpi kolloididel (ränihape, vanaadiumhape jt.). Kõiki neid aineid iseloomustavad piklikud, niidi- või ahelakujulised kolloidosakesed.

Hüdrofiilsete kolloidsüsteemide peamine erinevus hüdrofoobsetest seisab selles, et nende kolloid-dispersne koostisosa ei moodusta nii tihedaid, kompaktseid tuumi nagu hüdrofoobse kolloidi mitsellid. Hüdrofiilsetes soolides esineb kolloidaine üksikute

* Hüdrofoobsed kolloidsüsteemid tekivad ainult vees lahustumatutest ainetest.

suurte molekulidena, moodustades seega molekulaarse lahuse, kusjuures lahuse kolloidsed omadused on tingitud selliste molekulide hiiglasuurusest. Mõnedel juhtudel võivad hüdrofiilse kolloidi molekulid üksteisega ühineda, moodustades mitselle. Need mitsellid erinevad aga täiesti niisuguste ainete, nagu As_2S_3 või $Fe(OH)_3$ mitsellidest. Hüdrofiilsete kolloidide mitsellid on täielikult läbi imbunud veega, mida ei saa öelda hüdrofoobsete kolloidide mitsellide kohta. Viimastega seondub vesi ainult hüdratatsiooniprotsessi tõttu. Hüdrofiilsetes süsteemides seevastu seondub vesi palju keerukamatel ja mitmekesisematel viisidel. Suur veekogus näiteks imendub hüdrofiilse kolloidi mitselli kui osmootsesse rakku (tursumisvesi). Lahusti osmootne imendumine hüdrofoobse kolloidi mitselli tuuma pole võimalik selle tuuma tiheda struktuuri tõttu. Kirjeldatud erinevuste tõttu sisaldavad hüdrofiilsed soolid tunduvalt rohkem seotud vett kui hüdrofoobsed.

Hüdrofiilse kolloidi osakese vesikest on hüdrofiilsete kolloidsüsteemide püsivuse tähtsaks teguriks. Seetõttu võivad hüdrofiilsed kolloidid moodustada suurema kontsentratsiooniga soole kui hüdrofoobsed.

Hüdrofiilsete kolloidide hulka kuuluvad liim, želatiin ning teised loomsed ja taimsed valgud, kummiaraabik jt. Enamik loomade ja taimede organismide koostisosi kujutab endast hüdrofiilseid kolloide. Piim näiteks on kaseiini (valgu) hüdrosool rasva ja vee emulsioonis (peale selle on piimas veel vähesel määral piimasuhkrut, mitmesuguseid soolasid ja teisi aineid). Paljud tehnilised saadused (jahu, nahk jt.) kuuluvad samuti hüdrofiilsete kolloidide hulka.

§ 8. Koagulatsioon (kalgendus). Kolloidlahuste oluliseks erinevuseks tõelistest lahustest on nende suhteliselt väike püsivus. Kolloidlahustes tekivad väga kergesti protsessid, mis põhjustavad osakeste omavahelist liitumist, kusjuures dispersne faas enamasti sadestub. Kolloidosakeste liitumist nimetatakse *koaguleerumiseks*.

Mõnede kolloidide soolide koaguleerumist võib esile kutsuda kolloidlahuse soojendamisega (näiteks munavalgelahuse keetmisega).

Paljud kolloidlahused koaguleeruvad elektrolüütide toimel. Nii näiteks mõnede soolade (KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ jt.) toimel diarseentrisulfiidi soolisse sadestub see aine helvestena. Elektrolüütide toime seisab järgmises. Nagu tähendatud, kannavad kolloidosakesed (mitsellid) ühenimelist elektrilaengut, mis takistab nende liitumist suuremateks agregaatideks. Elektrolüütide lisamisel aga neutraliseerub kolloidosakeste laeng, sest elektrolüütide ioonidel on nende suhtes vastupidine laeng. Selle tagajärjel hakkavad mitsellid omavahel ühinema, moodustades suuri väljasadestuvaid helbeid.

Koaguleerumine erineb oluliselt sadestumisest tavaliste keemiliste reaktsioonide puhul. Sademe saamiseks keemilisel teel

peab sadestava reaktiivi kogus vastama reaktsiooni võrrandile. Kolloidsüsteemide puhul sellist sõltuvust ei täheldata. Nii näiteks võib üks gramm ammoniaaki põhjustada kuni 1700 grammi raud(III)hüdroksüüdi $Fe(OH)_3$ koaguleerumist tema hüdrosoolist.

Hüdrofiilsete kolloidide mitsellid on soolides tugevasti hüdratiseerunud. Ka kolloidosakeste vesikest on, nagu juba tähendatud, niisuguste kolloidide hüdrosoolide stabiilsust põhjustavaks teguriks. Seoses sellega on hüdrofiilsete kolloidide soolide koaguleerimine ainuüksi elektrolüütide abil raskendatud. Hüdrofiilsete kolloidide hüdrosoole saab koaguleerida elektrolüütide (osakeste elektrilaengu neutraliseerimine) ja piirituse (vesikesta kõrvaldamine) ühisel toimel.

§ 9. Tursumine. Peptiseerumine. Tarretumine. Kui asetada mõni kuiv hüdrofiilne kolloid vette, siis neelab ta suure veekoguse. Seejuures aine ruumala suureneb, tema kõvadus väheneb ning aine muutub sülditaoliseks massiks. Seda protsessi nimetatakse tursumiseks (ehk pundumiseks). Tursuv aine avaldab suurt rõhku (tursumisrõhk). Ühe vetika *(Laminaria)* tursumisel näiteks on täheldatud tursumisrõhku kuni 40 kg/cm^2. Väga suur on ka tursuva puidu rõhk. Tursumisel neelatava vee kogus on suhteliselt suur. Vette asetatud želatiin näiteks neelab oma kaalust 8—10 korda rohkem vett.

Tursumisvõime on omane paljudele taimse ja loomse päritoluga tahketele kehadele. See võime avaldub hästi näiteks hernestel ning üldse seemnetel, želatiinil, puidul jne.

Mõned hästi tursuvad ained neelavad piiramatuid veekoguseid ning lähevad järk-järgult tahkest olekust üle vedelasse, moodustades seejuures kolloidlahuse (hüdrosooli). Seda protsessi nimetatakse piiramatuks tursumiseks.

Vees piiramatult tursuvate ainete hulka kuulub näiteks kummiaraabik.

Tarde järkjärgulist üleminekut hüdrosooliks piiramatu tursumise puhul nimetatakse peptiseerumiseks.

Mõned ained imavad vett ainult teatava tursumisastmeni ega lahustu isegi kestval vees olemisel. Niisuguseid aineid nimetatakse piiratult tursuvateks. Nende hulka kuuluvad siid, paljud taimevalgud (näiteks nisuterades leiduv glutiin), tisleriliim jt.

Mõned vees tavalisel temperatuuril piiratult tursuvad ained neelavad temperatuuri tõusmisel vett piiramatus koguses ning moodustavad järk-järgult soole. Želatiin näiteks tursub vees madalal temperatuuril (toatemperatuuril) piiratult, vee temperatuuri suurenemisel aga tekib želatiini kolloidlahus (hüdrosool), mis jahtumisel muutub tardeks.

Analoogiliselt muutub ka tärklise suspensioon vees soojendamisel hüdrosooliks, mis pärast jahtumist annab tärklise geeli (kliistri).

Tarretumine võib toimuda ka mõnede hüdrosoolide koaguleerumisel, kui neile lisada mitmesuguseid aineid. Piima seismisel näiteks muutub piimasuhkur bakterite toimel piimhappeks $HC_3H_5O_3$, mille mõjul piimavalkude hüdrosool koaguleerub tardeks (hapupiim).

§ 10. Sünerees. Seisvas tardes kulgevad keerukad protsessid, mis toovad enesega kaasa tarde muutumise (vananemise). Vananemise tagajärjel eraldub vedelik tarde pinnale. Eraldunud veekogus suureneb aja jooksul ning tarde ruumala väheneb — tarre tõmbub kokku. Seda nähtust nimetatakse s ü n e r e e s i k s. Näitena võib mainida piimavee eraldumist hapupiima kauaaegsel seismisel.

Sünerees ei alga eri kolloidide geelidel üheaegselt. Ränihappe tardel näiteks algab sünerees juba mõni tund pärast tarde tekkimist, teistel geelidel aga alles mitme päeva pärast jne.

Laboratoorsed tööd

36. töö. Raud(III)hüdroksüüdi sool.

E t t e v a l m i s t a d a:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

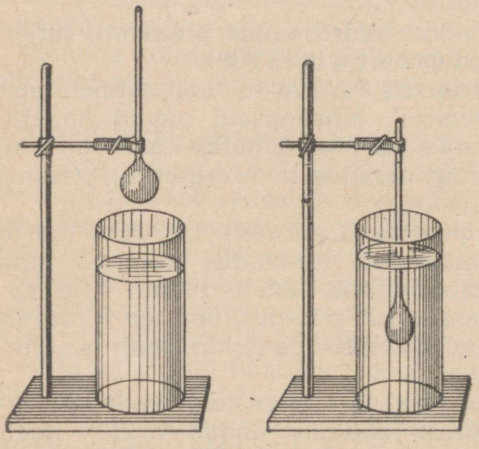
4%-line kolloodiumilahus, 2%-line raud(III)kloriidi $FeCl_3$ lahus; hõbenitraadi $AgNO_3$, naatriumkloriidi NaCl, naatriumsulfaadi Na_2SO_4 ja naatriumvesinikfosfaadi Na_2HPO_4 lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

kooniline kolb mahutavusega 250 ml, keeduklaas mahutavusega 1000 ml, avardatud suudmega jämeda klaastoru tükk, statiiv klambri ja rõngaga, pipett mahutavusega 10 ml, katseklaasid, põleti.

T ö ö t e o s t a m i s e k o r d:

1. *Kolloodiumkotikese valmistamine.* Valada täiesti puhtasse ja kuiva kolbi veidi kolloodiumilahust ning kolbi pöörates katta tema seinad ja põhi kolloodiumikihiga. Valada kolloodiumi ülejääk tagasi. Asetada kolb statiivi rõngasse põhjaga ülespoole ning lasta kuivada (eetri lõhna kadumiseni). Seejärel kotike ettevaatlikult välja võtta. Selleks eraldada kotike kolvi servast ning valada tekkinud pilusse ettevaatlikult vett. Kotike eraldub seejuures kergesti kolvi seinast. Pesta kotike destilleeritud veega ning kinnitada klaaspideme külge. Kotikest hoida destilleeritud vees.



Joon. 95. Dialüüs kolloodiumkotikeses.

Märkus. See töö tuleb teha aegsasti. Tugevama kotikese saamiseks on soovitatav katta kolvi seinad kahe kolloodiumikihiga (teine pärast esimese kuivamist).

2. *Raua hüdrosooli valmistamine.* Soojendada koonilises kolvis keemiseni 100 ml destilleeritud vett. Valada kolbi, teda võrgult maha võtmata (olles ainult kõrvaldanud põleti leegi), väikestes kogustes 10 ml 2%-list raud(III)-kloriidi-lahust. Keeta seejärel mõni minut. Mis tekib? Kirjutada raud(III)kloriidi hüdrolüüsi võrrand.

3. Valada valmistatud hüdrosool kolloodiumkotikesse ning riputada see destilleeritud veega täidetud keeduklaasi (joon. 95).

4. Mõne aja (3—5 tunni) möödumisel tõestada kloori-iooni olemasolu keeduklaasi vees (hõbenitraadilahusega).

5. *Raua hüdrosooli koaguleerimine.* Valada kolme katseklaasi raua hüdrosooli ning lisada esimesse katseklaasi NaCl vesilahust, teise katseklaasi Na_2SO_4 vesilahust ja kolmandasse katseklaasi Na_2HPO_4 vesilahust (igaüht kuni hägu või sademe tekkimiseni).

Missuguses katseklaasis toimub koaguleerumine kiiremini? Kas aniooni valents etendab siin mingisugust osa?

XX peatükk

METALLID. ÜLDOMADUSED

§ 1. Metallide füüsikalised omadused. Lihtainete hulgas on metallidel tunduv ülekaal.

Tööstuses ja igapäevases elus kasutatakse metallidest kõige rohkem rauda, alumiiniumi, tsinki, seatina, vaske, tina, hõbedat, kulda, elavhõbedat jt. Väga suure tööstusliku tähtsusega on eespool nimetatud metallide sulamid haruldasemate metallidega (volframi, nikli, vanaadiumi, molübdeeni, kroomi ja teistega).

Metallid juhivad hästi soojust ja elektrit. Elektrivoolu läbiminekul metalljuhtmest ei kandu metalli osakesed edasi (elektronjuhtivus ehk esimest liiki juhtivus). Soojus- ja elektrijuhtivuse järgi reastuvad metallid ligikaudu ühes ja samas järjekorras: parimad juhid — hõbe ja vask, head juhid — kuld, alumiinium ja raud, halvad juhid — seatina ja elavhõbe. Seega esineb metallide soojus- ja elektrijuhtivuse vahel kindel seos.

Metalle iseloomustavaks iseärasuseks on nende eriline „metalliläige", mis on tingitud sellest, et metallid peegeldavad tugevasti valgust. Metalli peegeldamisvõime, soojusjuhtivuse ja elektrijuhtivuse vahel esineb kindel parallelism: mida suurem on metalli peegeldamisvõime, seda paremini juhib ta ka soojust ja elektrit. Nii peegeldavad vask, hõbe ja kuld kõige tugevamini valgust ning on ühtlasi ka parimateks soojus- ja elektrijuhtideks.

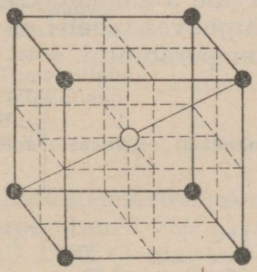
Ainuüksi füüsikaliste omaduste põhjal ei ole aga alati võimalik eristada metalle metalloididest. On lihtaineid, mis välimuselt meenutavad metalle, kuid on tunduval määral metalloidide omadustega. Arseenil (lihtainena) näiteks on metalliläige, kuid omadustelt tuleb ta lugeda metalloidide hulka. Metalliläige on ka kristallilisel joodil, kuigi ta on tüüpiline metalloid.

Tuleb märkida, et läiget täheldatakse ainult sel juhul, kui metall on pideva ja sileda välispinnaga. Pulbrina on enamik metalle (peale magneesiumi ja alumiiniumi) mustad või tumehallid. Kuld on õhukese lehena roheline. Üldiselt on kõik metallid läbipaistmatud.

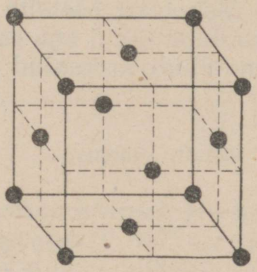
Kõik metallid (välja arvatud elavhõbe) on tavalisel temperatuuril tahked ained, kuid kõvaduse astmelt erinevad nad ükstei-

sest tunduvalt. Kaalium ja naatrium näiteks meenutavad vaha (nad on noaga kergesti lõigatavad), kroom seevastu läheneb kõvaduselt teemandile (kriimustab klaasi).

Metallide uurimine röntgenikiirtega näitas, et kõikidel metallidel on kristalliline struktuur (metalle amorfses olekus pole seni avastatud). On kindlaks tehtud, et metallide aatomid asetsevad ruumis üksteise suhtes kindla korra

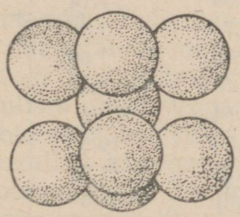


Joon. 96. Kuubiline ruumtsentreeritud kristallvõre.

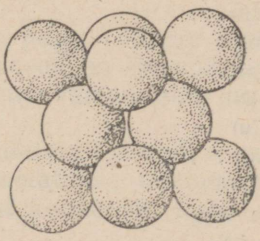


Joon. 97. Kuubiline pindtsentreeritud kristallvõre.

järgi, moodustades ruumilise kristallvõre. Nii asetsevad raua-aatomid tavalisel temperatuuril kuubi tippudes ja keskkohas (joon. 96). Sellist kristallvõret nimetatakse kuubiliseks ruumtsentreeritud kristallvõreks. Samasuguse kristallvõre moodustavad ka leelismetallid (liitium, kaalium, naatrium jt.), kroom, volfram, molübdeen, vanaadium jt. Alumiiniumi iseloomustab teistsugune kristallvõre. Alumiiniumiaatomid asetsevad nii kuubi tippudes kui ka tema tahkude keskkohtades (joon. 97). Sellist kristallvõret nimetatakse kuubiliseks pindtsentreeritud kristallvõreks. Niisugune kristallvõre on leelismuldmetallidel, plaatinal, vasel, hõbedal, niklil, seatinal, kullal jt.



Joon. 98. Ruumtsentreeritud kuubi rakus olevate aatomite tiheda pakingu skeem.



Joon. 99. Pindtsentreeritud kuubi rakus olevate aatomite tiheda pakingu skeem.

Tuleb silmas pidada, et joonised 96 ja 97 annavad kristallvõrest ainult skemaatilise pildi. Tegelikult võtavad kristallvõret moodustavad aatomid enda alla tunduvalt suurema osa kristalli ruumalast, kui see võib näida toodud jooniste põhjal. Metallide kristallides on aatomid just nagu tihedalt pakitud (joon. 98 ja 99).

Metalle iseloomustab nende sepistatavus, kuid ka see omadus pole kõikidel metallidel ühesugune. Õhukesteks lehtedeks saab kõige paremini taguda kulda, hõbedat ja vaske ning kõige halvemini vismutit ja mangaani. Analoogiliselt saab kõige paremini peenikeseks traadiks tõmmata jälle kulda ja hõbedat ning kõige halvemini vismutit ja mangaani.

Erikaalu järgi jagatakse metallid tinglikult kahte rühma: kergeteks ja rasketeks. Metalle erikaaluga alla 5 nimetatakse kergeteks, erikaaluga üle 5 aga rasketeks. Järgnevas tabelis on toodud mõnede metallide erikaalud ja sulamistemperatuurid.

Metalli nimetus	Aatomkaal	Erikaal	Sulamistemperatuur (° C)
Kerged metallid			
Liitium (Li)	6,94	0,53	186
Kaalium (K)	39,096	0,86	62,3
Naatrium (Na)	22,997	0,97	97,5
Rubiidium (Rb)	85,48	1,532	38,5
Kaltsium (Ca)	40,08	1,55	850
Magneesium (Mg)	24,32	1,74	651
Tseesium (Cs)	132,91	1,9	28,5
Alumiinium (Al)	26,97	2,7	660
Baarium (Ba)	137,36	3,5	850
Rasked metallid			
Antimon (Sb)	121,76	6,7	630
Kroom (Cr)	52,01	6,9	1615
Tsink (Zn)	65,38	7,14	419
Tina (Sn)	118,7	7,3	232
Raud (Fe)	55,85	7,86	1535
Nikkel (Ni)	58,69	8,9	1452
Vask (Cu)	63,54	8,9	1083
Hõbe (Ag)	107,88	10,5	961
Seatina (Pb)	207,21	11,34	327
Elavhõbe (Hg)	200,61	13,6	—39
Volfram (W)	183,92	19,3	3370
Kuld (Au)	197,2	19,3	1063
Plaatina (Pt)	195,23	21,5	1773
Osmium (Os)	190,2	22,5	2700

Toodud andmetest selgub, et ka metallide sulamistemperatuurid on väga erinevad: elavhõbe näiteks sulab juba temperatuuril —39° C ja kaalium temperatuuril 62,3° C, kuna volfram sulab alles temperatuuril 3370° C.

Hõõguvast metallist kiirguva valguse värvus, nn. hõõgvärvus, sõltub temperatuurist. Hõõguva raua erisugustele helendustele vastavad temperatuurid on ligikaudu järgmised:

Hõõgvärvus	Hõõguva metalli ligikaudne temperatuur (°C)
Nõrk helendus (pimedas)	525
Tumepunane	700
Kirsipunane	800
Helekirsipunane	900
Oranž	1000
Tumekollane	1100
Helekollane	1200
Valge	1300
Pimestav-valge (sädemetega)	1500

Metallide keemistemperatuurid on väga kõrged. Nii keeb kaalium temperatuuril 760° C, tsink temperatuuril 907° C, vask temperatuuril 2300° C, magneesium temperatuuril 1100° C, raud temperatuuril 3000° C, volfram temperatuuril 5900° C jne.

Metalli aur koosneb üksikutest aatomitest.

Metallid jagunevad järgnevalt:

1) mustad metallid: raud, mangaan (ja nende mitmesugused sulamid);
2) värvilised metallid:
   a) rasked metallid: vask, seatina, tina ja tsink;
   b) kerged metallid: alumiinium, magneesium, kaltsium (nende metallide nimetamine „värvilisteks" on tinglik; tegelikult on ainult vasel iseloomulik värvus, kuna ülejäänutel on mitmesuguse varjundiga hõbedane värvus);
3) haruldased metallid: liitium, berüllium, vanaadium, volfram, molübdeen, kroom, nikkel, koobalt, vismut, antimon jt.;
4) väärismetallid: plaatina, kuld, hõbe, iriidium, osmium, roodium, pallaadium.

§ 2. Sulamid. Tehnikas kasutatakse palju rohkem metallide sulameid kui puhtaid metalle, sest esimesed on enamikul juhtudel puhastest metallidest kõvemad ja tugevamad ning on paremate tehniliste omadustega.

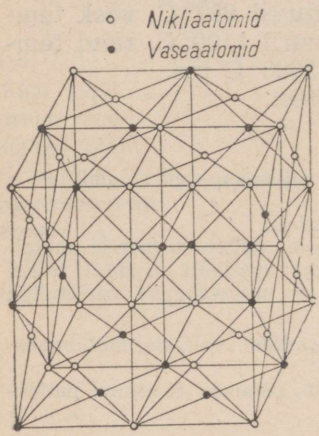
Sulameid saadakse kahe või mitme sulatatud metalli segamisel. Kahest metallist koosnevat sulamit nimetatakse binaarseks ehk kahekomponendiliseks, kolmest metallist koosnevat tertsiaarseks ehk kolmekomponendiliseks jne.

Sulamid on oma olemuselt erinevad. Paljud binaarsed sulamid osutuvad mikroskoopilisel uurimisel kaht eri vormi kristallide seguks. Nii näiteks võib tina ja seatina sulami (jootetina) mikroskoopilisel uurimisel eristada üksikuid tina ja seatina kristalle. Mõnikord aga moodustavad segatavad metallid sulatamisel kindla koostisega keemilise ühendi. Vase ja tsingi sulamite (messingite) uurimisel näiteks avastati kristallid koostisega $CuZn_3$. Kui mingit metalli on sulamis rohkem kui keemilise ühendi moodustamiseks vaja, siis lahustub tekkinud keemiline ühend metalli liias. Tun-

takse rida metallipaare, mis moodustavad keemilistest ühenditest koosnevaid sulameid, näiteks Cu_3Sn, Zn_3Hg, Ag_2Zn_5 jne. Sageli võib antud metallipaar moodustada mitu keemilist ühendit, näiteks AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$ või Na_2Pb, Na_2Pb_5, Na_4Pb, Na_4Pb_9 jt. Tavaliselt moodustab metall ühendeid kas keemiliste elementide perioodilise süsteemi antud rühma kõikide metallidega või mitte ühegagi nendest. Nii moodustavad magneesium, tsink, kadmium ja elavhõbe keemilisi ühendeid kõikide esimese rühma metallidega, näiteks $NaCd_5$, $NaHg_4$ jne.

Metallide valents niisugustes metallidevahelistes keemilistes ühendites ei vasta tavalisele valentsile, mida need metallid avaldavad ühendites metalloididega.

Mõnikord võivad sulamit moodustavate metallide aatomid üksteist kristallvõres asendada viimase struktuuri rikkumata. Niisugusel korral tekivad täiesti ühesugused segakristallid, mis samaaegselt sisaldavad mõlemate metallide aatomeid; sellest on tingitud sulami täielik homogeensus (joon. 100). Selliseid sulameid nimetatakse tahketeks lahusteks. Siia kuuluvad näiteks kulla ja hõbeda, nikli ja vase ning paljude teiste metallide sulamid.



Joon. 100. Tahke lahuse kristallvõre (nikli ja vase sulam).

Sulameid võib nende struktuuri põhjal jaotada kolme põhitüüpi:

1) sulamid, mis kujutavad endast koostismetallide üksteisega tugevasti seotud kristallide mehaanilist segu (näiteks tina ja seatina sulam);

2) sulamid, mis sisaldavad koostismetallide keemilise ühendi kristalle (näiteks kulla ja tsingi sulam);

3) sulamid, mis koosnevad koostismetallide homogeense tahke lahuse segakristallidest (näiteks kulla ja hõbeda või nikli ja vase sulam).

Leidub aga ka metalle, mis sulatamisel ei segune teineteisega, nagu ei segune õli ja vesi. See esineb näiteks kulla ja seatina puhul. Lisaks sellele tuleb tähendada, et metallid moodustavad sulameid mitte ainult omavahel, vaid ka mõnede metalloididega. Nii näiteks on malm ja teras raua ja süsiniku sulamid.

Sulamid erinevad omaduste poolest neid moodustavatest puhastest metallidest. Sulamite sepistatavus ja venitatavus ning samuti ka soojus- ja elektrijuhtivus on sageli väiksemad koostismetallide vastavatest näitajatest. Ka sulami sulamistemperatuur on tavaliselt koostismetallide sulamistemperatuuridest madalam. Nii näiteks naatrium (sulamistemperatuur 97,5° C) ja kaalium (sulamistemperatuur 62,3° C) moodustavad sulami, mis toatempe-

ratuuril on vedelas olekus (sulamistemperatuur 8° C). Sulamite kõvadus on enamikul juhtudel suurem koostismetallide kõvadustest. Alumiinium näiteks on pehme metall, teatava vasekoguse lisamine aga suurendab tunduvalt tema kõvadust (sulam duralumiinium).

§ 3. Tähtsamad sulamid. Toome lühikese ülevaate mõnedest tehniliselt tähtsatest sulamitest.

1. Messing on vase ja tsingi sulam, mis tavaliselt sisaldab ligikaudu 60% vaske ja 40% tsinki. „Tombak" on sulam, mis sisaldab 90% vaske ja 10% tsinki. Vase ja tsingi sulamid on lähtemetallidest suurema kõvadusega. Neid kasutatakse aparaatide, masinadetailide, autoradiaatorite, kellaosade ja majapidamisriistade (samovaride, priimuste, kastrulite, lampide jne.) valmistamiseks.

2. Pronks on sulam, mida tunti juba ürgajal. Pronksi kasutatakse väga laialdaselt tema suhteliselt madala sulamistemperatuuri (900—1000° C) ning heade mehaaniliste omaduste tõttu. Pronksist valmistati kuni raua avastamiseni mitmesuguseid tööriistu, relvi ja majatarbeid.

Tänapäeval kasutatakse pronksi masinaosade valmistamiseks ning kujude valamiseks. Toome mõne pronksiliigi koostise: laagripronks — 89,5% Cu, 10% Sn ja 0,5% Pb; hammasrattapronks — 90% Cu ja 10% Sn.

3. Melhior on vasest ja niklist koosnev sulam. Sulam on tunduvalt kõvem puhtast vasest. Suurima kõvadusega on sulam, mis sisaldab 50% Cu ja 50% Ni. Melhiori, mille koostis on 53% Cu, 27% Ni ja 20% Zn, kasutatakse toidunõude valmistamiseks. Samaks otstarbeks kasutatakse ka valget sulamit (uushõbedat), mille koostis on 65% Cu, 20% Zn ja 15% Ni. Elektrotehnikas kasutatakse konstantaani (59% Cu, 40% Ni ja 1% Mn) ja nikeliini (68% Cu ja 32% Ni).

4. Duralumiinium on alumiiniumisulam, mis sisaldab vähesel määral vaske, mangaani ja magneesiumi. Duralumiiniumil on (pärast termilist töötlemist) peaaegu alumiiniumi kergus ning terasele lähedane tugevus. Duralumiiniumi ligikaudne koostis: 93—94% Al, 2,6—5,2% Cu, 0,5% Mg ja 0,25—1,2% Mn.

5. Kergeid sulameid valmistatakse magneesiumi alusel. Siia kuuluvad nn. „dau-metall" ja elektronmetall. „Dau-metall" sisaldab 87,8% Mg, 8,5% Al, 0,2% Mn, 2% Cu, 1% Cd ja 0,5% Zn. Elektronmetall sisaldab peamiselt magneesiumi (üle 80%), peale selle 2—10% Al ning väikestes kogustes Mn, Zn, Be, Ti ja Bi. Need on väikese erikaaluga (ligi 1,8) ning suure tugevusega sulamid, mistõttu neid kasutatakse üha rohkem lennuki- ja autotööstuses. Nimetatud sulamite puuduseks on vähene korrosioonikindlus.

6. Babiite ehk „antifriktsioonisulameid" (s. t. hõõrdumist vähendavaid sulameid) kasutatakse laagrite hõõrduvate osade katmiseks. Neid valmistatakse seatina või tina alusel antimoni (10—16%) ja vase (2—5%) lisanditega. Viimasel ajal viiakse babiitide koostisse veel leelis- ja leelismuldmetalle, näiteks 1—2% baariumi ning väikestes kogustes kaltsiumi ja naatriumi.

Seatina alusel valmistatud babiidid on kvaliteedilt halvemad tina alusel valmistatud babiitidest, kuid on viimastest odavamad. Tina alusel valmistatud babiite kasutatakse raskemates töötingimustes, näiteks autode ja traktorite laagrites. Niisuguste babiitide hulka kuulub näiteks sulam koostisega 83,5% Sn, 11% Sb ja 5,5% Cu. Seatina alusel valmistatud babiit sisaldab näiteks 72% Pb, 10% Sn, 15% Sb ja 3% Cu.

7. Joodised on metallid või sulamid, mida kasutatakse kahe metalliosa ühendamiseks (kokkujootmiseks). Sulanud olekus peab joodis ühendatavate pindadega hästi liituma ning jahtumisel nendest mitte eralduma. Joodise sulamistemperatuur peab olema joodetavate metallide sulamistemperatuuridest madalam.

Sulamistemperatuuri järgi jagunevad joodised kergesti sulavateks joodisteks ehk pehmejoodisteks ning raskesti sulavateks joodisteks ehk kõvajoodisteks. Viimaseid valmistatakse suurendatud tsingisisaldusega messingist (seejuures mida rohkem tsinki on joodises, seda kergemini ta sulab). Tugevuse suurendamiseks ning hapruse vähendamiseks lisatakse joodisele hõbedat. Niisuguseid joodiseid nimetatakse hõbejoodisteks. Kõvajoodiste koostisse kuulub keskmiselt 36—65% Cu ja 35—64% Zn. Nende sulamistemperatuur on 800 ja 900° C vahel.

Pehmejoodised on peamiselt seatina ja tina sulamid. Kõige kergemini sulav pehmejoodis sisaldab 63% Sn ja 37% Pb, s. t. ligikaudu $^2/_3$ tina ja $^1/_3$ seatina, ning sulab temperatuuril 182° C. Eriotstarbeks võib tema sulamistemperatuuri madaldada vismuti lisamise abil. Joodis koostisega 16% Sn, 32% Pb ja 52% Bi näiteks sulab temperatuuril 96° C (vt. „Kergesti sulavad sulamid").

8. Nikroomid on nikli ja kroomi sulamid, näiteks 80% Ni ja 20% Cr või 60% Ni, 25% Fe, 11% Cr ja 4% Mn (valmistatakse ka teistsuguse koostisega nikroome). Nikroomid avaldavad suurt takistust elektrivoolule, oksüdeeruvad raskesti ning säilitavad head mehaanilised omadused ka tugeval kuumutamisel, mistõttu neid kasutatakse elektrotehnikas (elektri-soojendusriistade valmistamisel).

9. Trükimetall (ehk kirjametall ehk trükitina) on seatina ja antimoni (10—25%) sulam väikese tinalisandiga. See on kergesti sulav ja kõva metall, millest valatakse trükitähti.

10. Kergesti sulavad (madala sulamistemperatuuriga) sulamid. Tuntumad on Woodi ja Rose sulamid. Nende koostis (kaaluosades) on järgmine:

	Bi	Pb	Sn	Cd	Sulamis-temperatuur (°C)
Woodi sulam . .	4	2	1	1	65
Rose sulam . . .	9	1	1	—	94

Woodi sulam sulab juba kuumas vees. Kergesti sulavaid sulameid kasutatakse signalisatsiooniaparatuuri valmistamisel, raadiotehnikas jm.

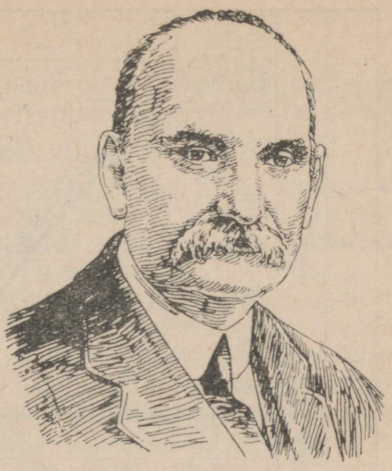
11. Amalgaam on elavhõbeda ja mõne muu metalli sulam. Amalgaame valmistatakse sageli metalli lahustamise teel elavhõbedas. Elavhõbeda võimet lahustada teisi metalle kasutatakse näiteks kulla ja hõbeda eraldamiseks lisanditest.

Selles paragrahvis käsitlesime ainult tähtsamaid ning peamiselt värviliste metallide sulameid. Suure tehnilise tähtsusega on arvukad mustade metallide sulamid (kvaliteetterased, spetsiaalterased jt.), mida käsitleme edaspidi.

§ 4. Sulamite termilise analüüsi mõiste. Sulamite uurimisel kasutatakse spetsiaalseid meetodeid, sest keemiline analüüs üksi on selleks mitteküllaldane. Suured teened on sel alal nõukogude teadlasel N. S. Kurnakovil — sulamite füüsikalis-keemilise analüüsi rajajal, kes tegi kindlaks sulamite koostise ja omaduste vahelise sõltuvuse, töötas välja graafilise meetodi sulamite uurimiseks ja avastas rea metallidevahelisi keemilisi ühendeid. N. S. Kurnakovi poolt väljatöötatud meetodeid kasutatakse laialdaselt mitte ainult metallurgias, vaid ka teistel aladel (räni-keemias, keerukate soolasüsteemide uurimisel jne.).

Järgnevalt käsitleme üht füüsikalis-keemilise analüüsi meetodit, nn. termilist analüüsi. Selle meetodi rajas möödunud sajandi kuuekümnendatel aastatel väljapaistev vene metallurg D. K. Tšernov.

Termilise analüüsi meetodi olemus seisab mitmesuguste sulamite sulamiskõverate uurimises ning nende kõverate kuju ja sulamite koostise vahelise sõltuvuse kindlakstegemises. Uurimistulemused avaldatakse graafiliselt sulamisdiagrammidena.



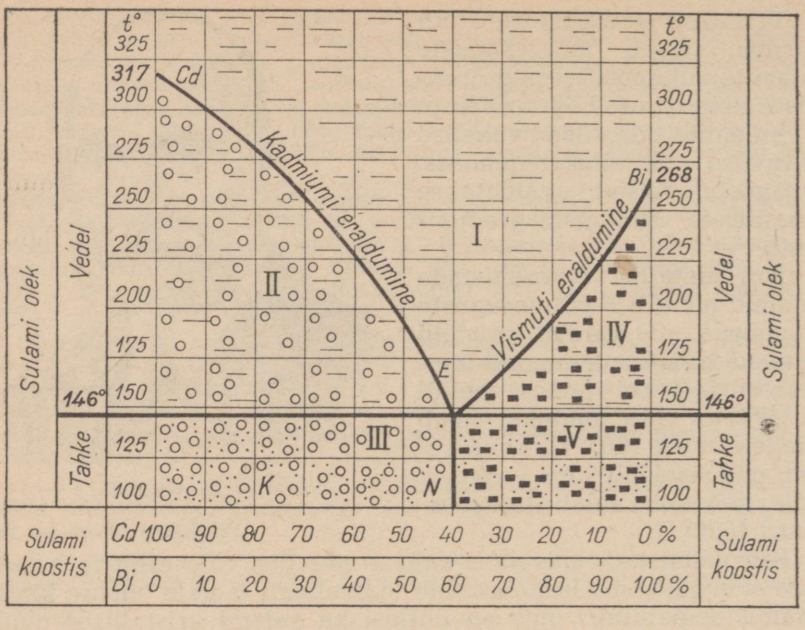
N. S. Kurnakov.

Kui metallist *A* valmistada sulamid metalli *B* mitmesuguste kogustega, siis saadud sulamid sulavad kõik madalamatel temperatuuridel kui puhas metall *A*. Puhas vask näiteks sulab temperatuuril 1083° C, kuna sulam, mis sisaldab 90% vaske ja 10% hõbedat, sulab temperatuuril 1020° C.

Kui valmistada mistahes kahest metallist rida erineva koostisega sulameid, siis iseloomustab iga sulamit temale omane kindel sulamistemperatuur, mis on ühtlasi ka sulami kristalliseerumise algtemperatuuriks. Järgnevas tabelis on toodud puhta kadmiumi ja vismuti ning nende mitmesuguste sulamite sulamistemperatuurid (ümardatult):

	Sulami koostis (%)		Sulamistemperatuur (°C)	Sulami iseloom
	Kadmium Cd	Vismut Bi		
Puhas metall Cd . .	100	0	317	
	90	10	300	
	80	20	280	
	70	30	260	ala-eutektiline sulam
	60	40	230	
Sulamid	50	50	190	
	40	60	146	eutektiline sulam
	30	70	170	
	20	80	190	üle-eutektiline sulam
	10	90	225	
Puhas metall Bi . .	0	100	268	

Sulami koostise ja sulamistemperatuuri vahelist sõltuvust saab esitada graafiliselt. Joonisel 101 on toodud niisugune diagramm kadmiumi ja vismuti sulamite kohta. Diagrammi koostamiseks jaotatakse horisontaalne sirglõik 100 võrdseks osaks (joonisel 101



Joon. 101. Kadmiumi ja vismuti sulami sulamisdiagramm.

on ta lihtsuse mõttes jaotatud ainult 10 osaks). Selle sirglõigu igale punktile vastab kindla koostisega sulam. Punktile *K* näiteks vastab sulam koostisega 80% Cd ja 20% Bi, punktile *N* vastab sulam koostisega 40% Cd ja 60% Bi jne. Igast sirglõigul märgitud punktist tõmmatakse läbi ristsirge. Äärmisele vasakule ristsirgele kantakse vastavas mõõtkavas puhta kadmiumi sulamistemperatuur (317° C), äärmisele paremale ristsirgele aga puhta vismuti sulamistemperatuur (268° C). Vahepealsetele ristsirgetele kantakse tabelis antud koostisega sulamite sulamistemperatuurid. Ristsirgetele kantud punktide ühendamisel saadakse kõver *CdEBi*, mis graafiliselt kujutab sulamistemperatuuri muutumist sõltuvalt sulami koostisest. Seda kõverat nimetatake sulamite s u l a m i s k õ v e r a k s (ka hangumiskõveraks).

Kadmiumi ja vismuti sulamite sulamiskõvera ja tabeli vaatlemisel nähtub, et vismutisisalduse suurenemisel alaneb algul sulami sulamistemperatuur, saavutades miinimumi punktis *E*. Edasisel vismutisisalduse suurenemisel tõuseb sulami sulamistemperatuur pidevalt kuni puhta vismuti sulamistemperatuurini (268° C). Seega vastab punktile *E* niisugune kadmiumi ja vismuti sulam, millel nimetatud metallide kõikidest võimalikest sulamitest on madalaim sulamistemperatuur. Punkti *E* nimetatakse antud sulami e u t e k t i l i s e k s p u n k t i k s.

Kahe metalli sulamit, mis oma koostiselt vastab eutektilisele

punktile, nimetatakse eutektiliseks sulamiks ehk lihtsalt eutektikumiks. Seega:

eutektikumiks nimetatakse kahe metalli sulamit, millel on nende kahe metalli kõikidest võimalikest sulamitest kõige madalam sulamistemperatuur.

Sulamit, mis sisaldab esimest metalli (antud juhul kadmiumi) rohkem kui eutektikum, nimetatakse ala-eutektiliseks. Vastavalt sellele nimetatakse sulamit, mis sisaldab kadmiumi eutektikumiga võrreldes vähem, üle-eutektiliseks.

Igal metallipaaril on oma täiesti kindla koostise ning omadustega eutektikum. Hõbeda ja vase eutektiline segu näiteks sisaldab ligikaudu 30% vaske ja 70% hõbedat ning sulab temperatuuril 778° C. Kõik teised vase ja hõbeda sulamid sulavad sellest kõrgematel temperatuuridel. Kõige madalama sulamistemperatuuriga seatina ja antimoni sulam sisaldab 87% seatina ja 13% antimoni. Tema sulamistemperatuur on 228° C (eutektiline punkt). Tina ja seatina eutektiline sulam (eutektikum) sisaldab 63% tina ja 37% seatina ning sulab temperatuuril 182° C. Kõik teised tina ja seatina sulamid sulavad kõrgematel temperatuuridel.

Sulamiskõverad võimaldavad jälgida mitmesuguse koostisega sulamite jahtumise käiku. Vaatame, mis toimub näiteks kadmiumi ja vismuti sulami jahtumisel (joon. 101). Kõrgel temperatuuril (üle 317° C) lahustuvad mõlemad vedelas olekus olevad metallid teineteises mistahes vahekorras. Hakkame jahutama mingisugust ala-eutektilist sulamit, näiteks niisugust, mis sisaldab 90% Cd ja 10% Bi. Selle sulami sulamistemperatuur on 300° C. Jahtumisel kuni temperatuurini 300° C ei toimu temaga mingisuguseid märgatavaid muudatusi ja ta jääb vedelaks (joon. 101, tsoon I).

Jahutame vedela sulami kuni temperatuurini 280° C. Sellel temperatuuril võib vedelas olekus olla ainult niisugune sulam, mis sisaldab 80% Cd ja 20% Bi, võetud sulam sisaldab aga 90% Cd ja 10% Bi. Jahtumise tagajärjel läheb osa vedelas sulamis olevast kadmiumist üle tahkesse olekusse. See protsess kestab seni, kuni vedela sulami koostisse jääb 80% Cd ja 20% Bi. Seega saame temperatuuril 280° C süsteemi, mis koosneb vedelast ja tahkest osast. Vedel osa on eespool nimetatud koostisega kadmiumi ja vismuti sulam, tahke osa koosneb aga puhta metalli kadmiumi kristallidest (joon. 101, tsoon II). Kui käsitletavat süsteemi jahutada edasi näiteks temperatuurini 260° C, siis eraldub sulami vedelast osast uuesti kindel kogus kadmiumi kristalle, kusjuures sulami vedela osa koostisse jääb 70% Cd ja 30% Bi jne. Süsteemi vedela osa kadmiumisisaldus muutub kõvera *CdE* kohaselt.

Süsteemi jahtumisel kuni temperatuurini 146° C eraldub sulami vedelast osast nii palju kadmiumi, et tema koostisse jääb 40% Cd ja 60% Bi. See on antud süsteemi eutektiline, s. t. kõige madalama sulamistemperatuuriga sulam. Seetõttu jahtumisel temperatuurini alla 146° C hangub kogu sulam (joon. 101, tsoon III).

Kui võtta sulam, mis sisaldab 10% Cd ja 90% Bi (üle-eutektiline sulam), siis analoogiliselt eelmisele eraldub tema jahtumisel näiteks temperatuurini 190° C osa vismutist, kusjuures sulami vedela osa koostisse jääb 20% Cd ja 80% Bi. Süsteemi vedela osa vismutisisaldus muutub kõvera *BiE* kohaselt (joon. 101, tsoon IV). Süsteemi jahtumisel temperatuurini 146° C eraldub sulami vedelast osast nii palju vismutit, et ta muutub eutektiliseks sulamiks, mis sisaldab samuti 40% Cd ja 60% Bi. Jahtumisel temperatuurini alla 146° C hangub kogu see sulam (joon. 101, tsoon V).

Kadmiumi ja vismuti sulamid kuuluvad binaarsete sulamite hulka, millede hangumisel tekib komponentide kristallidest koosnev segu. Sellele vastab nende sulamite sulamisdiagrammi kuju. Analoogilisi sulamisdiagramme annavad ka seatina ja antimoni, alumiiniumi ja tina, tina ja tsingi jt. sulamid.

Üldiselt võib öelda, et metallide *A* ja *B* sulami jahtumisel:

1) ala-eutektilised sulamid muutuvad hangumisel aineks, mis koosneb metalli *A* suurematest kristallidest eutektilise sulami ühtses massis;

2) üle-eutektilised sulamid muutuvad hangumisel aineks, mis koosneb metalli *B* suurematest kristallidest eutektilise sulami ühtses massis;

3) eutektiline sulam moodustab ühtse tahke massi, mis koosneb metallide *A* ja *B* väikestest kristallidest.

Esitatu on skemaatiliselt kujutatud joonisel 102.



Joon. 102. Metallide *A* ja *B* hangunud sulami struktuur sõltuvalt nimetatud metallide suhtelisest sisaldusest sulamis: *a* — puhta metalli *A* struktuur; *b* — ala-eutektilise sulami struktuur (metalli *A* liig); *c* — eutektilise sulami struktuur; *d* — üle-eutektilise sulami struktuur (metalli *B* liig); *e* — puhta metalli *B* struktuur.

Sulamiskõverate tundmine on suure praktilise tähtsusega metallurgias. Nende kasutamine võimaldab mõnikord toota üksikuid metalle puhtal kujul. Seatinamaagid näiteks sisaldavad sageli lisandina hõbedat. Niisugustest maakidest saadud seatina sisaldab mõnikord sellises koguses hõbedat, et osutub kasulikuks selle eraldamine seatinast. Selleks otstarbeks sulatatakse hõbedat sisaldav seatina ning lastakse aeglaselt jahtuda. Sulami jahtumisel eralduvad algul puhta seatina kristallid (tooraines sisaldub seatina eutektikumi suhtes liias). Eralduv seatina ammutatakse koppadega. Jahtuv sulam rikastub pidevalt hõbedaga, kuni muutub eutektiliseks. Maksimaalselt hõbedaga rikastatud sulamist puhutakse õhku läbi. Seejuures seatina oksüdeerub ning saadakse puhas hõbe.

Seni käsitlesime esimest tüüpi (kristallide segust koosnevate) sulamite sulamisdiagramme. Metallidevahelisi keemilisi ühendeid sisaldavad sulamid võivad sulamisdiagrammidel anda mitu muutepunkti, s. t. mitu eutektikumi sõltuvalt sulamis tekkinud keemiliste ühendite arvust. Tahketest lahustest koosnevad sulamid ei anna sulamisdiagrammil muutepunkte, sest nad ei moodusta eutektikumi. Selliste sulamite sulamistemperatuur muutub pidevalt nende koostise muutumisega.

§ 5. Metallide ja nende sulamite tähtsus. Metallide erakordselt suur tähtsus rahvamajanduses on tingitud nende mehaanilistest omadustest — kõvadusest, venitatavusest, sepistatavusest, tõmbetugevusest jne. ning samuti ka elektrijuhtivusest. Metallidest valmistatakse masinaid ja tööriistu. Kõikides transpordiliikides esinevad metallkonstruktsioonid ja -detailid: metallist on valmistatud rööpad, sillad, vedurid ja tsisternid; paljud uuemat tüüpi lennukid on täismetallilised; peamiselt metallist on valmistatud ka põllumajandusmasinad — traktorid, kombainid, haakeriistad (sahad, äkked jm.). Metallid on esmajärgulise tähtsusega riigikaitses: tankide, soomusrongide, soomusautode ja soomuslaevade ehitamiseks, suurtükkide ja mürskude tootmiseks jne. kulub hiigelkogustes metalle. Tööstuste seadmestik — tööriistad, tööpingid, katlad, torustikud jm. — valmistatakse peamiselt metallist. Kaasaegsed ehitused (tööstushooned, elamud ja teised hooned) vajavad samuti palju metalli (raudbetoon). Mõnedel juhtudel nõuavad hoonete keerukad konstruktsioonid uute metallisulamite loomist.

Metallide hulgas on tähtsuse poolest esikohal raud, mis moodustab ligi 95% kogu masinate kaalust. Abimaterjalideks on kroom, volfram, mangaan ja nikkel. Viimaseid kasutatakse peamiselt sulamites rauaga, mille kvaliteeti nad tunduvalt tõstavad. Järjest suuremat tähtsust omandab alumiinium, eriti sulamite kujul. Kergete ja vastupidavate sulamite valmistamiseks kasutatakse viimasel ajal ka magneesiumi. Vaske kasutatakse laialdaselt elektrotehnikas.

Elavhõbedat kasutatakse mitmesuguste aparaatide valmistamisel (termomeetrid, baromeetrid jne.). Kulda ja hõbedat kasutatakse müntide valmistamiseks, teiste metallide katmiseks (et vältida nende oksüdeerumist), kunstitoodete valmistamiseks jne. Plaatinat kasutatakse katalüsaatorina, samuti laboratooriumide ja tehaste happekindla aparatuuri (tiiglid, kausid jne.) valmistamiseks.

Suure tähtsusega on ka paljude metallide keemilised ühendid, näiteks kaaliumisoolad väetistena, elavhõbedasoolad desinfitseerimisvahenditena (sublimaat) ja ravimitena (kalomel), vasesoolad kahjurite tõrjevahenditena, naatriumisoolad tööstuse toorainetena (keedusool, sooda, glaubri sool), kaltsiumisoolad ehitusmaterjali-

dena (lubi, kips) ja põllumajanduses mulla lupjamisvahenditena (lubi) jne.

Üksikute metallide soolade tähtsust käsitlesime eelmistes peatükkides.

NSV Liidu maagirikkused on ammendamatud. Ei ole sellist metalli, mida NSV Liidus ei leiduks ning mille tootmisele poleks asutud. NSV Liit on metallurgia alal välismaast täiesti sõltumatu.

§ 6. Metallide keemilised omadused. Metallide keemiliseks iseärasuseks on nende võime moodustada ainult positiivselt laetud ioone. Kõik metallid võtavad keemilistest reaktsioonidest osa positiivse valentsiga keemiliste elementidena. Erinevalt metalloididest ei moodusta nad negatiivse valentsiga ioone.

Soolade vesilahuste või sulatiste elektrolüüsil kanduvad positiivselt laetud metalli-ioonid katoodile ning osutuvad seega katioonideks. Katioonide hulka kuulub ka vesinikuioon H^+.

Nagu teada, tekivad positiivse valentsiga metalli-ioonid aatomite poolt valentselektronide äraandmise teel.

Valentselektronide loovutamise kerguse põhjal reastuvad metallid ja vesinik järgmisse ritta (keemilise aktiivsuse rida):

K Na Ba Sr Ca Al Mn Zn Fe Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au.

Rea algul seisavad leelismetallid kaalium ja naatrium. Rea piirides on kaaliumil ja naatriumil kõige väiksem afiinsus oma valentselektronide suhtes ning nende aatomid moodustavad kõige kergemini positiivseid ioone. Järelikult kulgeb nimetatud metallide oksüdeerumine kõige energilisemalt. Leelismetallide oksüüdid on kõige püsivamad. Nad lahustuvad kergesti vees, moodustades seejuures leelisi, näiteks:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Ka metallidena on naatrium ja kaalium võimelised vett lagundama, tõrjudes seejuures vesinikuaatomeid veest välja ning moodustades leelisi, näiteks:

$$2H_2O + 2K = 2KOH + H_2\uparrow.$$

Leelismetallidele järgnevad kahevalentsed leelismuldmetallid baarium, strontsium ja kaltsium, mis moodustavad positiivseid ioone raskemini kui leelismetallid. Leelismuldmetallid oksüdeeruvad raskemini, lagundavad nõrgemalt vett jne. Mida kaugemal paremal asetseb metall keemilise aktiivsuse reas, seda suurem on tema aatomite võime valentselektrone kinni pidada. Seega iga metall tõrjub ühenditest välja mistahes teise metalli, mis asetseb temast selles reas paremal, näiteks:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu \qquad (1)$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Cu^{++} + Fe = Fe^{++} + Cu. \qquad (2)$$

Selle reaktsiooni puhul võtavad vase-ioonid raua-aatomitelt elektrone ära, kusjuures vask redutseerub, raud aga oksüdeerub. See on tingitud vaseaatomite suuremast afiinsusest valentselektronide suhtes. Ka iga teine metall redutseerib soolalahustest kõiki metalle, mis asetsevad keemilise aktiivsuse reas temast paremal.

Vastavalt keemilise elemendi aatomite ja valentselektronide vahelise sideme tugevnemisele suureneb metallide vastupidavus oksüdeerumisele ning väheneb nende oksüüdide ja hüdroksüüdide püsivus. Alumiiniumil, tsingil, seatinal ja mõnedel teistel metallidel ilmnevad juba amfoteersed omadused. Teiste sõnadega, need keemilised elemendid avaldavad metalliliste omaduste kõrval ka metalloidseid omadusi. Nii näiteks alumiinium moodustab alumiiniumhüdroksüüdi $Al(OH)_3$ — aine, mis on üheaegselt nõrk alus ja nõrk hape.

Rea parempoolsetel liikmetel (hõbe, kuld ja plaatina) on kõige suurem afiinsus valentselektronide suhtes, s. o. nad hoiavad neid kinni suurima jõuga; selle tagajärjel erinevad nad teistest metallidest väikese keemilise aktiivsuse poolest — nii näiteks ei oksüdeeru nad vahetult jne. Neid metalle nimetatakse mõnikord „väärismetallideks".

Keemilise aktiivsuse reas asetseb ka vesinik, sest ta moodustab katioone nagu metallidki. Metallid, mis asetsevad vesinikust vasakul, tõrjuvad teda lahjendatud hapetest välja, paremal asetsevad metallid aga ei tõrju. Tsingi reageerimisel väävelhappega näiteks toimub järgmine reaktsioon:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2H^{\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + H_2\uparrow . \qquad (3)$$

Vesinik redutseerub sel puhul tsingi elektronide arvel, kuna tsink oksüdeerub. Reaktsioonist (3) nähtub, et vesinikuaatomitel on suurem afiinsus valentselektronide suhtes kui tsingiaatomitel. Vase-aatomitelt aga pole väävelhappes sisalduvad vesinikuioonid võimelised elektrone ära võtma ning vesinik ei saa sel juhul vase arvel redutseeruda.* Vastupidi, on teada isegi juhtumeid, kus vesinik kõrgel rõhul ise oksüdeerub, redutseerides niisuguste metallide ioone, nagu vask, hõbe ja kuld. Seejuures tõrjub vesinik neid metalle sooladest välja järgmise võrrandi kohaselt (vase puhul):

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2 = Cu + 2H^{\cdot}. \qquad (4)$$

Seega:

1) *mida vasemal asetseb metall keemilise aktiivsuse reas, seda a) suurem on tema keemiline aktiivsus, b) suurem on tema redutseerimisvõime, c) kergemini ta oksüdeerub ja d) raskemini ta redutseerub ioonidest;*

* Kontsentreeritud väävelhappega reageerib vask soojendamisel võrrandi kohaselt: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$, kuid see reaktsioon on teistsuguse iseloomuga kui käsitletavad reaktsioonid.

2) *mida paremal asetseb metall keemilise aktiivsuse reas, seda a) väiksem on tema keemiline aktiivsus, b) väiksem on tema redutseerimisvõime, c) raskemini ta oksüdeerub ja d) kergemini ta redutseerub ioonidest;*

3) *iga metall tõrjub soolade vesilahustest välja (redutseerib) kõikide nende metallide katioone, mis asetsevad keemilise aktiivsuse reas temast paremal;*

4) *metallid, mis asetsevad keemilise aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad teda lahjendatud hapetest välja (redutseerivad). Metallid, mis asetsevad keemilise aktiivsuse reas vesinikust paremal, ei tõrju teda hapetest välja.*

Metallide omadusi iseloomustavad andmed on koondatud tabelisse lk. 397.

Kõik metallid peale kulla ühinevad vahetult väävliga, moodustades seejuures sulfiide. Plaatina reageerib väävliga ainult peene pulbri kujul. Tükis (lehekese või traadi kujul) plaatina, samuti nagu kuldki, väävliga ei reageeri. Leelismetallid ning samuti ka magneesium ja kaltsium ühinevad väävliga soojendamisel plahvatusega. Ka tsink, alumiiniumipulber ja magneesium reageerivad väävliga plahvatuslikult. Ülejäänud metallid reageerivad väävliga vastavalt nende asukohale keemilise aktiivsuse reas.

Kõik metallid ühinevad vahetult halogeenidega. Plaatina- ja kuldkloriidi saadakse plaatina ja kulla töötlemisel kuningveega. Metallid reageerivad halogeenidega nagu hapniku ja väävligagi keemilise aktiivsuse rea kohaselt. Kaalium ja broom näiteks reageerivad plahvatusega, kuna alumiinium süttib broomis. Teised metallid reageerivad vähem energiliselt. Kõige energilisemalt reageerivad metallid fluoriga, seejärel alanevas järjekorras kloori, broomi ja joodiga.

Käsitletut kokku võttes võib öelda, et

1) *metallid on elektriliselt positiivsed keemilised elemendid, mis avaldavad ühendites ainult positiivset valentsi;*
2) *metallid moodustavad vedelates elektrolüütides katioone;*
3) *tüüpilised metallid moodustavad aluseid, samal ajal kui metalloidid moodustavad happeid.*

§ 7. Metallilise oleku olemus. Keemilise elemendi metallilised omadused ei avaldu ainult tema elektriliselt positiivses olekus ja võimes moodustada aluseid; need omadused on küll väga tähtsad, kuid ei ammenda veel kõiki metallilisi omadusi. Täpselt võttes pole metallilisus üksikute aatomite omadus, vaid ta avaldub seal, kus esineb aatomite v a s t a s t i k u n e t o i m e. Selle parimaks kinnituseks on tõik, et leelismetallide, elavhõbeda jt.

Metallide keemilise aktiivsuse (elektrokeemiline) rida

Metallide rida	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	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 veest vesiniku välja soojendamisel									—	Ei tõrju veest vesinikku välja				
Metallide toime hapetesse	Tõrjuvad hapetest vesiniku välja, kusjuures tekib sool ja eraldub vesinik (ainult lahjendatud väävelhappest; HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 oksüdeerivad metalle, kusjuures tekivad sool, vesi ja hapete redutseerumise saadused)											—	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					Metalli redutseerimine süsinikuga, aluminotermia, vesilahuste elektrolüüs								Ühendi lihtne kuumutamine	—		
Metallide rida	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

aurudel puuduvad metallidele iseloomulikud omadused. Edasi on teada, et metallilised omadused pole omased üksnes metallidele. Kunstlikult valmistatud aine $C_3H_8Hg_2$ näiteks on hea elektrijuht ning kokkupressitud olekus on tal metalliläige (vase värvus). Lõpuks on teada rida metallide ühendeid metalloididega, milledel on samuti mõningaid metallilisi omadusi. Seega on õigem kõnelda aine metallilisest olekust.

Kaasaegsed metallilise oleku teooriad ütlevad, et metallide metalliline olek on tingitud vabade elektronide olemasolust nendes. Vabade elektronide olemasolu metallides kinnitavad järgmised faktid:

1) metallid on (võrreldes metalloididega) head elektrijuhid;

2) metallide soojendamisel tekib vabade elektronide voog; analoogilist nähtust on täheldatud ka valguse toimimisel metallidesse;

3) on tõestatud metallis inertsi mõjul toimuva elektronide liikumise fakt. Kui näiteks mingi väga kiiresti liikuva metallitüki kiirust järsult muuta, siis jõuavad elektronid inertsi toimel temast ette või, vastupidi, jäävad temast maha. Selle tagajärjel tekivad metallitüki otstes elektrilaengud (kuigi väga väikesed).

Paljude füüsikute poolt avaldatud arvamust, et elektronide olek metalli sisemuses vastab gaasi olekule kõrgel rõhul, kinnitab teataval määral mõnede vedelas ammoniaagis lahustuvate metallide käitumine. Teatav kogus naatriumi küllastatud lahust ammoniaagis näiteks sisaldab 23 g naatriumi ja 93 g ammoniaaki. Eraldi võetuna on 23 g naatriumi ruumala ligikaudu 22 cm^3, 93 g ammoniaagi ruumala aga 137 cm^3 (temperatuuril —33° C). Ruumalade summa on seega 159 cm^3, kuna lahuse tegelik ruumala nimetatud temperatuuril on 200 cm^3. Seega moodustab ruumala suurenemine 41 cm^3 ehk 25%. Niisugust ruumala suurenemist ei täheldata ühegi teise teadaoleva lahustumise juhu puhul.

Ruumala suurenemise põhjustajaks peetakse lahustunud metalli elektrone. Vabanedes „kokkusurutud" olekust, milles ta oli tahkes metallis, täidab elektrongaas lahustumisel suhteliselt suure ruumala.

Kirjeldatud lahuste elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi uurimiste tulemused lubavad oletada, et lahustuva metalli aatomid lagunevad positiivseteks ioonideks (mis on samased sellesama metalli soola positiivsete ioonidega) ning vabadeks elektronideks, näiteks (naatriumi puhul):

$$Na \rightleftarrows Na^+ + e. \qquad (1)$$

Vabade elektronide olemasolu metallide ammoniaagilahustes tõestub ka nende lahuste omadustega. Nii on kõik need lahused ühesuguse värvusega: väikese kontsentratsiooniga lahused on ere-taevassinise värvusega, kuna tugevasti kontsentreeritud lahused on peegelduvas valguses läikiva vaskpunase värvinguga (neil on metalliläige). See on seletatav asjaoluga, et metallide ammo-

niaagilahuste värvus on tingitud just vabadest elektronidest kui kõikide niisuguste lahuste ühisest koostisosast.

Ka redutseerumisreaktsioonid kinnitavad elektronide olemasolu metallide lahustes. Nagu teada, toimub redutseerumisel elektronide liitumine redutseeruva elemendi aatomite või ioonidega. Selgub, et metallide ammoniaagilahused on äärmiselt tugevad redutseerijad, võib-olla isegi kõige aktiivsemad kõikidest teadaolevatest redutseerijatest. Naatriumi ammoniaagilahus näiteks redutseerib vismuti ühendist $BiCl_3$ (ioon Bi^{+++}) ühendiks Na_3Bi (ioon Bi^{---}) vastavalt võrrandile:

$$BiCl_3 + 6Na = Na_3Bi + 3NaCl$$

ehk elektronprotsessina:

$$Bi^{+++} + 6e = Bi^{---}.$$

Käesoleval ajal on tõestatud, et metallide aatomite dissotsieerumine katioonideks ja elektronideks, näiteks naatriumi puhul võrrandi (1) kohaselt, toimub ka tahketes metallides.

§ 8. Metallide leidumine looduses. Kuuendas paragrahvis toodud metallide keemilise aktiivsuse reast selgub, miks mõningaid metalle leidub looduses puhtal kujul, teisi aga ainult keemiliste ühenditena. Kulda ja plaatinat näiteks leidub looduses ainult ehedate metallidena. Harvemini leidub ehedat hõbedat ja vaske ning veel harvemini ehedat elavhõbedat, tina ja mõningaid teisi metalle. Nimetatud rea vasaku poole elemente ei leidu looduses puhtal (ehedal) kujul, vaid ainult ühenditena, sest nad oksüdeeruvad väga kergesti. Metallide saamiseks kasutatavaid looduslikke keemilisi ühendeid nimetatakse üldiselt m a a k i d e k s.

Praktikas nimetatakse maagiks ainult niisugust metallisisaldavat kivimit, millest tehnika antud arenemisastmel on majanduslikult kasulik toota metalli. Mõiste „maak" laieneb tehnika täiustumisega. Nii töödeldakse käesoleval ajal kivimeid, mida varem loeti kõlbmatuks.

Kitsamas mõttes nimetatakse maakideks ainult raskete metallide looduslikke ühendeid.

Kerged metallid moodustavad peamiselt kloriide, sulfaate, fosfaate, karbonaate ja teisi soolasid, rasked metallid aga oksüüde ja sulfiide (viimaseid tuntakse püriitide, läikide, helkide jt. nimetuste all). Mõnikord esinevad oksüüdidena ka kerged metallid. Nii näiteks on alumiiniumi tähtsaim maak boksiit vett sisaldav alumiiniumoksüüd ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$).

Tähtsamaid metalle leidub looduses järgmisel kujul:

1. Ehedalt: Au, Pt, Ag, Cu, Hg, Ir, Pd.
2. Oksüüdidena: Fe, Al, Sn, Cr, Mn, W, Cu.
3. Sulfiididena: Cu, Pb, Zn, Ni, Ag, Hg, Bi, Co, Mo.
4. Karbonaatidena: Fe, Zn, Cu, Mg, Mn, Pb.
5. Silikaatidena: Ni, Cu, Mn.
6. Kloriididena: Ag, Cu, Mg, (Na, K).

Tähtsamatest mineraalsetest maakidest nimetame järgmisi:

1. E h e d a d m e t a l l i d: kuld, hõbe, vask, plaatina.
2. O k s ü ü d i d:

Fe_2O_3 — hematiit; selle maagi teisend — punane rauamaak (punane raudkivi)

Fe_3O_4 — magnetiit ehk magnetrauamaak; koostiselt raud(II)raud-(III)oksüüd: $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3$
$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — limoniit, pruun rauamaak (raudhüdroksüüd)
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — hetiit
$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ — boksiit
Al_2O_3 — korund
SnO_2 — kassiteriit (tinakivi)
ZnO — tsinkiit
Cu_2O — kupriit (punane vasemaak)
MnO_2 — pürolusiit
$Fe(CrO_2)_2$ — kromiit (kroomraudkivi)

3. Sulfiidid:

PbS — galeniit (seatinaläik)
ZnS — sfaleriit (tsinkläik)
Cu_2S — kalkosiin (vaskläik)
FeS_2 — püriit (raud- ehk väävelrähk)
$CuFeS_2$ — kalkopüriit (vaskrähk)
FeAsS — arseenopüriit (arseenisrähk)
NiAsS — nikkelarseenläik
CoAsS — koobaltläik
HgS — kinaver
Ag_2S — argentiit (hõbeläik)
MoS_2 — molübdeniit (molübdeenläik)
Sb_2S_3 — stibniit (antimonläik)
Ag_3SbS_3 — pürargüriit

4. Karbonaadid:

$FeCO_3$ — sideriit (rauapagu)
$ZnCO_3$ — galmei (tsingipagu)
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — malahhiit
$BaCO_3$ — viteriit
$PbCO_3$ — tserussiit (valge seatinamaak)
$MgCO_3$ — magnesiit

5. Kloriidid:

AgCl — kerargüriit (sarvhõbe)

Maake, mis sisaldavad kahte või mitut tehnilise tähtsusega metalli, näiteks seatina ja hõbedat, vaske ja tsinki, rauda ja vanaadiumi jne., nimetatakse polümetallilisteks maakideks. Maake, mis peale metallilise põhikomponendi sisaldavad veel eraldatavaid väärtuslikke metalloide, nimetatakse kompleksmaakideks. Kompleksmaagid on näiteks Kertši rauamaagid, mis peale raua sisaldavad veel vanaadiumi, arseeni ja fosforit. Väga väärtuslikud on Uraali titaanomagnetiidid, mis sisaldavad rauda, vanaadiumi, kroomi ja titaani.

Eristatakse looduslikke ja kunstlikke maake. Looduslikke maake kaevandatakse maapõuest mitmesuguste kivimite näol. Kunstlike maakide hulka kuuluvad mõnede tööstuste jäätmed, mida metallurgias kasutatakse metallide saamise lähteainetena (näiteks väävelhappetööstuse särdamisjääk, mida kasutatakse malmi tootmiseks).

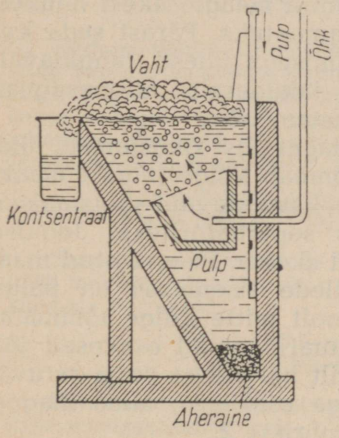
Maak koosneb maagiainest (maagi põhikomponent) ja lisanditest. Maagiaineks on metalli mingisugune puhas keemiline ühend, näiteks elavhõbesulfiid HgS kinaveris, tina(IV)oksüüd SnO_2 tinakivis jne. Maagiainet leidub puhtal kujul väga harva.

On kahte liiki lisandeid. Ühed neist suurendavad ainult maagi kaalu ning oma juuresolekuga vähendavad maagi suhtelist metallisisaldust. Neid lisandeid nimetatakse ballastlisanditeks ning nad moodustavad maagi „aheraine". Selliste lisandite hulka kuuluvad peamiselt kvarts, lubjakivi, päevakivi jt.

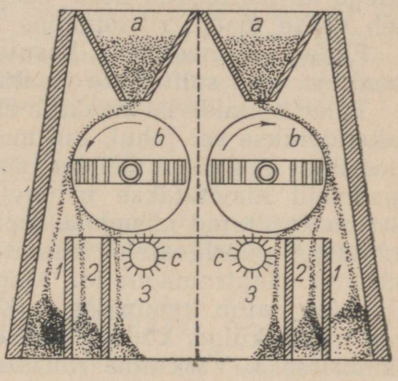
Peale ballastlisandite võib maagis leiduda aineid, mis halvendavad toodetava metalli kvaliteeti. Selliseid lisandeid nimetatakse kahjustavateks lisanditeks. Rauamaakides on kõige ebasoovitavamateks lisanditeks sulfiidid, sest väävel halvendab tunduvalt malmi ja terase kvaliteeti.

Eristatakse rikkaid ja vaeseid maake. Iga maagi kohta on kindlaks määratud minimaalne metallisisaldus, mille puhul metalli tootmine maagist on veel majanduslikult tasuv. Mõned põhimetalli poolest vaesed maagid sisaldavad küll väärtuslikke lisandeid, mis teevad niisuguste maakide töötlemise tasuvaks, kuid enamikul juhtudel püütakse vaeseid maake aheraine kõrvaldamise teel kunstlikult rikastada.

§ 9. Maakide rikastamine. Floteerimine. Tuntakse mitut maagi kunstliku rikastamise menetlust. Hästi peenestatud maagi segamisel veega näiteks sadestub puhas maagiaine oma suhteliselt



Joon. 103. Floteerimisseadme skeem.



Joon. 104. Magnetilise separaatori skeem: *a* — punker; *b* — trummel; *c* — hari.

suurema erikaalu tõttu kiiremini kui lisandid. Sademelt sogast vedelikku ära valades saadakse materjal, mis sisaldab rohkem puhast maagiainet kui lähtemaak (uhtmine). Mõnikord kõrvaldatakse aherainеid ka rikastatavale maagile suunatud veejoa abil.

Tehniliselt kõige täiuslikumaks maagi rikastamise menetluseks on floteerimine*, mis põhineb sellel, et kõik maagi koostis-

* Floteerimine tähendab ladina keeles ujutamist.

osad ei märgu veega ühtlaselt hästi. Floteeritav maak jahvatatakse peeneks pulbriks ning segatakse veega. Saadud segule, mida nimetatakse pulbiks, lisatakse mõnda vahtutekitavat ainet (petrooleumi, õli vm.). Pulp juhitakse eritorustiku kaudu floteerimisseadme mahutisse (joon. 103), kus teda kogu aeg intensiivselt segatakse. Läbi pulbi puhutakse tugev õhujuga, mille tõttu mahuti pinnale tekib rikkalikult vahtu. Et aheraine osakesed märguvad tavaliselt hästi veega, siis ei kleepu nad õhumullikeste külge ja sadestuvad mahuti põhja. Seevastu puhta maagi ja eheda metalli osakesed, mis märguvad tavaliselt halvasti veega, kleepuvad õhumullikeste külge, tõusevad pinnale ning lähevad vahu koostisse. Väärtuslikku maaki sisaldav vaht voolab üle mahuti ääre ning kogutakse eraldi anumasse. Maagi eraldamisel vahust saadakse nn. kontsentraat, mis sageli ei sisalda peaaegu üldse kõrvalaineid (aherainet).

Floteerimisprotsessi jäätmeid nimetatakse „maagiuhtmeteks". Sulfiide sisaldavate maakide rikastamisel saadud maagiuhtmed on väävlirikkad ning neid kasutatakse väävelhappe saamiseks.

Juhul, kui maagiosakesed oma pinna omaduste tõttu märguvad niisama hästi kui aherainеosakesed, on maagi rikastamine floteerimise teel raskendatud. Sellisel juhul lisatakse pulbile erilisi aineid, nn. flotoreagente, mis ainult maagiosakesi õhukese kilega kattes teevad need veega märgumatuks. Pärast seda kulgeb vaese maagi rikastamine floteerimisega täiesti rahuldavalt.

Floteerimismeetodit kasutatakse laialdaselt mitmesuguste maakide, eriti sulfiidsete maakide rikastamiseks.

Tuleb mainida ka maakide elektromagnetilist rikastamist, mida rakendatakse sel juhul, kui magnet tõmbab külge puhast maaki, aherainet aga mitte. Selleks otstarbeks kasutatavaid spetsiaalseid seadmeid nimetatakse magnetilisteks separaatoriteks. Joonisel 104 on kujutatud niisuguse separaatori skeem. Peenestatud maak juhitakse pöörlevatele trumlitele, millede sisemuses on paigal püsivad elektromagnetid. Magneti poolt mitte külge tõmmatav aheraine satub kambrisse *1*. Kõige rauarikkamad osakesed jäävad trumli külge, kõrvaldatakse trumlilt harjadega *cc* ja satuvad kambrisse *3*. Väiksema rauasisaldusega osakesed, mida magnet tõmbab nõrgemalt külge, langevad kambrisse *2*.

§ 10. Metallide saamine maakidest. Metallurgia. Metallurgia tegeleb metallide ja sulamite saamisega tööstuslikus ulatuses. Keemilisi protsesse, mida kasutatakse metallide saamiseks maakidest, nimetatakse metallurgilisteks protsessideks; oma olemuselt on nad redutseerumisprotsessid. Nii näiteks tinakivi (kassiteriidi) SnO_2 kuumutamisel söega saadakse tina puhta metallina. Reaktsiooni võrrand:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO \uparrow .$$

Metallurgia laialdane valdkond jaguneb kolme ossa: 1) hüdrometallurgiaks, 2) pürometallurgiaks ja 3) elektrometallurgiaks.

1. Hüdrometallurgia hõlmab menetlusi metallide saamiseks nende soolade lahustest. Hüdrometallurgias kasutatakse suures ulatuses „ekstraheerimist", s. t. lahustuva aine eraldamist lahustumatust vastavate lahustite abil. Lahustitena kasutatakse vedelikke, mis lahustavad maagist ainult toodetavat metalli, mitte aga aherainet ega väärtuseta mineraale. Lahustiteks on lahjendatud väävelhape, kaaliumtsüaniidi-lahus, ammooniumhüdroksüüd NH_4OH, väävlishape, kolmevalentse raua soolade ja teiste ainete lahused. Vask(II)oksüüdi sisaldava vasemaagi töötlemisel lahjendatud väävelhappega näiteks kulgeb järgmine reaktsioon:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Vask läheb lahusesse vasksulfaadina $CuSO_4$. Kui maagid sisaldavad vaske vasksulfiidina CuS, siis kulgeb nende töötlemisel raud(III)sulfaadi $Fe_2(SO_4)_3$ lahusega järgmine reaktsioon:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S.$$

Ka selle reaktsiooni puhul läheb vask lahusesse vasksulfaadina $CuSO_4$. Saadud lahustest eraldatakse metalliline vask kas elektrolüüsi teel või tõrjutakse rauaga* välja järgmise võrrandi kohaselt:

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

Hüdrometallurgilise menetluse abil saadakse ka kulda ja hõbedat. Nimetatud ehedate metallide tootmise lähteained sisaldavad tavaliselt palju aherainet. Sageli esineb metall (kuld) kvartsisoontes. Pärast peenestamist töödeldakse niisugust maaki naatriumtsüaniidi NaCN või kaaliumtsüaniidi KCN lahusega. Viimased lahustavad õhuhapniku juuresolekul hõbedat ja kulda järgmise võrrandi kohaselt:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH;$$
$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4NaAg(CN)_2 + 4NaOH.$$

Saadud komplekssoolade lahustest eraldatakse kuld ja hõbe kas elektrolüüsi teel või tõrjutakse välja aktiivsemate metallidega, näiteks tsingiga. Reaktsioonide võrrandid:

$$2NaAu(CN)_2 + Zn = Na_2Zn(CN)_4 + 2Au;$$
$$2NaAg(CN)_2 + Zn = Na_2Zn(CN)_4 + 2Ag.$$

Hüdrometallurgiliste menetluste hulka kuulub ka kulla saamine elavhõbedaga amalgaamimise teel.

Peale vase, kulla ja hõbeda saadakse hüdrometallurgiliste menetluste abil veel tsinki, kadmiumi ja mõningaid teisi metalle.

2. Pürometallurgia on metallurgia tähtsaim menetlus, mille puhul metalle redutseeritakse maakidest kütuse põletamisel saadaval kõrgel temperatuuril.

Pürometallurgiliste protsesside puhul on redutseerijateks süsinik, alumiinium ja mõnikord ka vesinik.

Redutseerimine söega on kõige tähtsam menetlus metallide saamiseks nende oksüüde sisaldavatest maakidest. Metalli saa-

* Rauda kasutatakse sel juhul kas vanaraua või jäätmete kujul.

miseks segatakse maak söega ning kuumutatakse. Kupriidi (punase vasemaagi) Cu_2O puhul avaldub redutseerumisprotsess järgmise võrrandiga:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO\uparrow.$$

Sulfiide sisaldava maagi redutseerimisele eelneb tema särdamine (põletamine õhu juuresolekul) oksüüdiks, näiteks:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow,$$

mille järel teda redutseeritakse söega:

$$ZnO + C = Zn + CO\uparrow.$$

Mõnede metallide redutseerimine alumiiniumiga põhineb alumiiniumi omadusel ühineda kõrgel temperatuuril metallide oksüüdide koostisse kuuluva hapnikuga. Raud(III)oksüüdi Fe_2O_3 ja metallilise alumiiniumi pulbrite segu näiteks reageerib põlemisel järgmise võrrandi kohaselt:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe + 198 \text{ kcal}.$$

Reaktsioonil vabaneb nii suur hulk soojust, et eralduv raud sulab. Raud(III)oksüüdi ja alumiiniumi segu nimetatakse *termiidiks* ning metalli redutseerimist alumiiniumiga *aluminotermiaks*. Paljusid raskesti sulavaid metalle (näiteks kroomi, mangaani, volframit jt.) saadakse käesoleval ajal aluminotermia abil.

Aluminotermilise menetluse väljatöötamise au kuulub vene teadlasele N. N. Beketovile (1826—1911), kes avastas selle reaktsiooni aastal 1859. Oma uurimuste põhjal järjestas ta kõik tema poolt uuritud metallid ritta, mis ühtib käesoleval ajal kehtiva metallide keemilise aktiivsuse reaga.

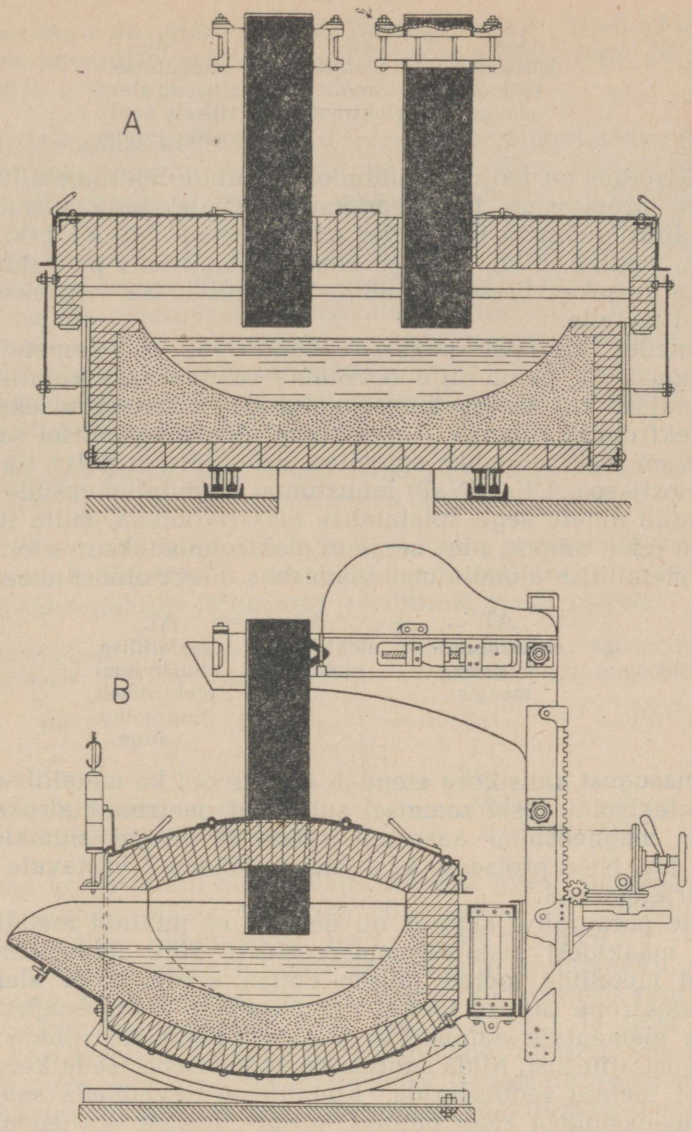
Vesinikku kasutatakse redutseerijana molübdeeni, volframi ja mõnede teiste metallide saamisel.

3. *Elektrometallurgia*. Sõltuvalt kasutatava elektrivoolu ülesannetest jaguneb elektrometallurgia elektrotermiaks ja elektrolüüsiks.

a) *Elektrotermia* puhul kasutatakse elektrienergiat kõrge temperatuuri saamiseks, mis on tarvilik metallide redutseerimiseks maakidest. Seega seisab vahe pürometallurgia ja elektrotermia vahel ainult kuumutamisviisis; esimesel juhul saadakse vajalik soojus kütuse põletamisel, teisel juhul aga elektrienergia abil, kuna redutseerijaks on üks ja sama aine.

Elektrotermilised protsessid viiakse läbi vastava konstruktsiooniga elektriahjudes. Joonisel 105 on kujutatud üks väga levinud elektriahi. Selles ahjus tekib süsielektroodide ja metalli vahel elektrikaarleek, mille soojuse arvel kulgevadki pürometallurgilised protsessid.

Elektriga kuumutamisel on kütuse abil kuumutamisega võrreldes mitmeid eeliseid: on võimalik saavutada väga kõrgeid temperatuure (kuni 3500° C ja rohkem), kuumutus on kergemini reguleeritav ning kontrollitav jne.



Joon. 105. Elektriahju skeem: *A* — pikilõige; *B* — ristilõige.

b) *Elektrolüüs* on metallide saamise elektrokeemiline menetlus. Elektrivoolu ülesanne seisab sel juhul redutseeriva toime avaldamises: ta annab elektrone, mis on vajalikud metalli-ioonide redutseerimiseks elektriliselt neutraalseteks aatomiteks. Kaltsiumi-ioonide redutseerimist sulatatud kaltsiumkloriidist näiteks saab skemaatiliselt kujutada järgmiselt:

$Ca^{\cdot\cdot}$	+	$2e$	=	Ca.
kaltsiumi-katioon soolas		elektri-voolu elektronid		metallilise kaltsiumi elektriliselt neutraalne aatom

Elektrolüüs on paljudel juhtudel metallide hüdrometallurgilise saamise protsesside lõppstaadiumiks. Peale selle kasutatakse elektrolüüsi mõnede metallide, näiteks vase (vt. XI ptk., § 4), hõbeda, seatina, nikli, raua jt. elektrokeemiliseks puhastamiseks (rafineerimiseks). Elektrokeemilisel rafineerimisel saadakse väga puhtaid metalle.

Mõnedel juhtudel etendab elektrivool elektrometallurgias kahesugust osa: ta on nii elektrolüüdi sulatamiseks vajaliku soojuse andjaks kui ka maakidest metallide redutseerimiseks vajalike elektronide allikaks. Alumiiniumi elektrokeemilisel saamisel näiteks on elektrolüüdiks sulatatud krüoliidis (krüoliit on mineraal koostisega $AlF_3 \cdot 3NaF$) lahustunud alumiiniumoksüüd Al_2O_3. Nimetatud ainete segu sulatatakse elektrivooluga, mille tugevus on mitu tuhat amprit, ning seejärel elektrolüüsitakse vedel suland puhta metallilise alumiiniumi saamiseks. Elektrolüüsi skeem:

$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	+	$3e$	=	Al.
alumiiniumi-katioon maagis		elektrivoolu elektronid		metallilise alumiiniumi elektriliselt neutraalne aatom

Samasugust kaksikosa etendab elektrivool ka metallilise naatriumi elektrolüütilisel saamisel sulatatud naatriumhüdroksüüdist NaOH, magneesiumi saamisel sulatatud magneesiumkloriidist $MgCl_2$ jne. Neid protsesse käsitletakse lähemalt vastavate metallide kirjeldamisel.

Selle paragrahvi alguses oli öeldud, et puhtaid metalle saadakse maakidest redutseerumisprotsessi abil. Redutseerumisel peavad metallide ioonid juurde võtma kindla arvu elektrone. Neid elektrone saavad ioonid redutseerijalt. Mitmesuguste keemiliste elementide aatomid ei avalda valentselektronide suhtes ühesugust afiinsust. Mida suurem on see afiinsus, seda kergem on maagist metalli redutseerida. Metallilise elavhõbeda saamiseks elavhõbeoksüüdist HgO näiteks piisab lihtsast soojendamisest: elavhõbeda-ioonid võtavad sel puhul hapniku-ioonidelt elektrone ära ning elavhõbe eraldub puhtal kujul. Samal viisil ei ole aga võimalik saada näiteks rauda: raua saamiseks oksüüdist tuleb kasutada juba võimsamat redutseerijat — sütt. Et leelis- ja leelismuldmetallide aatomite side valentselektronidega on nõrk, siis pole neid metalle võimalik redutseerida samade menetluste abil, mida kasutatakse raskete metallide redutseerimisel. Sel juhul tuleb kasutada kõige võimsamat redutseerijat — elektrivoolu — ning teostada sulatatud ühendite elektrolüüs. Seega on metallide

redutseerimine maakidest samuti tihedalt seotud varem käsitletud metallide keemilise aktiivsuse (elektrokeemilise) reaga (vt. tabelit lk. 397).

§ 11. Metallide korrosioon. Korrosiooniks nimetatakse metalli hävimist teda ümbritseva keskkonna mõjul ning sellega kaasnevat metalli keemiliste ühendite tekkimist. Üldtuntud korrosiooninähtus on raua roostetamine. Sel puhul raudesemetel tekkiv pruun kohev roostekiht koosneb peamiselt raud(III)oksüüd-hüdraadist, mis koostiselt vastab ligikaudu valemile $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Raud esineb selles ühendis positiivselt kolmevalentse ioonina. Korrosiooniprotsessis kaotavad elektriliselt neutraalsed raua-aatomid seega elektrone ning muutuvad positiivselt laetud ioonideks.

Elektronide äraandmine aatomi poolt kujutab enesest oksüdeerumist. Seega võib öelda, et

metalli korrosioon seisab tema iseenesest toimuvas oksüdeerumises metalli ümbritseva keskkonna mõjul.

Järelikult on korrosioon vastupidiseks protsessiks metallide vabanemisele maakidest, mis põhineb metalli-ioonide redutseerumisel. See nähtub järgmisest võrdlusest (raua puhul):

Metalli-ioon maagis		Puhta metalli aatom	Puhta metalli aatom		Metalli-ioon roostekihis
$Fe^{\cdots}$	$\rightarrow$	$\overset{0}{Fe}$	$\overset{0}{Fe}$	$\rightarrow$	$Fe^{\cdots}$
$\uparrow$			$\downarrow$		
$3e$			$3e$		
Metalli vabanemine maagist (redutseerumine)			Metalli korrosioon (oksüdeerumine)		

Seega korrosioonil metall nagu muutub uuesti maagiks.

Korrosiooniprotsess võib olla põhjustatud ja tingitud reast teguritest, mida nimetatakse korrodeerivateks teguriteks. Nende tegurite hulka kuulub eriti õhuhapniku ja veeauru toime, mis tugevneb tunduvalt, kui õhk sisaldab suuremates või väiksemates kogustes CO_2, H_2S, SO_2, HCl ja teisi gaase. Suure korrodeeriva toimega on ka soolade lahused. Siia kuulub näiteks mereveest tingitud korrosioon (sadamate veealuste ehituste hävimine, laevade veealuste osade söövitumine jne.). Väga aktiivseks korrodeerivaks teguriks on metalli pinnaga kokku puutuvad vesiniku-ioonid, mida tuleb eriti silmas pidada keemilise aparatuuri ehitamisel, hapete ja hapude vedelike säilitamisel ja transportimisel jne.

Et metalli korrosioon on seotud tema üleminekuga ioonilisse olekusse, siis on metalli korrosioonikindlus seda suurem, mida tugevamini tema aatom hoiab kinni oma valentselektrone. Järelikult metalli suurem või väiksem korrodeeruvus sõltub tema asukohast metallide keemilise aktiivsuse reas (elektrokeemilises

reas): mida kaugemal vasakul asetseb metall selles reas, seda kergemini allub ta korrosioonile; mida kaugemal paremal asetseb metall, seda vastupidavam ta on korrosioonile. Kaalium ja naatrium oksüdeeruvad õhu käes äärmiselt kiiresti, samal ajal kui hõbe, kuld ja plaatina õhu käes ei oksüdeeru ning on üldse väga korrosioonikindlad.

Vaatamata sellele, et alumiinium ja tsink asetsevad elektrokeemilises reas rauast vasakul, on nad tegelikult viimasest suurema korrosioonikindlusega. See on tingitud asjaolust, et nimetatud metallide pinnale tekib väga õhuke, kuid tugev oksüüdikiht. Tekkinud oksüüdikiht katab tihedalt metalli ning kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest.

Mõnede metallide pinnale saab niisugust kaitsekihti tekitada tugevate oksüdeerijate toimel. Kui asetada näiteks raudnael kontsentreeritud lämmastikhappesse, siis kattub tema pind oksüüdikihiga; raud, nagu öeldakse, passiveerub*. Tekkinud oksüüdikiht on nii õhuke, et ta on silmale nähtamatu, kuid vastandina tavalisele roostekihile on ta väga tihe. Niisugune kiht kaitsebki rauda korrosiooni eest. Samal viisil on võimalik passiveerida ka kroomi. Metalle passiveerivaid aineid nimetatakse passiveerijateks. Niisugusteks aineteks on tugevad oksüdeerijad. Rauda passiveerib ka hüdroksüül-ioon OH'.

On kerge tõestada, et näiteks alumiiniumi katva oksüüdikihi vigastumisel korrodeerub metall väga sügavalt. Selleks kõrvaldatakse alumiiniumiribalt oksüüdikiht kuuma naatriumhüdroksüüdi-lahusesse kastmise teel; seejärel loputatakse alumiiniumiriba rohke veega, asetatakse mõneks minutiks mingi elavhõbedasoola [$Hg(NO_3)_2$ või $HgCl_2$] lahusesse, loputatakse uuesti veega ja hõõrutakse kuivaks. Alumiinium tõrjub elavhõbeda soolast välja, kusjuures riba pinnal tekib mõlemate metallide sulam, mis takistab tiheda ja tervikliku kaitsekihi tekkimist. Selliselt töödeldud alumiiniumi pind kattub silmanähtavalt kiiresti kasvava koheva alumiiniumoksüüdi-kihiga, mis pudeneb maha, tekib uuesti jne. kuni alumiiniumi täieliku hävimiseni.

§ 12. Korrosiooni liigid. Eristatakse kolme põhilist korrosiooni liiki: 1) keemilist, 2) elektrolüütilist ja 3) elektrilist korrosiooni.

1. Keemilise korrosiooni põhjustajateks on mitmesugused keemiliselt aktiivsed ained — happed, leelised, soolad. Leelistega töötamisel näiteks tuleb silmas pidada viimaste korrodeerivat toimet reaktsioonianumatesse. Selleks otstarbeks ei tohi mingil juhul kasutada alumiiniumanumaid, sest alumiinium lahustub leelises järgmise võrrandi kohaselt:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\text{naatriummeta-aluminaat}}{2NaAlO_2} + 3H_2 \rightarrow .$$

Töötamisel lahjendatud hapetega ei tohi kasutada rauast, tsingist ja teistest taolistest metallidest anumaid.

* Lahjendatud lämmastikhappes raud lahustub, moodustades seejuures raud(III)nitraadi $Fe(NO_3)_3$.

Keemilise korrosiooni erijuhuks on gaasidest tingitud korrosioon, näiteks metalli hävimine hapniku ja kütuse põlemissaaduste toimel kõrgel temperatuuril (kolde metallosade hävimine põlemisgaaside toimel).

2. Elektrolüütiline korrosioon toimub kahe eri metalli kokkupuutel elektrolüüdi juuresolekul. Viimaseks on tavalistes tingimustes vesi, mis enamikul juhtudel sisaldab (kuigi väikestes kogustes) lahustunud süsihappegaasi CO_2 ja vääveldioksüüdi SO_2 (kütuste põlemise saadused tehaste, raudteede jne. läheduses). See on nn. galvaaniline korrosioon. Tuntakse ka nn. mikrokorrosiooni, mille põhjustajaks on metalli heterogeensus (koostise ebaühtlus lisandite sisalduse tõttu). Mida puhtam on metall, seda vastupidavam on ta korrosioonile. Tehnilise raua suhteliselt kiire roostetamine on suurel määral tingitud temas sisalduvatest lisanditest. Puhas, elektrolüütiliselt rafineeritud raud on tunduvalt roostekindlam.

3. Elektrilise korrosiooni põhjustajateks on nn. parasiitvoolud. Sellised voolud võivad esineda näiteks maapinnas elektriraudteede läheduses. Nad soodustavad maa-aluste metallesemete (veetorustiku, raudbetoonehitiste karkasside jne.) korrodeerumist.

Tegelikus elus esineb kõige sagedamini galvaaniline korrosioon. Galvaanilise korrosiooni puhul kulgevad põhiliselt samad elektrokeemilised protsessid, mis toimuvad töötavas galvaani elemendis*.

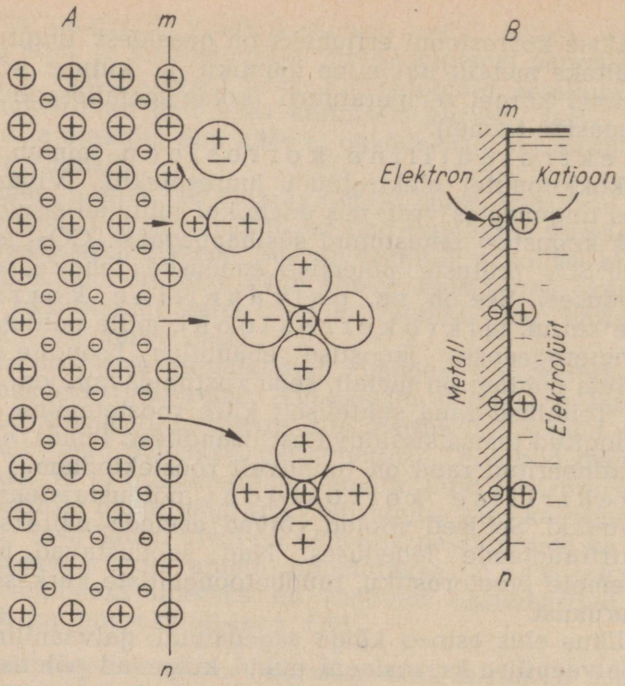
Et paremini aru saada galvaanilise korrosiooni olemusest, tuleb tutvuda tavalise galvaani elemendi elektrokeemiaga.

§ 13. Galvaani elemendi teooria. Iga galvaani elemendi tegevus on seotud metalli aatomite dissotsieerumisega katioonideks ja elektronideks (XX ptk., § 7), mida võib näiteks tsingi puhul avaldada järgmise võrrandiga:

$$\underset{\text{tsingi-aatom}}{Zn} \rightleftarrows \underset{\text{tsingi-katioon}}{Zn^{\cdot\cdot}} + \underset{\text{elektronid}}{2e.}$$

Kui paigutada tsinkplaat vette, siis tsingi-katioonide $Zn^{\cdot\cdot}$ ja vee polaarsete molekulide vastastikuse toime tagajärjel läheb osa tsingi-katioone lahusesse, kuna elektronid jäävad metalli (joon. 106, *A*). Seetõttu omandab vedelik positiivse, metall aga negatiivse laengu. Lahusesse läinud tsingi-katioonid ei jaotu ühtlaselt kogu vedeliku massis, vaid negatiivselt laetud metallplaadi külgetõmbejõu tõttu asetuvad plaadi pinna lähedusse, võttes osa nn. elektrilise kaksikkihi moodustamisest (joon. 106, *B*). Selle tagajärjel tekib metalli ja vedeliku vahel teatav potentsiaalide

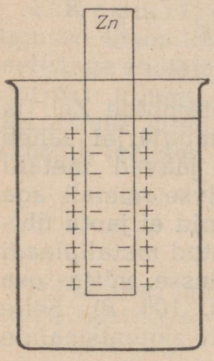
* Galvaani elementideks nimetatakse elektrienergia allikaid, mille töö põhineb keemilise energia muundumisel elektrienergiaks.



Joon. 106. Metalli pindmine lahustumine vedelikus (skeem): *A* — metalli elektrolüütiline lahustumine; *B* — elektriline kaksikkiht metalli ja vedeliku piiril; *mn* — metalli ja vedeliku eralduspind.

vahe (tekib, nagu öeldakse, potentsiaalihüpe; joon. 107). Lahusesse üle läinud tsingi-katioonide arv on väike. Seoses sellega on ka potentsiaalide vahe metalli ja vedeliku piiril väike.

Tsinkplaadi asetamisel puhta vee asemel mingisuguse tsingisoola, näiteks tsinksulfaadi $ZnSO_4$ lahusesse tekib metalli ja vedeliku piiril samuti potentsiaalide vahe, kuid veidi väiksem kui esimesel juhul.



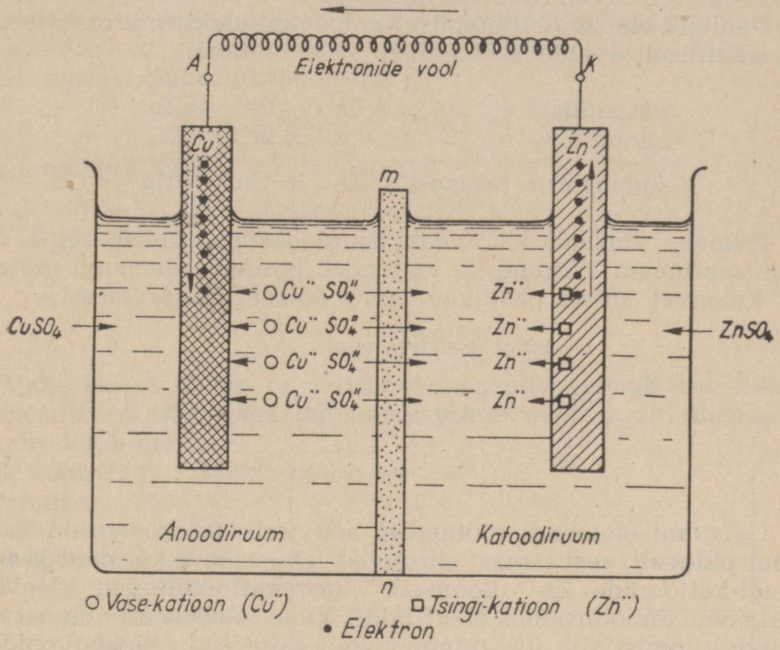
Joon. 107. Elektrilise kaksikkihi skeem.

Teistsugune pilt ilmneb näiteks vaskplaadi asetamisel vasksulfaadi $CuSO_4$ normaalsesse lahusesse. Sel puhul ei täheldata vase-katioonide üleminekut metallilt lahusesse, vaid vastupidi, vase-katioonid $Cu^{\cdot\cdot}$ eralduvad lahusest metallile ning viimane omandab positiivse laengu. Lahusesse jäävate sulfaat-anioonide SO_4'' tõttu omandab lahus negatiivse laengu. Seega tekib ka sel juhul metalli ja vedeliku piiril potentsiaalide vahe, kuid laengute asetus on teistsugune: süsteemis tsink—tsinksulfaadilahus omandab tsink negatiivse ja vedelik positiivse laengu; süsteemis vask—vasksulfaadilahus

aga omandab metall (vask) positiivse ja lahus negatiivse laengu.

Nimetatud protsessid on galvaani elemendi töös põhilise tähtsusega.

Näitena käsitleme Daniell'i elemendi tegevust; viimase ehitus on skemaatiliselt kujutatud joonisel 108. Daniell'i element koos-



Joon. 108. Daniell'i elemendis toimuvate protsesside skeem: *mn* — poorne diafragma; *A* — anood; *K* — katood.

neb tsinkelektroodist, mis on paigutatud tsinksulfaadilahusesse (katoodiruum), ning vaskelektroodist, mis on asetatud vasksulfaadilahusesse (anoodiruum). Mõlemad lahused on teineteisest eraldatud poorse vaheseinaga (diafragmaga) *mn*. Ioonid pääsevad diafragmast läbi mõlemas suunas.

Tsinkplaadist läheb lahusesse mingi arv tsingi-katioone $Zn^{\cdot\cdot}$, kusjuures plaat ise omandab negatiivse laengu (sinna kogunenud elektronide liia tõttu). Varsti aga tasakaalustub protsess ning tsingi lahustumine lakkab. Kui nüüd tsinkplaat ühendada traadi abil vaskplaadiga, siis liigub tsinkplaadile kogunenud elektronide liig vaskplaadile.

Sel viisil tekib tsingi ja vase vahel elektrivool, kusjuures tsink

on negatiivseks elektroodiks (katoodiks), vask aga positiivseks elektroodiks (anoodiks).

Vaskplaadile siirdunud elektronid neutraliseerivad vasksulfaadi vase-katioone $Cu^{\cdot\cdot}$. Seejuures tekkivad elektriliselt neutraalsed vaseaatomid sadestuvad samast metallist plaadile (anoodile). Vasksulfaadist $CuSO_4$ vabanevad sulfaat-ioonid SO_4'' tungivad läbi diafragma *mn* katoodiruumi (tsingi juurde), kuna tsingikatioonid siirduvad pidevalt anoodiruumi.

Daniell'i elemendi töötamisel kulgevaid elektronprotsesse võib skemaatiliselt avaldada järgmiste võrranditega:

katoodil:	$Zn - 2e = Zn^{\cdot\cdot}$	(1)
anoodil:	$Cu^{\cdot\cdot} + 2e = Cu$	(2)
summaarne protsess*:	$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu$	(3)

Esimene võrrand väljendab tsingi oksüdeerumist, teine vase redutseerumist. Võrrand (3) väljendab Daniell'i elemendi töötamisel kulgevat ühtset oksüdeerumis-redutseerumisprotsessi:

tsingi oksüdeerumine

$$\overset{0}{Zn} + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + \overset{0}{Cu}. \qquad (3a)$$

$\downarrow 2e$ $\quad$ $\nearrow 2e$ $\quad$ $\uparrow$

vase redutseerumine

Galvaani elemendi töötamisel söövitub (korrodeerub) tsinkplaat pidevalt, sest temast siirduvad lahusesse ikka uued ja uued tsingi-katioonide $Zn^{\cdot\cdot}$ kogused. Vase-katioonid $Cu^{\cdot\cdot}$ seevastu eralduvad anoodiruumis elektroodil, kuna lahuses asendavad neid katoodiruumist siia üle tulnud tsingi-katioonid. Elektrivool katkeb, kui tsink on täielikult lahustunud, s. t. muutunud tsingikatioonideks. Seega Daniell'i elemendi töötamisel söövitub (korrodeerub) katoodiks olev aktiivsem metall — tsink.

Galvaani elementi võib koostada mitmesugustest metallipaaridest. Nende paigutamisel samade metallide soolalahustesse tekib seda tugevam elektrivool, mida kaugemal teineteisest asetsevad paari moodustavad metallid elektrokeemilises reas. Niisuguste metallipaaride töötamisel söövitub (korrodeerub) alati aktiivsem metall. Paaris alumiinium—tsink näiteks korrodeerub alumiinium, paaris vask—hõbe korrodeerub vask jne.

Kokku võttes võib iga kahest erisugusest metallist koosneva galvaani elemendi töötamise kohta öelda järgmist:

1) *elektronide vool on suunatud aktiivsemalt metallilt vähem aktiivsele;*

---

* Võrrand (3) on saadud võrrandite (1) ja (2) liitmisel.

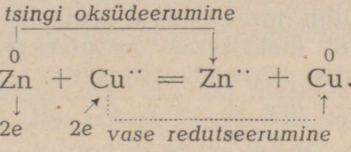
2) *korrodeerub aktiivsem metall;*

3) *mida kaugemal teineteisest asetsevad paari moodustavad metallid elektrokeemilises reas, seda kiiremini korrodeerub aktiivsem metall ning seda suurem on galvaani elemendi elektromotoorne jõud.*

§ 14. Metallide korrosiooni elektrokeemiline teooria. Võrrandiga (3a) väljendatud ioonidevahelist reaktsiooni (§ 13) võib esile kutsuda ka tsinkplaadi asetamisel vasksulfaadilahusesse; seejuures vase-ioonid redutseeruvad aktiivsema metalli — tsingi — arvel, mis sel puhul oksüdeerub:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu \qquad (4)$$

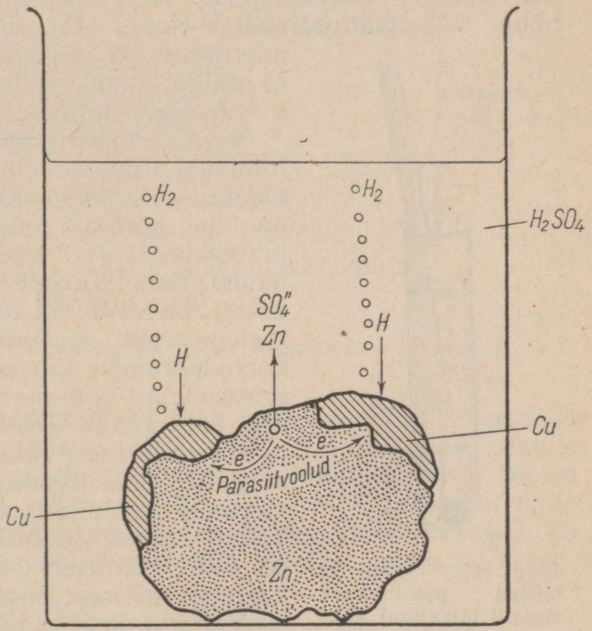
ehk ioonilisel kujul:



(3b)

Vahe seisab selles, et galvaani elemendis toimub see reaktsioon üle teatava vahekauguse, kusjuures elektroode ühendavas traadis tekib elektronide vool. Tsingi reageerimisel vasksulfaadilahuses olevate vase-ioonidega [võrrand (4)] paigutuvad elektronid samuti ümber, kuid see ümberpaigutumine on kaootilise iseloomuga.

Vase ja tsingi vahetul kokkupuutel elektrolüüdi juuresolekul tekivad samuti galvaanilised voolud, kuid need on ainult kohaliku iseloomuga. Selliseid voolusid nimetatakse seetõttu „kohalikeks vooludeks". Just need elektrivoolud etendavadki metallide kor-



Joon. 109. Vasetatud tsingi ja väävelhappe reageerimise skeem.

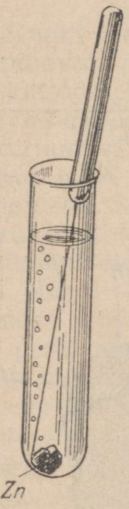
rosioonis peamist osa, mistõttu neid nimetatakse sageli ka parasiitvooludeks. Parasiitvoolude osa korrosioonis selgub järgmisest katsest.

Kui lahjendatud väävelhapet sisaldavasse katseklaasi visata tükike võimalikult puhast tsinki, siis eraldub vesinik väga aeglaselt võrrandi $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ kohaselt. Kui aga samasse katseklaasi lisada mõni tilk vasksulfaadilahust, siis tugevneb vesiniku eraldumine, mis on metallipaarist vask—tsink koosneva galvaani elemendi tekkimise tagajärjeks: tsingi pind kattub nimelt kohati vasega, mis eraldub võrrandi (4) kohaselt. Niisuguse vasetatud tsingi sisemuses tekivad elektrolüüdi (väävelhappe) juuresolekul parasiitvoolud (joon. 109), mille tagajärjel tsink korrodeerub kiiresti. Seega korrodeerub tsingi ja vase vahetul kokkupuutel samuti nagu Daniell'i elemendiski aktiivsem metall — tsink. Järelikult kahest kokkupuutes olevast metallist korrodeerub elekrolüüdi juuresolekul alati aktiivsem metall.

Tsingilt saabunud elektronid redutseerivad väävelhappe vesiniku-ioone järgmise võrrandi kohaselt:

$$2H^{\cdot} + 2e = H_2.$$

Seetõttu eraldub gaasiline vesinik mitte tsingil, vaid vasel. Kui korrosioonil puutuvad kokku aktiivne ja vähemaktiivne metall, siis eraldub vesinik üldiselt alati vähemaktiivsel metallil. Kui näiteks väävelhappes olevat tsingitükki puudutada vask-, hõbe- või plaatinatraadiga (joon. 110), siis tugevneb tsingi reageerimine väävelhappega; seejuures vesinik ei eraldu tsingil, vaid vähemaktiivsel metallil, näiteks plaatinal.



Joon. 110. Tsingi ja temast passiivsema metalli (plaatina) kokkupuute mõju tsingi reageerimisele väävelhappega.

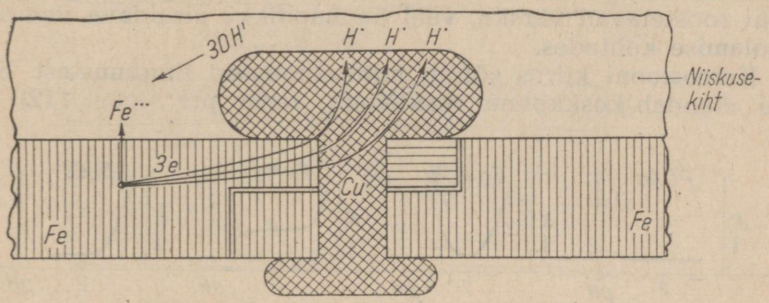
Eespool käsitletud korrosiooninähtused toimusid tugeva elektrolüüdi — väävelhappe — juuresolekul. Korrosioon esineb aga ka nõrkade elektrolüütide, isegi vee juuresolekul (vt. leheküljel 416 käsitletud näidet raua korrodeerumise kohta vee osavõtul). Elektrolüüdi tugevus ei mõjuta korrosiooni elektrokeemilist olemust, vaid ainult korrodeerumise kiirust. Tugeva elektrolüüdi juuresolekul võib metall korrodeeruda minutite ja tundide kestel, nõrga elektrolüüdi juuresolekul aga võib korrosioon äärmiselt nõrkade parasiitvoolude (tugevus miljondikes amprites metalli ristlõike ruutsentimeetri kohta) toimel väldata kuid ja aastaid. Kuid ka selline näiliselt väike kiirus ei kõrvalda korrodeerumisest tingitud kahjusid.

Vee kui elektrolüüdi toime tugevneb, kui temasse satub näiteks õhust süsinikdioksüüdi CO_2 või vääveldioksüüdi SO_2. See

on seotud aktiivsete vesiniku-ioonide kontsentratsiooni järsu suurenemisega elektrolüüdis. Kui käitiste küttekolletes põletatakse suuri kütusekoguseid (mis tavaliselt sisaldavad väävlit), siis rikastub õhk nende käitiste ümbruses süsinikdioksüüdi ja vääveldioksüüdi poolest. Sattudes õhust metalle katvasse niiskusekihti*, tekitavad CO_2 ja SO_2 selles süsihapet H_2CO_3 ja väävlishapet H_2SO_3. Selle tagajärjel näib, nagu oleks metall asetatud hapete vesilahusesse. Et happed (eriti väävlishape) on tugevamad elektrolüüdid kui vesi, siis põhjustavad nad korrosiooniprotsessi energilisemat kulgemist. Sellega on seletatav metallkonstruktsioonide kiirem hävimine tehaste läheduses, raudteejaamade ümbruses jm.

Käsitletust võib teha järgmised järeldused:

1) *kahe metalli kokkupuutel tekivad elektrolüüdi juuresolekul kohalikud voolud ehk parasiitvoolud, kusjuures elektronide vool on suunatud aktiivsemalt metallilt passiivsemale;*
2) *kahest kokkupuutes olevast metallist hävib (korrodeerub) elektrokeemilises reas vasakul asetsev metall;*
3) *korrosiooni kiirus on seda suurem, mida kaugemal teineteisest asetsevad elektrokeemilises reas galvaanilist paari moodustavad metallid ning mida tugevam on korrosioonist osa võttev elektrolüüt.*



Joon. 111. Vasega kokkupuutes oleva raua korrodeerumine.

Need järeldused võimaldavad teha rea praktilise tähtsusega otsuseid. Metallkonstruktsioonide projekteerimisel tuleb vältida ohtlikke galvaanilisi paare, mis võivad tekkida näiteks rauast detailide ühendamisel vaskneetidega (joon. 111). Sel juhul moodustub galvaaniline paar raud—vask, milles parasiitvoolud on suunatud raualt (aktiivsemalt metallilt) vasele, ja raud korrodeerub.

* Õhus on tavalistes tingimustes kõigi esemete, sealhulgas ka metallesemete pinnad kaetud õhukese veekihiga. See kiht etendabki metallide galvaanilisel korrosioonil elektrolüüdi osa.

Raua roostetamine on väga levinud ja kõigile hästi tuntud nähtus. Roostetamisel kulgevaid protsesse võib avaldada järgmiste elektrokeemiliste võrrandite abil:

1) vee ioniseerumine . . . . . $2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH'$

2) raua primaarne oksüdeerumine $\overset{0}{Fe} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2e$

3) raud(II)hüdroksüüdi tekkimine $Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2$

4) vesiniku redutseerumine . . . $2H^{\cdot} + 2e = 2H$

Atomaarne vesinik oksüdeerub õhuhapniku toimel veeks.

Tekkinud raud(II)hüdroksüüd (nn. valge rooste) oksüdeerub vee juuresolekul õhuhapniku toimel raud(III)hüdroksüüdiks (raua sekundaarne oksüdeerumine):

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3.$$

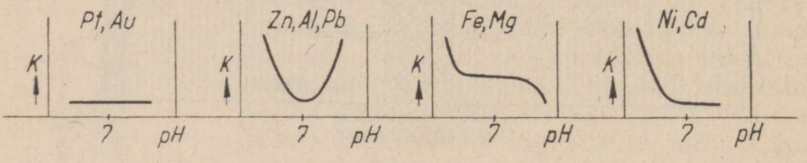
Raud(III)hüdroksüüd eraldab osaliselt vett:

$$Fe(OH)_3 = \begin{matrix} O \\ // \\ Fe \\ \backslash \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

Ühend FeO(OH) vastab koostiselt kõige sagedamini esinevale pruunile roostele*.

Sellest näitest selgub õhuhapniku suur osa raua korrodeerumises. Sellega on ka seletatav, miks aurukatlad kõige tugevamini roostetavad värske, veel õhuhapnikku sisaldava vee sissevoolamise kohtades.

Korrosiooni kiirus sõltub mitmesugustest tingimustest. Suurt osa etendab keskkonna reaktsioon, tema pH (joon. 112). Nii-



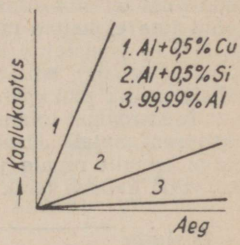
Joon. 112. Metallide korrosiooni kiiruse *K* sõltuvus keskkonna reaktsioonist pH.

suguste metallide puhul, nagu kuld ja plaatina, ei avalda keskkonna reaktsioon korrosioonile mingisugust mõju: need metallid on korrosioonikindlad igasugustes keskkondades. Amfoteersete metallide (tsink, alumiinium, seatina) puhul on korrosiooni kiirus kõige väiksem neutraalses keskkonnas (pH = 7), kasvab aga kii-

* Rooste koostis võib muutuda sõltuvalt tema tekkimise tingimustest. Kõige sagedamini vastab tema koostis valemile $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ehk FeO(OH). Peale selle sisaldab rauarooste sageli raud(II)raud(III)oksüüdi Fe_3O_4.

resti üleminekul nii happelisse kui ka leelisesse keskkonda. Raua ja magneesiumi puhul täheldatakse suurimat korrosiooni kiirust happelises keskkonnas. Sama esineb ka nikli puhul.

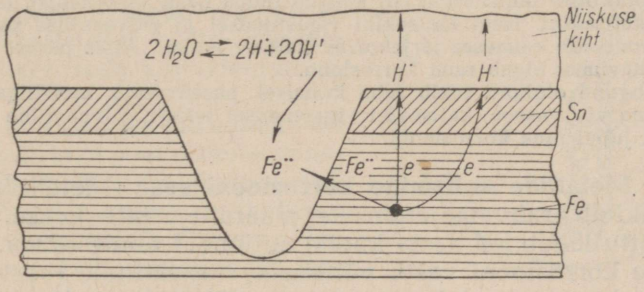
Korrosiooni kiirus kasvab tugevasti lisandite olemasolu puhul metallis. Joonisel 113 on näidatud puhta alumiiniumi ning lisandina veidi vaske ja räni sisaldava alumiiniumi korrosiooni ajaline kulgemine. Korrosiooni kiiruse niisuguse suurenemise põhjus on selge. Metall ja lisand moodustavad galvaanilise paari, mille toimel korrodeerub põhimetall. Galvaanilised paarid võivad moodustuda ka metallist ja temas sisalduvatest mittemetallilistest lisanditest. Terase roostetamisel näiteks etendab tähtsat osa galvaaniline paar raud—raudtsementiit Fe_3C; viimane kuulub terase koostisse.



Joon. 113. Lisandite mõju alumiiniumi lahustumise kiirusele soolhappes.

Väga puhaste metallide suur homogeensus tõstab järsult nende korrosioonikindlust. Seoses sellega tuleb nimetada väga puhaste rauasortide (näiteks elektrolüütraua) suurt korrosioonikindlust.

§ 15. Tsingitud ja tinutatud raua korrosioon. Elektrokeemiline teooria seletab paljusid metalli korrosiooni juhtumeid ning annab mitmesuguseid viise metallide kaitsmiseks korrosiooni eest.



Joon. 114. Valge pleki korrosiooni skeem.

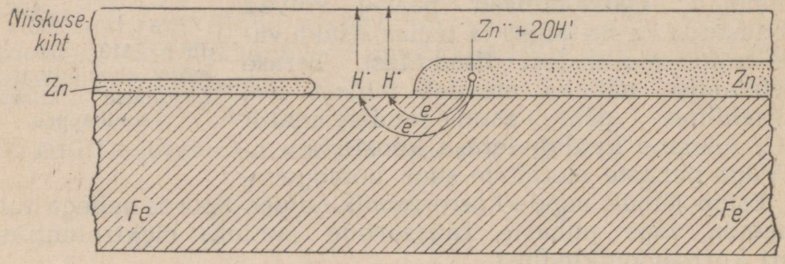
Võitlus raua korrosiooniga on suure rahvamajandusliku tähtsusega, sest raud on väga vajalik, kuid kergesti roostetav tehniline metall. Paljudest raua korrosiooni eest kaitsmise viisidest käsitleme laialdaselt kasutatavat raua katmist tsingi ja tinaga. Tina on suure vastupidavusega atmosfääri korrodeerivale toimele. Seetõttu kasutatakse õhukese tinakihiga kaetud teraslehti, nn. valgeplekki, konservikarpide, tee- ja piimakannude jne. valmistamiseks. Tsink on küll tinast aktiivsem metall, kuid samuti heade kaitsvate omadustega, sest tema välispind kattub kiiresti õhukese läbipaistva, kuid väga tiheda oksüüdikihiga, mis kaitseb metalli korrosiooni eest.

Metall korrodeerub pinnalt. Seni kui kaitsekiht on vigastamata, käitub kaitstav metall samuti nagu teda kaitsev metall, s. t. antud juhul nagu tina või tsink. Niipea aga kui kaitsekihis ilmnevad rauda paljastavad mõrad või kriimustused, tekib kaitsekihi vigastuse kohtades galvaaniline paar raud—tsink või raud—tina. Elektrolüüdiks on alaliselt pinda kattev niiskusekiht,

mis tavaliselt sisaldab lahustunud gaase (CO_2, sageli ka SO_2). Tekkiv galvaaniline korrosioon põhjustab aktiivsema metalli hävimist. Nendes tingimustes on tinast kaitsekihi toime vastupidine tsingist kaitsekihi toimele.

Galvaanilises paaris raud—tina on aktiivsemaks metalliks raud. Elektronide vool on siin suunatud raualt tinale ja raud korrodeerub (joon. 114). Sel juhul tina ei kaitse rauda, vaid vastupidi, kiirendab tema roostetamist. Tinast kaitsekihi vigastatud kohtadesse ilmub rooste punakaspruunide täppide kujul (täpiline rooste), millede asukohtades tekivad kiiresti augud. Seda nähtust võib tähele panna plekkpangedel, teekannudel jm.

Teistsugune toime on galvaanilisel paaril raud—tsink. Tsink on rauast aktiivsem metall. Järelikult on sel juhul kohalik vool (elektronide vool) suunatud tsingilt rauale ja seega korrodeerub tsink, mitte aga raud (joon. 115). Sel viisil kaitseb tsink rauda nii terve kui ka vigastatud kaitsekihi puhul.



Joon. 115. Tsingitud raua korrosiooni skeem.

On selge, et kaitstava ja kaitsva metalli asukoht elektrokeemilises reas on suure praktilise tähtsusega. Nii kaitseb rauda hästi mangaanist, tsingist või kroomist kaitsekiht. Isegi kaitsekihi vigastumisel ja galvaanilise paari tekkimisel korrodeerub esimeses järjekorras kaitsev metall. Alles pärast kaitsekihi täielikku hävimist algab raua korrosioon.

Teistsugune olukord tekib raua katmisel passiivsema metalliga, näiteks hõbeda, tina või vasega; kaitsekihi vigastumisel tekkiv galvaaniline paar suurendab sel juhul raua korrosiooni.

§ 16. Metallide kaitsmine korrosiooni eest. Metallide korrosioon tekitab rahvamajandusele määratu suurt kahju. Korrosiooni tõttu läheb iga aasta kaotsi miljoneid tonne rauda. Mitmesugustele korrosiooni vastu võitlemise vahenditele (värviga katmine, tsinkimine jne.) kulutatakse aastas miljoneid rublasid.

Tuntakse mitmesuguseid menetlusi metallide kaitsmiseks korrodeerumise eest. Need menetlused sõltuvad nii kaitstava metalli loomusest kui ka metalltoote iseloomust ja otstarbest.

Tähtsamaid korrosiooni vastu võitlemise menetlusi võib jaotada järgmistesse rühmadesse: 1) metalliliste ja mittemetalliliste pinnakatete kasutamine; 2) korrosioonikindlate sulamite valmistamine; 3) keskkonnatingimuste muutmine ja 4) elektrokeemiline kaitse.

§ 17. Metallide pinnakatted. Pinnapealsete kaitsekatete ülesanne seisab kaitstava metalltoote välispinna võimalikult täielikus isoleerimises väliskeskkonnast. Laialdaselt kasutatakse metallilisi, mittemetallilisi ja keemilisi katteid.

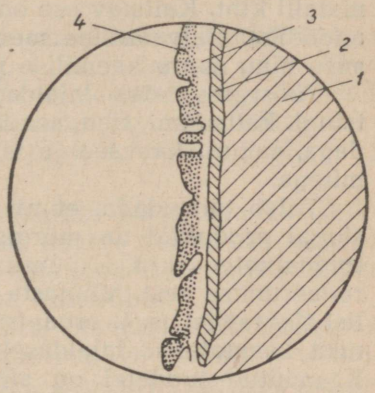
Pinnakatetena kasutatavad metallid on tsink, alumiinium, seatina, tina, kadmium, nikkel, kroom jt. Tuntakse mitmesuguseid menetlusi toodete katmiseks kaitsva metalliga.

1. Kuummenetlust kasutatakse madala sulamistemperatuuriga metallide pealekandmiseks. Niisugusteks metallideks on tsink (sulamistemperatuur 419° C), tina (sulamistemperatuur 232° C), seatina (sulamistemperatuur 327° C) ja mõned teised. Kaitstav toode kastetakse lühikeseks ajaks vanni, milles kaitsev metall on sulanud olekus. Sel viisil toimub tinutamine ja tsinkimine. Tsinkimisel reageerib raud osaliselt tsingiga, kusjuures tekivad keemilised ühendid, millede koostis vastab valemitele $FeZn_7$ (11% Fe) ja $FeZn_3$ (umbes 22% Fe).

Kuumkatmine tsingiga, tinaga, seatinaga, tina ja seatina sulamiga ning samuti ka alumiiniumiga on väga lihtne ja laialdaselt levinud menetlus. See menetlus ei võimalda aga saada ühtlast kattekihti ning töödelda suuri esemeid.

2. Metallitamine. Selle menetluse abil kantakse kaitsekatteid peamiselt suurtele konstruktsioonidele või toodetele, kusjuures kattemetallina kasutatakse tsinki, alumiiniumi, seatina ja vaske. Selle menetluse puhul suunatakse kaitstava toote pinnale üliväikesed sulametalli pritsmed, mis saadakse kaitsva metalli pihustamisel suruõhu abil. Pealekantav metall liibub seejuures tihedalt kaitstava toote pinnale ning kaitseb teda korrodeerumise eest.

3. Difusioonimenetlus seisab kaitstava metalltoote välispinna küllastamises kattemetalliga. Kõrgel temperatuuril difundeerub kattemetall toote välispinda, kus tekib mõlematest metallidest koosnev sulam (joon. 116). Joonisel kujutatud üksikutel kihtidel puuduvad selged piirjooned, sest kihtidevaheline üleminek on difuusne. Metalli välispinna katmist alumiiniumiga difusioonimenetluse abil nimetatakse aliteerimiseks ehk kaloriseerimiseks, katmist kroomi või räniga vastavalt termokroomimiseks ja silitseerimiseks, raua katmist tsingiga aga šerardiseerimiseks.



Joon. 116. Difusioonimenetluse abil tsingiga kaetud raudtoote välispinna struktuur (suurendatult): *1* — raud; *2* — raua poolest rikas raua ja tsingi sulam; *3* — tsingi poolest rikas raua ja tsingi sulam; *4* — tsink.

Aliteerimine võimaldab tunduvalt tõsta metalli välispinna kuumuskindlust. Kõrgel temperatuuril, eriti koldegaaside juuresolekul, korrodeeruvad malm ja teras väga tugevasti. Teras- ja malmtoodete pinna katmine alumiiniumiga tõstab tunduvalt nende toodete korrosioonikindlust, sest nende välispinnal tekib

kõrgel temperatuuril (1050—1100° C) alumiiniumisulam, mis kujutab endast alumiiniumi raskesti sulavat tahket lahust rauas. Tekkinud kihi paksus on 0,5—2 mm ning ta on tugevasti seostunud metalliga. Kõrgel temperatuuril kattub metall õhukese alumiiniumoksüüdikihiga, mis on heaks kaitsevahendiks.

Difusioonimenetlus hõlmab ka terase välispinna üheaegset küllastamist kroomi ja alumiiniumiga (kroomoaliteerimine) või kroomi ja räniga (kroomosilitseerimine).

4. Plakeerimiseks nimetatakse kahe eri metalli või sulami kihi omavahelist tugevat ühendamist (näiteks valtsimise teel). Raud kaetakse selle menetluse abil vase, messingi, nikli või mõne teise metalli kihiga. Plakeerimist kasutatakse ka alumiiniumisulamite katmiseks puhta alumiiniumiga. Plakeerimine võimaldab värvilisi metalle asendada odavamate ja vähem defitsiitsete mustade metallidega. Sel viisil toodetakse näiteks nn. bimetalli. Suure tähtsusega on elektrotehnikas kasutatavad bimetalljuhtmed, mille raudsüdamik on kaetud vasega ning mis annavad suurt vase kokkuhoidu.

5. Galvaaniline katmine seisab selles, et kaitstava metalli välispinnale kantakse elektrolüüsi teel õhuke kaitsva metalli kiht. Kaitstav ese on seejuures katoodiks, kattemetall aga anoodiks. Galvaaniline menetlus võimaldab saada ühtlase paksuse ning suure keemilise puhtusega kattekihte.

Tööstuses leiab laialdast kasutamist galvaaniline katmine tsingi, kadmiumi, tina, seatina, nikli, vase, kroomi, kulla ja hõbedaga, samuti ka vase ja tsingi, vase ja tina ning teiste sulamitega.

Tuleb tähendada, et nii kadmiumi aurud kui ka tema korrosiooni produktid on mürgised; seetõttu ei kasutata kadmiumi toiduainetega kokku puutuvate metallesemete kaitsmiseks korrodeerumise eest. Viimaste kaitsmiseks kasutatakse elektrolüütilist tinutamist (s. t. organismile ohutu tinaga katmist). Kroomimist kasutatakse laialdaselt masinaehitus- ja remonditehastes. Kroomitud toodetel on sinaka värvinguga hõbehall peegliläige.

Käesoleval ajal praktiseeritakse üheaegset kahe metalliga katmist. Toote pinna üheaegsel katmisel vase ja tsingiga tekib kiht, mis koostiselt vastab messingile. Analoogiliselt valmistatakse ka teiste metallide sulamitest kattekihte.

Praegu kasutatakse ka indiumist kattekihte. Indium (In) on III rühma metall. Ta on väga pehme (seatinast pehmem), hõbehall (peegeldab rohkem valgust kui hõbe) ja madala sulamistemperatuuriga (156° C) metall. Indiumi saadakse tsingimaakide jäätmetest. Isegi kõige õhem indiumikiht kaitseb metalle hästi vee, õhu ja leeliste korrodeeriva toime eest.

Metalle korrosiooni eest kaitsvatest mittemetallilistest kaitsekihtidest tuleb nimetada järgmisi:

1. Lakid ja värvid. Metalltoodete välispindade katmine lakkide ja värvidega on ammust ajast tuntud ja kõige roh-

kem levinud viis korrosiooni vastu võitlemiseks. Siia kuulub näiteks katuste, tööstuslike ja raudteetranspordis kasutatavate teraskonstruktsioonide jm. värvimine. Lakid ja värvid moodustavad kaitstaval pinnal tugeva kattekihi, mis kaitseb metalli välispinda atmosfääri ja teiste korrodeerumist soodustavate tegurite toime eest. Lakkide ja värvide valmistamisel tarvitatavatest pigmentidest* tuleks nimetada järgmisi: ookrid — raud(III)oksüüdhüdraadist kollakaspruuniks värvunud savid; rauamennik ehk muumia — raud(III)oksüüd Fe_2O_3; erepunane seatinamennik — Pb_3O_4; tsinkvalge — tsinkoksüüd ZnO; titaanvalge — titaandioksüüd TiO_2 ja rida teisi. Kõiki neid värvaineid kasutatakse koos kilet tekitavate ainetega, milleks on kõige sagedamini värnits või selle asendajad („õlivärvid"). Sageli lisatakse kiletekitajale peenikest alumiiniumipulbrit.

2. Email. Emailimiseks nimetatakse metalltoodete välispinna katmist klaasitaolise massiga (emailiga). Emailitakse peamiselt majapidamisriistu (pangesid, potte, vaagnaid, kausse, vanne jne.), samuti ka mõningaid keemiatööstuse aparaate. Emailid kaitsevad metalli väga hästi, kuid nende oluliseks puuduseks on kattekihi haprus ja mõranemisvõimalus aparaatide töötamisel ning majapidamisriistade kasutamisel.

3. Torkret. Torkreteerimiseks nimetatakse metalltoodete katmist õhukese betoonikihiga (betoon on tsemendi segu liiva ja peene kruusaga). Betoonikiht (torkret) seondub väga tihedalt rauaga, on veekindel ning vähetundlik suitsugaaside toime suhtes. Seetõttu kaitseb torkret metallkonstruktsioone (sildu jne.) hästi korrosiooni eest.

4. Teised kattekihid. Orgaanilise päritoluga kattekihtidest võib nimetada kummist (näiteks hapete veoks ette nähtud tsisternide kattekihid), bituumenist, asfaldist, bakeliidist, tselluloosist ja teistest ainetest koosnevaid kattekihte.

Metallide keemilise katmise olemus seisab selles, et kaitstava toote välispinnale tekitatakse teatava keemilise töötlemise teel metalli keemilisest ühendist koosnev korrosioonikindel kiht. Siia kuuluvad järgmised menetlused.

1. Oksüdeerimine. Toote spetsiaalsel töötlemisel tugevate oksüdeerijatega või elektrokeemilisel teel tekitatakse metalli pinnale õhuke, kuid tugev oksüüdikiht. Terase pinnale tekib oksüdeerimisel õhuke raud(II)raud(III)oksüüdi-kiht. Oksüdeeritud teras on sinakasmusta värvusega. Oksüdeeritakse peamiselt rauaja alumiiniumisulameid.

2. Fosfateerimine. Selle menetluse puhul tekitatakse terastoodete pinnale keemilisel teel kaitsekiht, mis koosneb metalli fosfaadist. Seda saavutatakse metalli töötlemisel hapude raud- ja mangaanfosfaatide kuumade lahustega (tavaliselt kasu-

* Pigmentideks nimetatakse mineraalse päritoluga värvaineid.

tatakse selleks rauddivesinikfosfaadi ja mangaandivesinikfosfaadi 3%-list lahust).

Samasse liiki kuuluvad ka niisugused metalltoodete termokeemilised töötlemismenetlused, nagu nitreerimine ja tsüaneerimine. Neid menetlusi käsitletakse lähemalt XXIII peatüki 12. paragrahvis.

Korrosiooniprotsessidele avaldab suurt mõju ka metalli pinna mehaanilise töötlemise iseloom. Metalltoodete välispindade lihvimine ja poleerimine tõstab tunduvalt nende korrosioonikindlust. Suure tähtsusega on ka metalltoodete välispinna katmine mineraalõli, vaseliini ja teiste sobivate määrdeainetega.

§ 18. Korrosioonikindlad sulamid. Võitluses korrosiooni vastu etendavad suurt osa spetsiaalsed korrosioonikindlad sulamid. Terase legeerimisel kroomi, mangaani ja nikliga saadakse nn. roostevaba teras. Roostevaba terast kasutatakse laialdaselt vedurite, turbiinide, traktorite jne. detailide valmistamisel.

Eriti suure tähtsusega on roostevaba teras keemiatööstuse aparatuuri valmistamisel. Selleks otstarbeks kasutatakse kõige sagedamini teraseid, mis sisaldavad 14—20% kroomi, 7—12% niklit ja mitte rohkem kui 0,2% süsinikku. Suure happe- ja leelisekindlusega on spetsiaalne sulam, mis sisaldab 58% niklit, 17% molübdeeni, 14% kroomi, 5% volframit ja 6% rauda. Ka värvilistest metallidest saadakse korrosioonikindlaid sulameid. Kontsentreeritud lämmastikhappe, rea orgaaniliste hapete, lämmastiku oksüüdide ja teiste ainete korrodeerivale toimele näiteks peab hästi vastu sulam, mis sisaldab 95% alumiiniumi, 4% vaske, 0,5% magneesiumi ja 0,5% mangaani. Keemiaalase aparatuuri ehitamiseks on väga otstarbekohased suure ränisisaldusega (15—18% Si) happekindlad malmid. Leelisekindel malm peab sisaldama vähe räni (sest räni lahustub osaliselt leelistes).

§ 19. Võitlus korrosiooni vastu keskkonnatingimuste muutmise teel. Korrosiooniprotsesside kulgemine sõltub suurel määral metalli ümbritseva keskkonna iseloomust. Metalli kokkupuutumisel vedelikuga, mis sisaldab soolasid või mille vesiniku-ioonide kontsentratsioon on suur, võib korrosioon tunduvalt tugevneda. Võitluses korrosiooniga kõrvaldatakse antud juhul metalli korrosiooni põhjustav aine või kasutatakse spetsiaalseid korrosiooni aeglustavaid lisandeid, mida nimetatakse *inhibiitoriteks* (aeglustajateks). Aurukatelde metallseinte kaitsmiseks näiteks tuleb kõrvaldada toitevee liigne karedus, sest katlakivikihi all korrodeeruvad katelde seinad eriti tugevasti. Veele pehmendamiseks lisatavaid aineid püütakse valida nii, et need ained kaitseksid ühtlasi katla seinte metalli korrosiooni eest. Selliseks aineks on näiteks naatriumfosfaat.

Korrosiooni aeglustavate ainetena (inhibiitoritena) kasutatakse mitmesuguseid oksüdeerijaid, näiteks naatriumkromaati. Inhibiitorid vähendavad korrosiooni poolt ohustatud pinda. Inhibiitoritena võib kasutada tsingi- ja niklisoolasid ning mitmesuguseid kolloidaineid (želatiini, liimi jm.). Inhibiitorid vähendavad ka metallide lahustuvust hapetes, mis on eriti tähtis keemiaalaste aparaatide ehitamisel.

§ 20. Elektrokeemilised menetlused metallide kaitsmiseks. Seoses sellega, et korrosiooniprotsess on elektronse iseloomuga, on võimalik metalle korrosiooni eest kaitsta välise potentsiaalide vahe tekitamisega. Seejuures tuleb elektronide vool suunata vastupidi suunale, mis esineks metallide korrodeerumisel. Sel viisil saavutatakse korrosiooni vähenemine ja mõnikord ka täielik lakkamine.

Metalltoodete kaitsmiseks korrosiooni eest luuakse vastavatest metallidest kunstlikult galvaanilised paarid. Selleks otstarbeks asetatakse näiteks aurukateldesse tsinklehti, mis on kontaktis katla seintega. Tekib galvaaniline paar, milles korrodeerub aktiivsem metall — tsink, kaitstes sellega katla seinu korrosiooni eest. See on nn. tsingist p r o t e k t o r i t e menetlus. Samal viisil hoitakse ära ka pronksist laevakruvide korrodeerumine: laevakeresse monteeritakse mõned tsinkplaadid, mis on kontaktis laevakruviga. Korrodeerub tsink, kuna laevakruvid ei sööbi merevee toimel. Tsinkplaadid asendatakse nende kulumisel uutega.

Protektorite menetlust on mitmesaja kilomeetri ulatuses rakendatud ka Saraatovi—Moskva gaasijuhtme kaitsmiseks korrosiooni eest.

Laboratoorsed tööd

37. töö. Floteerimine.

E t t e v a l m i s t a d a:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

grafiidipulber (või talk), peenike ja puhas (savivaba) liiv, petrooleum.

b) *Nõud ja seadised:*

portselankauss, 2 katseklaasi.

T ö ö t e o s t a m i s e k o r d:

1. Portselankausis hoolikalt segada võrdsetes kogustes võetud liiva ja grafiidipulbrit (või talki).
2. Jaotada segu kahte ossa. Asetada kumbki osa eri katseklaasi.
3. Valada mõlemasse katseklaasi vett ($^1/_4$ katseklaasi mahust). Lisada ühte katseklaasi peale selle 2 tilka petrooleumi.
4. Loksutada mõlemaid katseklaase. Mida võib tähele panna?
5. Seletada mõlemas katseklaasis täheldatavaid nähtusi, lähtudes sellest, et: a) liiv märgub veega paremini kui talk; b) grafiidipulber ja talk märguvad petrooleumiga paremini kui veega.

38. töö. Seatina(II)oksüüdi redutseerimine söega.

E t t e v a l m i s t a d a:

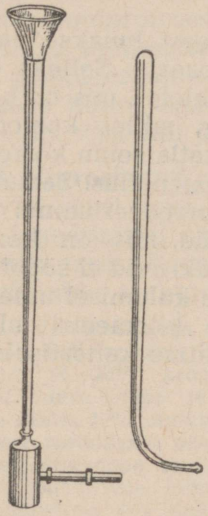
a) *Reaktiivid ja materjalid:*

tükk puidusütt, seatina(II)oksüüd.

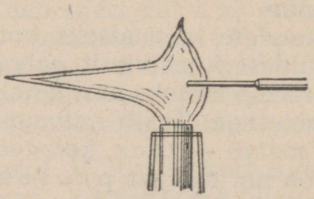
b) *Nõud ja seadised:*

põleti (või küünla lõik, mis on kinnitatud vineeri- või papitükile), jootetoru, taskunuga (või lantsett).

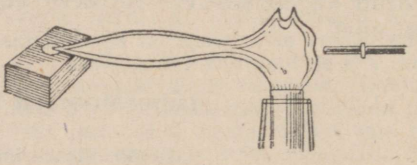
Märkus. Leegi temperatuuri saab tunduvalt tõsta, kui jootetoru (joon. 117) abil puhuda õhku põleti või küünla leeki. Kui jootetoru ots asetada leegi sisemusse, siis saadakse mittevalgustav pistleek (joon. 118). Hapniku liia tõttu oksüdeeruvad selles leegis paljud metallid. Niisugust leeki nimetatakse oksüdeerivaks. Kui aga jootetoru ots asetada küünla või põleti leegi äärele ja puhuda õhku mitte liiga tugevasti, siis jääb leek valgustavaks, kuigi



Joon. 117. Jootetorud.



Joon. 118. Oksüdeeriv leek.



Joon. 119. Redutseeriv leek.

ta hälbib (joon. 119). Selles leegiosas olevad hõõgkuumad söeosakesed toimivad paljudesse ainetesse (näiteks hõbeoksüüdisse Ag_2O, seatina(II)oksüüdisse PbO jt.) redutseerivalt. Niisugust leeki nimetatakse redutseerivaks.

Töö teostamise kord:

1. Teha noaga (või lantsetiga) söetükki väike süvend ja asetada sellesse väike kogus seatina(II)oksüüdi.
2. Puhuda jootetoru abil nõrgalt õhku küünla või põleti leeki, hoides toru nii, et tema ots vaevalt puudutaks leegi serva. Juhtida pistleegi ots söetükil olevale seatina(II)oksüüdile. Jälgida, et leek oleks kogu aeg valgustav (redutseeriv).
3. Lasta tekkinud seatinakuulil jahtuda, võtta ta söe süvendist välja ja taguda alasil laiaks (veendumiseks, et tõesti on tegemist metallilise seatinaga).
4. Kirjutada söe redutseerumise reaktsiooni võrrand.

XXI peatükk

PERIOODILISE SÜSTEEMI ESIMESE RÜHMA METALLID

§ 1. Perioodilise süsteemi esimese rühma keemilised elemendid. Kõik perioodilise süsteemi esimese rühma keemilised elemendid on metallid. Neid elemente iseloomustab aatomite välise elektronkihi ühesugune struktuur: kõikide esimese rühma elementide aatomite välises elektronkihis on ainult üks elektron. Seetõttu on need elemendid oma ühendites positiivselt ühevalentsed. Neil puudub võime elektrone juurde võtta, mistõttu esimese rühma elemendid ei moodusta negatiivse valentsiga ioone.

Välise elektronkihi täieliku sarnasuse juures erinevad esimese rühma elementide aatomid üksteisest väljastpoolt lugedes teise elektronkihi struktuuri poolest. Nii on naatriumi-, kaaliumi-, rubiidiumi- ja tseesiumiaatomitel eelviimases elektronkihis kaheksa elektroni (liitiumiaatomil aga kaks), kuna vase-, hõbeda- ja kulla-aatomid sisaldavad samas elektronkihis 18 elektroni (vt. tabeleid 5. ja 6. paragrahvi juures). See asjaolu avaldab suurt mõju esimese rühma elementide omadustele ning on aluseks nende jagamisele kaheks alarühmaks: 1) pea-alarühmaks, kuhu kuuluvad liitium, naatrium, kaalium, rubiidium ja tseesium, ning 2) kõrval-alarühmaks, kuhu kuuluvad vask, hõbe ja kuld.

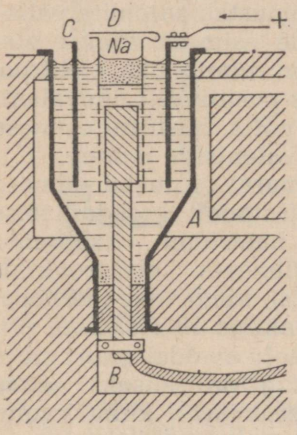
Esimene alarühm hõlmab tugevaid leelisi moodustavaid keemilisi elemente. Seepärast nimetatakse liitiumi, naatriumi, kaaliumi, rubiidiumi ja tseesiumi *leelismetallideks*. Vask, hõbe ja kuld moodustavad vase alarühma.

Leelismetallid on kõige tüüpilisemad metallide esindajad. Nende aatomid annavad kergesti ära oma ainukese valentselektroni. Seetõttu oksüdeeruvad leelismetallid kergesti, olles samal ajal energilised redutseerijad. Leelismetallid asetsevad elektrokeemilise rea alguses. Looduses leidub neid ainult keemiliste ühenditena. Leelismetalle pole võimalik saada nende ühendite redutseerimisel ei söe, süsinikoksüüdi ega ka vesinikuga. Puhaste leelismetallide saamiseks tuleb kasutada kõige tugevamat redutseerijat — elektrivoolu katoodil, s. t. leelismetalle saadakse sulatatud soolade või leeliste elektrolüüsil.

Leelismetallidest on kõige suurema tähtsusega naatrium ja kaalium.

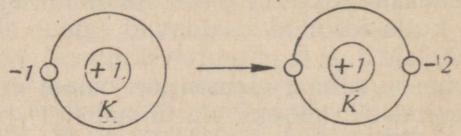
§ 2. Naatrium ja tema ühendid. Naatrium moodustab ligikaudu 2,4% maakoore kaalust (vt. tabelit ptk. I, § 11). Naatriumkloriidi kujul leidub teda tohutute kivisoolalademetena. Väga palju naatriumkloriidi sisaldub lahustunult merevees. Suuri naatriumnitraadi $NaNO_3$ lademeid leidub Tšiilis (tšiili salpeeter). NSV Liidus leidub naatriumi suurtes kogustes veel tenardiidis Na_2SO_4, mirabüliidis ehk glaubri soolas $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, glauberiidis $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$ ja teistes mineraalides. Kara-Bogazi laht, kus naatriumsulfaati leidub mirabüliidi kujul, kuulub maailma kõige rikkamate naatriumsulfaadi-leiukohtade hulka. Suuri naatriumisoolade varusid on ka Kaukaasias ja Siberis.

Metallilist naatriumi saadakse sulatatud naatriumhüdroksüüdi NaOH elektrolüüsil.



Joon. 120. Metallilise naatriumi saamiseks kasutatava elektrolüüsiseadme skeem.

Joonisel 120 on kujutatud metallilise naatriumi saamise seadme skeem. Gaasilise kütusega köetavasse ahju on müüritud raudanum *A*, mis sisaldab sulatatud naatriumhüdroksüüdi NaOH. Katoodiks on jäme raudvarras *B*, mis läbib anuma *A* põhja. Anoodiks on nikkelsilinder *C*. Katoodi ümbritseb terasvõrk, mille ülemise osa moodustab kaanega kaetav silinder *D*. Võrk takistab elektrolüüsil tekkinud metallilise naatriumi sattumist anoodile. Sula metalliline naatrium koguneb silindrisse *D*, kust ta tõstetakse aeg-ajalt välja ja valatakse vormidesse.



Joon. 121. Negatiivselt ühevalentse vesiniku-iooni tekkimise skeem.

Puhas naatrium on hõbevalge pehme metall. Ta sulab temperatuuril 97,5° C ja keeb temperatuuril 880° C. Naatriumi erikaal on 0,97. Vesinikuga annab ta ühendi koostisega NaH — naatriumhüdriidi, milles vesinik esineb negatiivselt ühevalentse iooni na H^- (joon. 121). Naatriumhüdriid on tahke valge aine, mis laguneb kergesti vee toimel.

Metalliline naatrium oksüdeerub kergesti. Ta lagundab vett juba harilikul temperatuuril, kusjuures eraldub vesinik:

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

Seetõttu hoitakse metallilist naatriumi veevabas petrooleumis või bensiinis.

Hapnikuga moodustab naatrium kaks ühendit: naatriumoksüüdi Na_2O ja naatriumperoksüüdi Na_2O_2. Naatriumoksüüd reageerib energiliselt veega, moodustades seejuures naatriumhüdroksüüdi NaOH:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Naatriumhüdroksüüdi tuntakse ka seebikivi ja sööbenaatriumi nime all.

Naatriumperoksüüd Na_2O_2 reageerib samuti energiliselt veega, eraldades seejuures atomaarset hapnikku:

$$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O \uparrow .$$

Seetõttu toimib naatriumperoksüüd niiskuse juuresolekul tugeva oksüdeerijana.

Tööstuses saadakse naatriumhüdroksüüdi NaOH peamiselt naatriumkloriidi NaCl vesilahuse elektrolüüsimisel. Protsessi väljendab skemaatiliselt järgmine võrrand:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow .$$

Kõrvalainetena tekkivat vesinikku ja kloori kasutatakse teisteks otstarveteks (kloori näiteks kloorlubja valmistamiseks, vesinikku aga ammoniaagi NH_3 sünteesimiseks).

Väiksemates kogustes saadakse naatriumhüdroksüüdi sooda Na_2CO_3 vesilahuse keetmisel kustutatud lubjaga $Ca(OH)_2$:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH.$$

Vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ on filtreerimisel kergesti eraldatav. Naatriumhüdroksüüdi lahust keedetakse kuni tahke aine saamiseni.

Naatriumhüdroksüüd on valge tahke aine. Ta on müügil kas pulgakestena või tükkidena ning ka vesilahusena. Naatriumhüdroksüüd on väga hügroskoopne aine, mistõttu ta neelab õhust niiskust ja märgub. Lahtiselt seistes reageerib ta õhus leiduva süsihappegaasiga järgmise võrrandi kohaselt:

$$2NaOH + CO_2 = \underset{\text{naatrium-karbonaat}}{Na_2CO_3} + H_2O.$$

Seepärast tuleb naatriumhüdroksüüdi hoida hermeetiliselt suletavates nõudes.

Naatriumhüdroksüüdi kasutatakse laialdaselt nii tööstuses kui ka laboratooriumides.

Naatrium ühineb energiliselt paljude metalloididega, moodustades seejuures soolasid, näiteks naatriumkloriidi NaCl, naatriumbromiidi NaBr, naatriumjodiidi NaJ jt. Naatriumi halogeenisoolasid käsitlesime XII peatükis. Süsihappega moodustab naatrium kaks soola:

H_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2CO_3
süsihape	naatriumvesinik-karbonaat	naatrium-karbonaat

Naatriumkarbonaati ehk soodat Na_2CO_3 kasutatakse laialdaselt tööstuses. Naatriumvesinikkarbonaati ehk söögisoodat $NaHCO_3$ kasutatakse arstiteaduses ja majapidamises. Neid soolasid käsitlesime lähemalt XVII peatüki 8. paragrahvis.

Naatriumnitraati $NaNO_3$ kasutatakse vähesel määral väetisena. Käesoleval ajal valmistatakse seda ainet enamasti kunstlikult õhulämmastikust.

Teisi naatriumisoolasid käsitlesime koos vastavate hapetega.

§ 3. Kaalium ja tema ühendid. Kaaliumi ühendid on looduses võrdlemisi levinud. Kaaliumi sisaldub näiteks taimede tuhas. Mitmesuguste anorgaaniliste ühenditena esineb kaalium mulla ja kivimite koostises. Kaalium kuulub paljude mineraalide (päevakivi, vilgukivi jt.) koostisse.

NSV Liidus leiduvad maailma kõige rikkamad ja kvaliteedilt parimad kaaliumisoolade lademed. Ainuüksi Berezniki-Solikamski lademete varud on palju kordi suuremad muu maailma lahustuvate kaaliumisoolade varudest.

Solikamski lademete ekspluateerimisele võtmisel etendasid otsustavat osa N. S. Kurnakovi uurimised looduslike soolalademete tekkimisprotsesside alal. Uurides soolade tasakaalu vesilahustes, töötasid N. S. Kurnakov ja tema õpilased Solikamski soolalademete kasutamiseks välja tööstuslikud menetlused, mis põhinevad asjaolul, et kaaliumkloriidi lahustuvus väheneb temperatuuri alanemisel kiiremini kui naatriumkloriidi lahustuvus. Pärast Solikamski probleemi lahendamist on Nõukogude Liit kaaliumisoolade tootmise alal maailmas esikohal.

NSV Liidus kaevandatakse järgmisi looduslikke kaaliumiühendeid:

1. Mineraal s ü l v i i n i, mis keemiliselt koostiselt on kaaliumkloriid KCl. Koos naatriumkloriidiga moodustab kaaliumkloriid hiiglasuuri mineraal s ü l v i n i i d i lademeid. Solikamski sülviniit sisaldab keskmiselt ligikaudu 25% kaaliumkloriidi KCl ja 75% naatriumkloriidi NaCl.

2. Mineraal k a r n a l l i i t i $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Looduslik mineraal sisaldab keskmiselt ligikaudu 23% kaaliumkloriidi KCl.

3. Mineraal k a i n i i t i $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$.

Neid mineraale kasutatakse põllumajanduses kaaliumväetistena (jahvatatult), samuti ka lähteainetena puhtamate kaaliumväetiste saamiseks; peale selle on nad tooraineks mitmesuguste kaaliumiühendite valmistamisel.

Metallilist kaaliumi saadakse sulatatud kaaliumhüdroksüüdi KOH elektrolüüsimisel. Kaalium on hõbevalge pehme metall, mis sulab temperatuuril 62,3° C ja keeb temperatuuril 760° C. Tema erikaal on 0,86.

Et kaalium oksüdeerub väga kergesti, siis tuleb teda hoida veevabas petrooleumis või bensiinis.

Kaalium on keemiliste omaduste poolest naatriumist ja liitiumist energilisem metall, mis on tingitud sellest, et kaaliumiaatomid hoiavad valentselektrone nõrgemini kinni kui naatriumi- ja liitiumiaatomid. Kaalium lagundab energiliselt vett:

$$2K + 2H_2O = \underset{\text{kaalium-hüdroksüüd}}{2KOH} + H_2\uparrow + 96{,}2 \text{ kcal.}$$

Selle reaktsiooni soojusefekt on suurem kui naatriumi puhul:

$$2Na + 2H_2O = \underset{\text{naatrium-hüdroksüüd}}{2NaOH} + H_2\uparrow + 88{,}6 \text{ kcal.}$$

Vesinik, mis eraldub kaaliumi reageerimisel veega, süttib reaktsioonil vabaneva soojuse tõttu. Kaaliumi ühinemisel hapnikuga tekivad kaaliumoksüüd K_2O ning kaaliumperoksüüdid K_2O_2 ja K_2O_4. Nimetatud oksüüdide reageerimisel veega tekib kaaliumhüdroksüüd KOH:

$$K_2O + H_2O = 2KOH;$$
$$K_2O_2 + H_2O = 2KOH + \underset{\text{atomaarne hapnik}}{O}.$$

Nii kaaliumperoksüüd K_2O_2 kui ka naatriumperoksüüd Na_2O_2 on tugevad oksüdeerijad.

Vesinikuga moodustab kaalium kaaliumhüdriidi KH. Viimane on valge kristalliline aine, mis laguneb kergesti vee toimel. Kaaliumhüdriidis on vesinik elektriliselt negatiivne (H^--ioon).

Kaaliumhüdroksüüd ehk sööbekaalium KOH on valge tahke aine, mis õhu käes märgub. Teda saadakse samade menetluste abil kui naatriumhüdroksüüdi. Naatriumhüdroksüüd ja kaaliumhüdroksüüd on tugevad leelised.

Kaaliumhüdroksüüdi kasutatakse vedela (rohelise) seebi ja teiste kaaliumisoolade valmistamisel.

Kaalium ühineb energiliselt halogeenide, väävli, fosfori ja teiste keemiliste elementidega, moodustades seejuures soolasid. Tähtsamad kaaliumisoolad on kaaliumkloriid, kaaliumnitraat, kaaliumkarbonaat ja kaaliumsulfaat.

K a a l i u m k l o r i i d KCl on vees kergesti lahustuv valge kristalliline aine. Teda leidub looduses mineraal sülviinina. Peale selle kuulub kaaliumkloriid s ü l v i n i i d i ($KCl \cdot NaCl$), k a r n a l l i i d i ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ja teiste mineraalide koostisse. Kaaliumkloriidi kasutatakse väetisena ning temast valmistatakse teisi kaaliumiühendeid.

K a a l i u m n i t r a a t (kaaliumsalpeeter) KNO_3 on valge kristalliline aine. Teda kasutatakse peamiselt musta püssirohu valmistamisel ja väetisena (sisaldab kahte taimede toiteelementi: lämmastikku ja kaaliumi), vähesel määral ka liha soolamisel, pürotehnikas jne.

K a a l i u m k a r b o n a a t ehk potas K_2CO_3 (vt. XVII ptk., § 8).

K a a l i u m s u l f a a t K_2SO_4 on valge kristalliline aine, mida kasutatakse peamiselt väetisena.

Teisi kaaliumisoolasid on käsitletud koos vastavate hapetega.

§ 4. Kaaliumväetised (kaaliväetised). Kaalium on taimede toiteelement. Taimed ammutavad mullast suurtes kogustes kaaliumisoolasid. Seetõttu on põllumajanduses väga tähtis lahustuvate kaaliumisoolade muldaviimine väetiste kujul.

Kaaliumväetisena kasutatakse laialdaselt jahvatatud sülviniiti, mis sisaldab 12—25% K_2O. Peale selle saadakse Solikamski soolade töötlemisel suurema K_2O-sisaldusega väetisi. Nendest nimetame 20-, 30- ja 40-protsendilisi soolasid, mis sisaldavad vastavalt 20, 30 ja 40% K_2O.

Heaks kaaliumväetiseks on tavaline koldetuhk, mis sisaldab keskmiselt 10% K_2O. Peale selle sisaldub tuhas fosforit (3—3,5% P_2O_5) — seega on tuhk samaaegselt nii kaalium- kui ka fosforväetiseks. Lisaks sellele sisaldab tuhk veel kaltsiumi, mis etendab positiivset osa (vt. XXII ptk., § 5). Teiste kaaliumväetiste kohta vt. § 3.

Agrokeemilises praktikas on kujunenud tavaks avaldada keemiliste elementide sisaldust väetistes ja mullas nende elementide oksüüdide sisaldusena. Fosforisisaldus näiteks avaldatakse alati P_2O_5-sisaldusena. Vastavaid ümberarvutusi tehakse isegi hapnikku mitte sisaldavate ühendite suhtes. Kaaliumkloriidi KCl sisaldava väetise kaaliumisisaldus näiteks avaldatakse K_2O-protsentides. Seega ei sisalda 40%-liseks kaalisoolaks nimetatav väetis mitte 40% kaaliumisoolasid, vaid 40% K_2O.

Kaaliumkloriidi KCl kaaliumisisalduse ümberarvutamine kaaliumoksüüdi K_2O „sisalduseks" ja vastupidi toimub keemiliste arvutuste suhtes kehtivate üldiste reeglite kohaselt. 40%-lise kaalisoola protsentuaalne KCl-sisaldus näiteks leitakse järgmiselt: et 100 g 40%-list soola „sisaldab" 40 g K_2O, siis leitakse esmalt võrde abil sellele vastav KCl-kogus, teades, et 1 moolile (s. t. 94 g) K_2O vastab 2 mooli (s. t. 149 g) KCl:

$$\begin{array}{r} 94 \text{ g } K_2O \text{ — } 149 \text{ g KCl} \\ 40 \text{ g } K_2O \text{ — } x \text{ g KCl} \\ \hline x = \dfrac{40 \cdot 149}{94} = 63{,}4 \text{ g KCl.} \end{array}$$

Seega sisaldab 100 g antud väetist 63,4 g KCl ehk 63,4% KCl. Analoogiliselt toimub ka KCl ümberarvutamine K_2O-ks.

N ä i d e. Soolaproov sisaldab 80% KCl. Kui suurele K_2O-„sisaldusele" vastab see?

Arvutus põhineb võrdel:

$$\begin{array}{r} 2\text{KCl} \text{ — } K_2O \\ 149 \text{ g — } 94 \text{ g} \\ 80 \text{ g — } x \text{ g} \\ \hline x = \dfrac{80 \cdot 94}{149} = 50{,}4 \text{ g } K_2O. \end{array}$$

Seega „sisaldab" 100 g antud soolaproovi 54,7 g kaaliumoksüüdi, s. t. 54,7% K_2O.

§ 5. Ülevaade leelismetallide rühmast. Leelismetallide omaduste ühtsus on tingitud nende välise ja eelviimase (peale liitiumi) elektronkihi ühesugusest struktuurist, mis nähtub järgnevast tabelist:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi					
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Liitium (Li) . .	6,94	3	3	2	1				
Naatrium (Na) .	22,997	11	11	2	8	1			
Kaalium (K) . .	39,096	19	19	2	8	8	1		
Rubiidium (Rb) .	85,48	37	37	2	8	18	8	1	
Tseesium (Cs) .	132,91	55	55	2	8	18	18	8	1

Leelismetallid on keemiliselt väga aktiivsed, mistõttu neid ei leidu looduses puhtal kujul. Vesinikuga moodustavad leelismetallid hüdriide LiH, NaH, KH, RbH ja CsH, mis on tahked, vee toimel kergesti lagunevad ained. Vesinik sisaldub nendes negatiivselt ühevalentse ioonina (vt. joon. 121). Leelismetallid on metallidest kõige tugevamad redutseerijad.

Leelismetallid oksüdeeruvad kergesti. Seetõttu hoitakse neid hapnikuvabades vedelikes (petrooleumis, bensiinis, petrooleetris jt.). Leelismetallide tüüpiliste oksüüdide üldvalem on R_2O, seega konkreetsetele oksüüdidele vastavad valemid Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O ja Cs_2O. Need hapnikuühendid on aluselised oksüüdid, mis reageerivad väga energiliselt veega, moodustades seejuures hüdroksüüde üldvalemiga ROH — LiOH, NaOH, KOH, RbOH ja CsOH. Leelismetallide hüdroksüüdid lahustuvad hästi vees, moodustades teiste metallidega võrreldes kõige tugevamaid leelisi.

Leelismetallid reageerivad energiliselt veega, lagundades viimast järgmise skemaatilise võrrandi kohaselt:

$$\underset{\text{leelis-metall}}{2R} + 2H_2O = \underset{\text{leelis}}{2ROH} + H_2\uparrow .$$

Leelismetallid reageerivad energiliselt ka halogeenide, väävli, fosfori ja teiste keemiliste elementidega, moodustades seejuures soolasid. Halogeenide puhul võib nende soolade koostist väljendada üldvalemiga RX, kus R on leelismetall (Li, Na, K, Rb või Cs), X aga halogeen (F, Cl, Br või J). Peaaegu kõik leelismetallide soolad lahustuvad hästi vees (raskesti lahustuvaid soolasid on väga vähe).

Leelismetallide rühma elemendid sarnanevad üksteisega mitte ainult keemiliste, vaid ka füüsikaliste omaduste poolest. Kõik leelismetallid on hõbevalged, väga pehmed (noaga lõigata-

vad) ning kergesti sulavad ained (kõige kõrgem sulamistemperatuur — 186 °C — on liitiumil). Suhteliselt väikese erikaalu tõttu kuuluvad nad kergete metallide hulka.

Vaatamata suurele sarnasusele on leelismetallide rühma elementidel siiski ka erinevusi. Leelismetallide individuaalsete iseärasuste kõrvutamisel ilmneb tähelepanuväärv seaduspärasus. Üleminekul ühelt elemendilt teisele täheldatakse leelismetallide nagu halogeenidegi individuaalsete omaduste järkjärgulist muutumist sõltuvalt aatomite massist, elektronkihtide arvust ja nende struktuurist (vt. tabelit käesoleva paragrahvi algul). Nimetatud seaduspärasus esineb nii keemiliste kui ka füüsikaliste omaduste puhul. Leelismetallide aatomite massi (aatomkaalu) suurenemisel suureneb erikaal, kuna sulamis- ja keemistemperatuur alanevad, erisoojus väheneb jne. (arvulisi suurusi vt. tabelist lk. 433). Isegi metalli pehmus suureneb aatomkaalu suurenemisel. Mida suurem on keemilise elemendi aatomi vahepealsete elektronkihtide arv, seda kergemini eraldub valentselektron aatomi välisest elektronkihist. Kõige raskemini annab valentselektroni ära liitiumiaatom, kõige kergemini aga tseesiumiaatom. Vastavalt sellele on leelismetallidest kõige energilisem tseesium, kõige passiivsem aga liitium. Toome vastavad andmed tabelina:

Ioniseerumisprotsessi skeem	Ionisatsiooni-energia kcal/g-aatom
$Li = Li^+ + e$	—124,5
$Na = Na^+ + e$	—117,6
$K = K^+ + e$	— 99,2
$Rb = Rb^+ + e$	— 96,8
$Cs = Cs^+ + e$	— 89,9

Ioniseerumisel neeldub soojust, sest tegemist on endotermilise protsessiga. Negatiivsete ioonide (näiteks halogeenide puhul) tekkimisel seevastu eraldub soojust. Ionisatsioonienergia on seoses leelismetalli aatomi raadiusega (vt. tabelit lk. 433).

Et esile kutsuda liitiumi, naatriumi ja kaaliumi energilist ühinemist hapnikuga, tuleb neid (põlemise esilekutsumiseks) süüdata. Rubiidium ja tseesium seevastu süttivad ise nii hapnikus kui ka õhus. Tseesium süttib kõige kergemini ning reageerib kõikidest teistest leelismetallidest kõige energilisemalt hapnikuga.

Analoogiliselt reageerivad leelismetallid ka veega: kõige rahulikumalt reageerib liitium, kõige ägedamalt (isesüttimisega) aga tseesium.

Aluste keemiline aktiivsus suureneb liitiumilt tseesiumile. Leelismetallide aatomkaalu suurenemisel suureneb ka nende hüdroksüüdide lahustuvus vees, kuna hüdroksüüdide tekkesoojus väheneb. Nii on ühe mooli LiOH tekkesoojus 116,6 kcal, ühe mooli CsOH tekkesoojus aga 100,2 kcal.

Näitlikkuse mõttes on leelismetallide rühma keemiliste elementide mõned käsitletud omadused kõrvutatud allolevas tabelis.

Omadused	Liitium (Li)	Naatrium (Na)	Kaalium (K)	Rubiidium (Rb)	Tseesium (Cs)
Aatomkaal	6,94	22,997	39,096	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
Erisoojus	0,85	0,30	0,19	0,08	0,06
Aatomi raadius ongströmites (Å)	1,57	1,92	2,36	2,53	2,74
Iooni raadius ongströmites (Å)	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Energiakulu valentselektroni kõrvaldamiseks välisest elektronkihist (ionisatsioonienergia) kilokalorites keemilise elemendi gramm-aatomi kohta	124,5	117,6	99,2	96,8	89,9
Madalaim temperatuur, millel jää lagundub metalli toimel (°C)	—	—98	—105	—108	—116
Hüdroksüüdide lahustuvus vees temperatuuril 20° C (%)	11,3	51,8	52,4	∞	∞*
Elektronide arv välises elektronkihis (valentselektronide arv)	1	1	1	1	1
Kõrgeim positiivne valents	+1	+1	+1	+1	+1
Negatiivne valents	ei moodusta negatiivseid ioone				

§ 6. Vase alarühma keemilised elemendid. Perioodilise süsteemi esimeses rühmas moodustavad vähem aktiivsed metallid vask, hõbe ja kuld eri alarühma. See on tingitud vase alarühma elementide ja leelismetallide aatomite struktuuri erinevusest ning nende suhtelisest suurusest.

* Sümbol ∞ tähistab väga suurt lahustuvust.

Element	Aatom-kaal	Järje-korra-number	Elekt-ronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi					
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Vask (Cu)	63,54	29	29	2	8	18	1		
Hõbe (Ag)	107,88	47	47	2	8	18	18	1	
Kuld (Au)	197,2	79	79	2	8	18	32	18	1

Vase alarühma elementide aatomitel on välises elektronkihis, nagu leelismetallide aatomitelgi, ainult üks elektron. Samuti nagu leelismetallid, on ka vase alarühma elemendid harilikult positiivselt ühevalentsed ega moodusta negatiivse valentsiga ioone. Nad kõik võivad moodustada R_2O tüüpi oksüüde. Vase alarühma elementide aatomid erinevad aga leelismetallide aatomitest eelviimase elektronkihi struktuuri poolest. Leelismetallide aatomitel on eelviimases elektronkihis kaheksa elektroni (vt. tabelit eelmises paragrahvis), kuna vase-, hõbeda- ja kulla-aatomitel on samas elektronkihis 18 elektroni, kusjuures see kiht pole veel täiesti stabiliseerunud ning võib elektrone loovutada. Nii on kahevalentse vase ühendid iseloomulikumad ja tekivad sagedamini kui ühevalentse vase ühendid. Et vaseaatomi välises elektronkihis on üks elektron, siis võib positiivselt kahevalentne vase-ioon Cu^{++} tekkida ainult ühe elektroni eemaldumisel eelviimasest elektronkihist. Analoogiliselt moodustab kuld positiivselt ühe- ja kolmevalentseid ioone Au^{+} ja Au^{+++}. Kolmevalentse kulla ühendid on samuti iseloomulikumad ja tekivad sagedamini kui ühevalentse kulla ühendid. Ka kulla-aatomi välises elektronkihis on üks elektron. Järelikult võib positiivselt kolmevalentne kulla-ioon Au^{+++} tekkida ainult kahe elektroni eemaldumisel eelviimasest 18-elektronilisest kihist.

Vase alarühma elementide erinevuseks leelismetallidest on eelviimase elektronkihi struktuur ja selle osavõtt ioonide tekkimisest. Peale selle on esimese rühma mõlema alarühma elementide erinevus tingitud nende aatomite suhtelisest suurusest.

Näitlikkuse mõttes kõrvutame vase, hõbeda ja kulla aatomite raadiused samadesse perioodidesse kuuluvate leelismetallide aatomite raadiustega:

Aatomite raadiused (ongströmites)

K	2,36	Rb	2,53	Cs	2,74
Cu	1,28	Ag	1,44	Au	1,44

Nagu näha, on vase alarühma elementide aatomid tunduvalt väiksemad. Nende valentselektronid on tuumale lähemal ning on sellega tugevamini seostatud kui vastavate leelismetallide aatomite valentselektronid, mistõttu vask, hõbe ja kuld on leelismetallidest passiivsemad ning asetsevad metallide elektrokeemi-

lise rea lõpul. Seepärast oksüdeeruvad vase alarühma elemendid raskemini, redutseeruvad aga kergemini. Nad ei lagunda vett harilikul temperatuuril ega ka soojendamisel. Looduses leidub neid puhtal kujul (kuld esineb ainult ehedalt) ja nad on maakidest kergesti redutseeritavad. Vaske näiteks saab redutseerida tema oksüüde sisaldavatest maakidest söega, süsinikoksüüdiga, vesinikuga jt. ainetega. Vaske, hõbedat ja kulda saab redutseerida ja puhastada (rafineerida) vesilahuste elektrolüüsimise teel, mis leelismetallide puhul on võimatu. Leelismetallide hüdroksüüdid on tugevad, keemiliselt aktiivsed leelised, vase alarühma metallide hüdroksüüdid aga nõrgad, ebapüsivad ja vees lahustumatud alused.

§ 7. Vask. Vaske leidub looduses peamiselt mitmesuguste maakidena, millest tähtsamad on vaskläik Cu_2S, vaskrähk $CuFeS_2$, kupriit ehk punane vasemaak Cu_2O, malahhiit $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ jt. NSV Liidus on rikkalikud vasemaagi leiukohad Kasahstanis, Uraalis, Altais jm.

Oksüüdsetest maakidest saadakse vaske söega redutseerimisel. Vase saamine sulfiidsetest maakidest on palju keerukam. Selleks tuleb maagis sisalduv sulfiid muuta särdamise abil oksüüdiks, millest siis saadakse toorvask (puhastamata vask). Viimast puhastatakse (rafineeritakse) elektrolüüsi teel (vt. XI ptk., § 4).

Puhas vask on punane pehme metall. Tema erikaal on 8,9 ja sulamistemperatuur 1083° C. Puhast vaske kasutatakse elektrijuhtmete, vasknõude ja -anumate, destilleerimiskatelde jne. valmistamiseks. Et vaseühendid on mürgised, siis tuleb toidu valmistamiseks kasutatavad vasknõud tingimata tinutada (s. t. tinaga katta). Vask kuulub paljude sulamite koostisse.

Kuivas õhus tuhmub vask tema pinnale tekkiva õhukese oksüüdikihi tõttu, niiskes õhus aga kattub ta aluselise vaskkarbonaadi $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ roheka kihiga. Lahjendatud sool- ja väävelhape ei mõju vasele. Kontsentreeritud väävelhappes lahustub vask soojendamisel. Lämmastikhappes lahustub vask harilikul temperatuuril. Vase lahustumine väävel- ja lämmastikhappes on seotud nimetatud hapete eneste redutseerumisega (reaktsioonide võrrandeid vt. XIV ptk., § 11 ja XV ptk., § 14).

Vask on oma ühendites positiivselt ühe- ja kahevalentne. Ühevalentse vase ühendid on vähe levinud. Neist võiks nimetada vask(I)oksüüdi Cu_2O — punase värvusega kristallilist pulbrit. Suurema tähtsusega on kahevalentse vase ühendid, näiteks vask(II)oksüüd CuO — musta värvusega aine, mis tekib vase kuumutamisel õhus, ja vask(II)hüdroksüüd $Cu(OH)_2$, mida saadakse leeliste toimel vasesooladesse:

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

See on ebapüsiv aine, mis soojendamisel laguneb vask(II)oksüüdiks ja veeks:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Vasksulfaati ehk vasevitrioli $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ käsitlesime XIV peatüki 12. paragrahvis. Vask(II)kloriid $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ esineb siniste kristallidena. Vask(II)nitraati $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ saadakse siniste, õhu käes märguvate kristallidena. Aluselist vaskkarbonaati $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ leidub looduses mineraal malahhiidina. Kõik vaseühendid on mürgised.

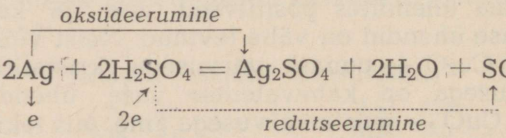
§ 8. Hõbe. Hõbedat leidub looduses ehedalt ja maakidena, milledest tähtsamad on hõbeläik Ag_2S ja sarvhõbe AgCl. NSV Liidus on hõbedamaagi leiukohti Altais ja Nertšinski läheduses.

Puhas hõbe on väga pehme, hästi valtsitav ja venitatav, läikiv valge metall. Tema erikaal on 10,5 ja sulamistemperatuur 960,5° C. Hõbe juhib soojust ja elektrit paremini kui teised tavalised metallid.

Puhast hõbedat kasutatakse tema pehmuse tõttu väga harva. Tavaliselt valmistatakse temast suurema või väiksema vasesisaldusega sulameid. Sulami hõbedasisaldust väljendab nn. p r o o v. Proov näitab, mitu kaaluosa hõbedat on 1000 kaaluosas sulamis. NSV Liidus kõige rohkem kasutatava sulami proov on 875, s. t. see sulam sisaldab 87,5% hõbedat. Hõbedasulameid kasutatakse müntide, ehteasjade jne. valmistamiseks.

Puhtas õhus ei oksüdeeru hõbe isegi soojendamisel. Väävelvesiniku H_2S toimel muutub hõbe mustaks (temale tekib Ag_2S kiht). Lahjendatud sool- ja väävelhape ei toimi hõbedasse. Hõbe lahustub aga lämmastikhappes, moodustades seejuures hõbenitraadi $AgNO_3$ (põrgukivi). Soojendamisel lahustub ta ka kontsentreeritud väävelhappes. Need reaktsioonid pole aga tavalised metalli poolt hapete molekulidest vesinikuaatomite väljatõrjumise reaktsioonid. Hõbe nagu vaskki asetseb metallide elektrokeemilises reas vesinikust paremal ning pole hapetega reageerimisel võimeline välja tõrjuma gaasilist vesinikku H_2. Hõbeda reageerimine lämmastik- ja väävelhappega (samuti ka vase reageerimine nende hapetega) on seotud nimetatud hapete eneste desoksüdeerumisega (redutseerumisega).

Hõbeda reageerimisel väävelhappega näiteks kulgeb reaktsioon järgmise võrrandi kohaselt:



Oma ühendites on hõbe positiivselt ühevalentne. Halogeenidega annab ta soolasid AgF, AgCl, AgBr ja AgJ. Peale hõbefluoriidi AgF on kõik hõbehalogeniidid vees lahustumatud. Enamik hõbedasoolasid on valgustundlikud, s. t. lagunevad valguse käes, eraldades metallilist hõbedat (sellel põhineb nende kasutamine

fotograafias). Hõbehüdroksüüd AgOH on püsiv ainult väga väikese kontsentratsiooniga vesilahustes.

Leeliste toimel hõbedasooladesse tekib pruuni värvusega hõbeoksüüdi sade, näiteks:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

§ 9. Kuld. Kulda leidub looduses ainult ehedal kujul soonte ja pesadena kivimites või teradena liivas (kullaliiv). Tähtsamad kulla leiukohad on NSV Liidus, Austraalias, Kalifornias, Alaskas ja Transvaalis.

Kulda toodetakse mehaaniliste ja keemiliste menetluste abil. Mehaaniliste menetluste puhul eraldatakse kuld liivast veega uhtmise teel (keemiliste menetluste kohta vt. XX ptk., § 10).

Puhas kuld on väga pehme ja sepistatav metall. Tema erikaal on 19,3 ja sulamistemperatuur 1063° C. Kuld ei oksüdeeru õhu käes seistes. Pehmuse tõttu ei kasutata kulda puhtal kujul. Temast valmistatakse mitmesuguseid sulameid, näiteks punast kulda (kulla ja vase sulam), kollast kulda (kulla ja hõbeda sulam) ning rohelist kulda (kulla, hõbeda ja kadmiumi sulam).

Kulla sulameid kasutatakse ehteasjade, müntide jne. valmistamiseks. Ehteasjad sisaldavad tavaliselt 58%, mündid aga 90% kulda.

Oma ühendites on kuld positiivselt ühe- ja kolmevalentne.

Happed kullasse ei toimi. Kuld lahustub ainult kuningvees, moodustades seejuures kloorkuldhappe $HAuCl_4$. Selle happe soolasid nimetatakse kloorauraatideks. Kulla oksüüde — kuld(I)oksüüdi Au_2O ja kuld(III)oksüüdi Au_2O_3 — saadakse ainult kaudsel teel. Esimene nendest on nõrkade aluseliste, teine nõrkade happeliste omadustega.

Kõik kullaühendid on ebapüsivad; soojendamisel eraldub nendest metalliline kuld.

Laboratoorsed tööd

39. töö. Naatriumhüdroksüüdi saamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

kaltsineeritud (veevaba) sooda, kustutatud lubi, soolhape.

b) *Nõud ja seadised:*

portselankauss, kolmjalg võrguga, põleti, filtreerimisseadis, klaaspulk, keeduklaas mahutavusega 100 ml, mõõdusilinder mahutavusega 100 ml, kaalud.

Töö teostamise kord:

1. Kaaluda portselankaussi 5 g kaltsineeritud soodat, lahustada see 50 ml vees ja lisada lahusele 8 g kustutatud lupja.
2. Kirjutada sooda ja kustutatud lubja vahel toimuva reaktsiooni võrrand. Kas lahustuvate reaktsioonisaaduste hulgas on karbonaate?
3. Keeta segu, segades teda klaaspulgaga.

4. Reaktsiooni lõpu teadasaamiseks filtreerida osa lahusest 10 minutit pärast keemise algust ja proovida, kas lahuses leidub soodat. Selleks valada filtreeritud lahust sisaldavasse katseklaasi veidi soolhapet. Sooda olemasolu puhul hakkab katseklaasi sisu kihisema. Sel juhul tuleb keetmist jätkata, kuni proov annab eitava tulemuse.

Märkus. Sooda tõestamine põhineb sellel, et kõik happed (nende hulgas ka soolhape) annavad soodaga reageerimisel süsihappe:

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

Süsihape on ebapüsiv ja laguneb gaasiliseks süsinikdioksüüdiks ja veeks:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow .$$

Katseklaasis olevast vedelikust eralduv süsinikdioksüüd põhjustab kihisemist.

5. Keetmise lõpetamisel lahjendada portselankausi sisu veega, valada klaasi ja pesta kauss.

6. Filtreerida lahus klaasist puhtasse portselankaussi. Mis jäi filtrile?

7. Aurutada filtraat kuivaks. Lõpupoole tuleb aurutamisel olla ettevaatlik, segada portselankausi sisu pidevalt klaaspulgaga ja kui vaja, siis ajutiselt eemaldada põleti (naatriumhüdroksüüdi pritsmed tekitavad raskeid põletushaavu; tarvitada kaitseprille!).

8. Leida reaktsiooni võrrandi (p. 2) põhjal, kui palju soodat on tarvis 200 kg naatriumhüdroksüüdi saamiseks.

40. töö. Kaaliumi ja naatriumi tõestamine.

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

lahjendatud soolhape HCl ning naatriumkloriidi NaCl, kaaliumkloriidi KCl, naatriumvesiniktartraadi $NaHC_4H_4O_6$ ja dikaaliumdivesinikpüroantimonaadi $K_2H_2Sb_2O_7$ lahused.

b) *Nõud ja seadised:*

klaaspulgakesse sulatatud plaatinatraat, põleti, sinine (koobalt-) klaas, 3 katseklaasi, klaaspulk.

Töö teostamise kord:

a) *Kaaliumi- ja naatriumisoolade leekreaktsioonid.*

1. Puhastada plaatinatraat. Selleks valada katseklaasi veidi soolhapet, kasta plaatinatraat happesse ja kuumutada teda põleti leegis. Traadi lahusesse kastmist ja kuumutamist tuleb korrata seni, kuni värvuseta leek enam ei värvu.

2. Valada katseklaasi veidi kaaliumkloriidilahust, kasta puhastatud plaatinatraat sellesse ja viia põleti värvuseta leeki. Kaaliumkloriidi aur värvib leegi punakaslillaks.

3. Kasta traat uuesti kaaliumkloriidilahusesse, viia ta leeki ja vaadata viimast seekord läbi koobaltklaasi. Kas läbi koobaltklaasi on näha kaaliumisoolasid iseloomustav lilla leegi värvus?

4. Puhastada plaatinatraat (vt. p. 1).

5. Valada kolmandasse katseklaasi veidi naatriumkloriidilahust. Kasta plaatinatraat sellesse lahusesse ja viia põleti leeki. Leek värvub kollaseks, mis on iseloomustav naatriumisooladele.

6. Kasta traat uuesti naatriumkloriidilahusesse, viia ta leeki ja vaadata viimast läbi koobaltklaasi. Kas sinine koobaltklaas neelab naatriumi kollaseid kiiri?

7. Valada kaaliumkloriidi- ja naatriumkloriidilahused ühte katseklaasi. Kasta plaatinatraat segusse ja viia leeki. Missugune värvus on leegil? Katse näitab, et naatriumisoolasid iseloomustav kollane värvus katab kaaliumisoolasid iseloomustava lilla värvuse.

8. Kasta traat uuesti kaaliumkloriidi- ja naatriumkloriidilahuste segusse, viia ta leeki ja vaadata leeki läbi koobaltklaasi. Missugune leegi värvus paistab läbi klaasi?

9. Kirjeldada, kuidas on võimalik plaatinatraadi ja sinise koobaltklaasi abil tõestada a) kaaliumisoolade, b) naatriumisoolade ning c) kaaliumi- ja naatriumisoolade segu olemasolu.

b) *Lahustumatute sademete saamine.*

1. Valada katseklaasi ligikaudu 1 ml kaaliumkloriidilahust ja lisada sellele sama kogus naatriumvesiniktartraadi $NaHC_4H_4O_6$ lahust. Segada katseklaasi sisu ja jätta seisma. Kui lahused ei olnud liiga lahjendatud, siis tekib teatava aja pärast (mõnikord ka järgmisel päeval) nn. viinakivi (kaaliumvesiniktartraadi $KHC_4H_4O_6$) jämekristalliline sade järgmise võrrandi kohaselt:

$$KCl + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{vesiniktart-}\\\text{raat}}}{NaHC_4H_4O_6} = \underset{\text{viinakivi}}{KHC_4H_4O_6}\downarrow + NaCl$$

ehk ioonilisel kujul:

$$K^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6\downarrow + Na' + Cl'$$

ehk pärast mittemuutunud ioonide väljajätmist:

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6\downarrow .$$

2. Valada katseklaasi ligikaudu 1 ml naatriumkloriidilahust ja lisada sellele sama kogus dikaaliumdivesinikpüroantimonaadi $K_2H_2Sb_2O_7$ lahust. Kui lahused ei olnud liiga lahjendatud, siis tekib varsti dinaatriumdivesinikpüroantimonaadi $Na_2H_2Sb_2O_7$ kristalliline sade järgmise võrrandi kohaselt:

$$2NaCl + \underset{\substack{\text{dikaalium-}\\\text{divesinik-}\\\text{püroantimonaat}}}{K_2H_2Sb_2O_7} = \underset{\substack{\text{dinaatrium-}\\\text{divesinik-}\\\text{püroantimonaat}}}{Na_2H_2Sb_2O_7} + 2KCl$$

ehk ioonilisel kujul

$$2Na^{\cdot} + 2Cl' + 2K^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow + 2K^{\cdot} + 2Cl'$$

ehk pärast mittemuutunud ioonide väljajätmist:

$$2Na^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow .$$

Märkus. $KHC_4H_4O_6$ ja $Na_2H_2Sb_2O_7$ moodustavad kergesti üleküllastatud lahuseid, mis raskendab kaaliumi- ja naatriumi-katioonide tõestamist.

Seepärast soovitatakse katioonide $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ tõestamisel jahutada uuritavat vedelikku sisaldavat katseklaasi (pärast sadestava reaktiivi juurdelisamist) väljastpoolt veejoaga ja samal ajal kergelt kraapida katseklaasi seina seestpoolt klaaspulgakesega. Sel juhul eralduvad katseklaasi seinast mikroskoopilised osakesed, mis toimivad kristallisatsioonikeskmetena ja takistavad üleküllastatud lahuste tekkimist. Sellega kergendatakse $KHC_4H_4O_6$ ja $Na_2H_2Sb_2O_7$ sadestumist.

XXII peatükk

PERIOODILISE SÜSTEEMI II—VII RÜHMA METALLID

II rühma metallid

§ 1. Perioodilise süsteemi II rühma metallide üldine iseloomustus. Teise rühma kuuluvad ühelt poolt metallid berüllium, magneesium, kaltsium, strontsium, baarium ja raadium ning teiselt poolt metallid tsink, kadmium ja elavhõbe. Nimetatud metallide aatomite välises elektronkihis on kaks elektroni, mistõttu nad moodustavad positiivselt kahevalentseid ioone ning oksüüde üldvalemiga RO. Negatiivse valentsiga ioone ei tunta. Eelviimases elektronkihis sisalduvad elektronid ei võta osa ioonide moodustamisest.

Keemiliste omaduste poolest jagunevad teise rühma metallid kahte alarühma: 1) pea-alarühma — berülliumi alarühma, millesse kuuluvad berüllium, magneesium, kaltsium, strontsium, baarium ja raadium, ning 2) kõrval-alarühma — tsingi alarühma, millesse kuuluvad tsink, kadmium ja elavhõbe. Alarühmade erinevus on tingitud eelviimase elektronkihi struktuurist: berülliumi alarühma elementide aatomitel on (peale berülliumi) selles elektronkihis kaheksa elektroni, tsingi alarühma elementide aatomitel aga 18 elektroni (vt. tabelit käesoleva peatüki 7. paragrahvis). Selles suhtes esineb analoogia esimese rühma metallidega.

§ 2. Berülliumi alarühm. Järgnevas tabelis on toodud põhiandmed selle alarühma elementide aatomite struktuuri kohta.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi						
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
Berüllium (Be)	9,01	4	4	2	2					
Magneesium (Mg)	24,32	12	12	2	8	2				
Kaltsium (Ca)	40,08	20	20	2	8	8	2			
Strontsium (Sr)	87,63	38	38	2	8	18	8	2		
Baarium (Ba)	137,36	56	56	2	8	18	18	8	2	
Raadium (Ra)	226,05	88	88	2	8	18	32	18	8	2

Berülliumi alarühma elementide aatomite välise elektronkihi ühesugusest struktuurist on tingitud nende elementide rida ühiseid omadusi. Puhtal kujul on nad kõik hõbevalged, leelismetallidest kõvemad metallid. Keemiliselt on nad küllalt aktiivsed. Õhu käes nad oksüdeeruvad, moodustades seejuures aluselisi oksüüde üldvalemiga RO. Reageerides veega annavad nad aluseid üldvalemiga $R(OH)_2$, näiteks $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ jt., mis lahustuvad vees raskemini kui leelismetallide hüdroksüüdid. Berülliumi alarühma elementide hüdroksüüdide lahustuvus suureneb berülliumilt raadiumile. Samas järjestuses muutub ka nimetatud elementide aluseline iseloom ja keemiline aktiivsus: berülliumhüdroksüüd $Be(OH)_2$ on amfoteerne aine, baariumhüdroksüüd $Ba(OH)_2$ aga tugev alus.

§ 3. Berüllium ja magneesium. B e r ü l l i u m i saadakse tema sulatatud soolade elektrolüüsimisel. Berüllium on kõva valge metall, mille erikaal on 1,85. Väikese erikaalu tõttu kasutatakse teda kergete sulamite valmistamiseks. Õhu käes seismisel berüllium ei korrodeeru tema pinnal tekkiva berülliumoksüüdist kaitsekihi tõttu. Berülliumoksüüd BeO on väga raskesti sulav valge aine, mis veega moodustab hüdroksüüdi $Be(OH)_2$. Berülliumhüdroksüüdil on selgesti avalduv amfoteerne iseloom, mille poolest ta erineb järsult selle alarühma teiste elementide hüdroksüüdidest ning meenutab alumiiniumhüdroksüüdi. Nagu alumiinium, nii lahustub ka berüllium leelistes.

M a g n e e s i u m on kerge hõbevalge metall (erikaal 1,74). Õhu käes seistes oksüdeerub ta aeglaselt.

Magneesium põleb pimestavalt heleda leegiga, moodustades seejuures magneesiumoksüüdi (põletatud magneesia) MgO. Magneesium reageerib kergesti hapetega, kuna leelised temasse ei toimi. Kõrgel temperatuuril lagundab magneesium vett.

Magneesiumi leidub looduses mitmesuguste sooladena. Magneesiumkarbonaat moodustab mineraal m a g n e s i i d i $MgCO_3$ ja kuulub mineraal d o l o m i i d i $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ koostisse. Merevees esineb magneesium magneesiumkloriidi $MgCl_2$ ja magneesiumsulfaadi $MgSO_4$ koostises. Magneesiumsulfaadi kristallhüdraati $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tuntakse m õ r u s o o l a ehk i n g l i s s o o l a nime all. Suure tähtsusega on looduslikud magneesiumiühendid t a l k $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ja eriti a s b e s t $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ (tulekindel materjal). Magneesiumhüdroksüüd $Mg(OH)_2$ on vees vähe lahustuv nõrk alus.

Magneesium on taimede toiteelement. Ta kuulub klorofülli koostisse. Magneesiumi kasutatakse mõnede kergete sulamite valmistamiseks (XX ptk., § 3).

§ 4. Leelismuldmetallid. Kaltsiumi, strontsiumi ja baariumi tuntakse l e e l i s m u l d m e t a l l i d e üldnimetuse all. Teise rühma metallidest on nad kõige aktiivsemad. Leelismuldmetallid on tüü-

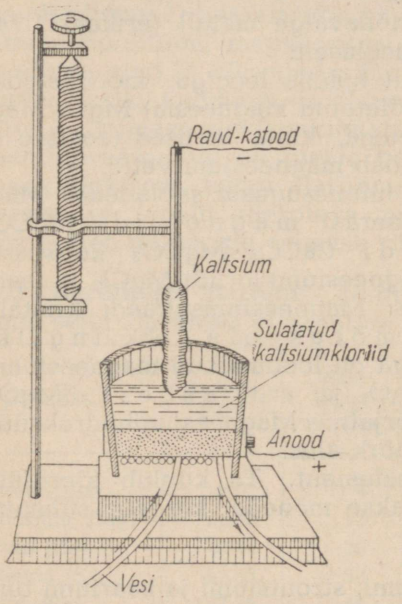
pilised metallid, kuigi nende metallilised omadused avalduvad veidi nõrgemal määral kui leelismetallide vastavad omadused. Ühendites on nad positiivselt kahevalentsed. Leelismuldmetallid ei moodusta teistsuguse positiivse valentsiga ja negatiivse valentsiga ioone. Õhu käes seistes oksüdeeruvad nad kergesti, moodustades aluselisi oksüüde üldvalemiga RO. Need oksüüdid reageerivad vahetult veega, andes seejuures hüdroksüüde: $RO + H_2O = R(OH)_2$. Leelismuldmetallide hüdroksüüdide keemiline aktiivsus suureneb järk-järgult kaltsiumilt baariumile. Kaltsium, strontsium ja baarium lagundavad vett tavalisel temperatuuril järgmise skemaatilise võrrandi kohaselt: $R + 2H_2O = R(OH)_2 + H_2$. Kõige energilisemalt lagundab vett baarium.

Leelismuldmetallid ühinevad vesinikuga, moodustades seejuures hüdriide üldvalemiga RH_2, näiteks kaltsiumhüdriidi CaH_2 (sarnasus leelismetallidega). Hüdriidides on vesinik, nagu varem tähendatud, negatiivselt ühevalentne.

Kaltsium, strontsium ja baarium ühinevad harilikul temperatuuril aeglaselt lämmastikuga, moodustades seejuures nitriide, näiteks kaltsiumnitriidi Ca_3N_2.

Leelismuldmetallidest on kõige tähtsamad kaltsium ja baarium.

§ 5. Kaltsium ja tema ühendid. Kaltsiumi ühendid on looduses väga levinud süsihappe, väävelhappe, fosforhappe ja teiste hapete sooladena. Kriidi, marmori ja lubjakivi tohutud lademed koosnevad peamiselt kaltsiumkarbonaadist $CaCO_3$. Kaltsiumsulfaati leidub kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja anhüdriidi $CaSO_4$ kujul. Kaltsiumfosfaadina $Ca_3(PO_4)_2$ kuulub kaltsium fosforiitide ja apatiitide koostisse. Nende soolade tähtsuse ja kasutamise kohta vt. XVI ptk.



Joon. 122. Metallilise kaltsiumi saamine.

Metallilist kaltsiumi saadakse sulatatud kaltsiumisoolade elektrolüüsimisel.

Joonisel 122 on kujutatud elektrolüüsiseadis metallilise kaltsiumi saamiseks. Elektrolüüsivannis on veevaba sulatatud kaltsiumkloriid $CaCl_2$, mis sisaldab 16% sulapagu CaF_2. Kaltsiumfluoriidi lisand madaldab kaltsiumkloriidi sulamistemperatuuri (puhas kaltsiumkloriid sulab temperatuuril 772° C, nimetatud segu aga temperatuuril 660° C). Katoodiks on raudvarras. Metalliline kaltsium eraldub korrapäratu kihina katoodil.

Puhas kaltsium on hõbevalge läikega, võrdlemisi kõva metall

(ligikaudu vase kõvadusega). Tema erikaal on 1,55. Õhu käes seistes oksüdeerub ta kiiresti. Vett lagundab kaltsium harilikul temperatuuril, moodustades seejuures kaltsiumhüdroksüüdi $Ca(OH)_2$.

Kaltsiumoksüüdi ehk kustutamata lupja CaO saadakse tööstuslikult lubjakivi põletamise (õigemini kuumutamise) teel. Kõrgel temperatuuril laguneb lubjakivi (kaltsiumkarbonaat) järgmise võrrandi kohaselt:

$$\underset{\text{lubjakivi}}{CaCO_3} = \underset{\substack{\text{kustuta-}\\\text{mata lubi}}}{CaO} + CO_2 \ .$$

Kustutamata lupja kasutatakse ehitusmaterjalina. Veega töötlemisel muutub ta kustutatud lubjaks, eraldades seejuures soojust (eksotermiline reaktsioon):

$$\underset{\substack{\text{kustuta-}\\\text{mata lubi}}}{CaO} + H_2O = \underset{\substack{\text{kustuta-}\\\text{tud lubi}}}{Ca(OH)_2} + 15{,}9 \text{ kcal.}$$

Kustutatud lubja, liiva ja vee segu kasutatakse sideainena müüride ladumisel (lubjamört) ja krohvimisel (lubjakrohv).

Kustutatud lubja kasutamine sideainena põhineb kaltsiumhüdroksüüdi omadusel aegamööda reageerida õhus oleva süsihappegaasiga, kusjuures tekkiv kaltsiumkarbonaat kivistab kogu mördi- või krohvimassi:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Kustutatud lubja vesilahus (lubjavesi) on tugeva aluselise reaktsiooniga. Lahtises nõus hoitav lubjavesi muutub häguseks, sest lahuses oleva kaltsiumhüdroksüüdi ühinemisel õhus leiduva süsihappegaasiga tekib vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$. Veega segatult annab kustutatud lubi valge piimataolise vedeliku („lubjapiima").

Kustutatud lubjaga või loodusliku lubjakiviga *lubjatakse mulda*; see tõstab mulla viljakust. Lubja soodne toime mullasse põhineb sellel, et mulla kolloididega reageeriv kaltsium annab mullale püsiva peenesõmeralise struktuuri, mis omakorda kindlustab paremat niiskuse ja õhu juurdevoolu taimede juurtele. Peale selle vähendab mullas sisalduvate hapetega reageeriv lubi mulla happesust, luues sellega soodsama keskkonna taimede juurte arenemiseks. Lõpuks on lubjas sisalduv kaltsium taimede toiteelement. Vees lahustunud kaltsiumi ja magneesiumi vesinikkarbonaadid, sulfaadid ja kloriidid on vee *kareduse* põhjustajateks.

§ 6. Baarium ja tema ühendid. Raadium. Baariumi leidub looduses baariumkarbonaadi (viteriidi) $BaCO_3$, baariumsulfaadi (raskepao) $BaSO_4$ ja teiste ühendite kujul. Puhas baarium on hõbe-

valge metall, mis oksüdeerub kiiresti õhu käes ja lagundab vett harilikul temperatuuril. Baariumhüdroksüüd $Ba(OH)_2$ lahustub vees paremini kui kaltsiumhüdroksüüd $Ca(OH)_2$.

Baariumkloriidi kristallhüdraat $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ on valge kristalliline pulber, mida kasutatakse põllumajanduslike kahjurite tõrjevahendina. Ta on mürgine.

Baariumsulfaat $BaSO_4$ on vees ja hapetes lahustumatu valge kristalliline pulber. Baariumsulfaadi ja tsinksulfiidi segu kasutatakse l i t o p o o n i nime all valge värvainena.

Teise rühma metallide hulka kuulub ka r a a d i u m. Puhas raadium on hõbevalge metall, mis oksüdeerub kiiresti õhu käes ja lagundab vett harilikul temperatuuril. Raadiumi märkimisväärseks iseärasuseks on tema iseenesest toimuv lagunemine (radioaktiivne lagunemine), mida käsitlesime XIII peatüki 7. paragrahvis.

§ 7. Tsingi alarühm. Tsingi alarühma kuuluvad metallid tsink, kadmium ja elavhõbe, mis moodustavad keemiliste elementide perioodilise süsteemi teise rühma kõrval-alarühma ning erinevad pea-alarühma (berülliumi alarühma) metallidest selle poolest, et nende aatomite eelviimane elektronkiht sisaldab 18 elektroni (berülliumi alarühma elementide aatomitel on selles kihis 8 elektroni).

Järgnevas tabelis on toodud andmed tsingi alarühma elementide aatomite struktuuri kohta.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi					
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Tsink (Zn)	65,38	30	30	2	8	18	2		
Kadmium (Cd)	112,41	48	48	2	8	18	18	2	
Elavhõbe (Hg)	200,61	80	80	2	8	18	32	18	2

Tsingi alarühma elementide aatomite eelviimane, 18-elektroniline kiht on stabiilsem kui esimese rühma vase alarühma elementide aatomite vastav elektronkiht. Nimetatud elektronkiht ei võta osa ioonide moodustamisest ega loovuta elektrone. Seetõttu on tsingi, kadmiumi ja elavhõbeda kõrgeim positiivne valents +2. Elavhõbe moodustab peale selle veel ühendeid, milledes ta on positiivselt ühevalentne. Tsingi alarühma metallid, nagu kõik teise rühma ülejäänud metallidki, ei moodusta negatiivse laenguga ioone.

Teise rühma metallidest on tsink, kadmium ja elavhõbe kõige väiksema aktiivsusega. Nad ei lagunda harilikul temperatuuril vett ning oksüdeeruvad raskesti. Nende vees lahustumatud hüdroksüüdid on nõrgad alused. Tsinkhüdroksüüd $Zn(OH)_2$ on isegi amfoteerne (vt. § 8).

§ 8. Tsink. Tähtsamad tsingimaagid on tsinkläik ZnS ja galmei $ZnCO_3$. Puhas tsink on sinakasvalge metall, mille erikaal on 7,1. Õhu käes kattub tsink õhukese tsinkoksüüdikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Harilikul temperatuuril on tsink rabe, kuid temperatuuril 110—120° C on ta hästi painutatav ja lehtedeks valtsitav.

Tsinkplekist valmistatakse vanne, pesunõusid jne. Rauda kaetakse tsingiga (tsingitud raud), et kaitsta teda roostetamise eest.

Õhu käes kuumutamisel põleb tsink valgeks tsinkoksüüdiks ZnO (tsinkvalge). Tsinkhüdroksüüd $Zn(OH)_2$ on vees lahustumatu, lahustub aga hapetes ja leelistes:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + 2H_2O.$$

Peale selle lahustub tsink vahetult leelistes:

$$Zn + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2 \uparrow .$$

Need reaktsioonid näitavad tsingi amfoteerset iseloomu.

Tsingisooladest tuleb nimetada tsinksulfaati (tsingivitrioli) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, mida kasutatakse sitsi trükkimisel ja arstiteaduses, ning tsinkkloriidi $ZnCl_2$, millega immutatakse liipreid mädanemise vastu ning puhastatakse joodetavaid metallipindu.

Tsinkkloriidi kasutamine jootmisel põhineb järgmistel asjaoludel. Metallesemete välispind on alati kaetud õhukese oksüüdikilega, mille tõttu sulanud joodis ei liitu metalliga. Metalli pinna puhastamiseks oksüüdikilest kasutatakse tsinkkloriidi. Tsinkkloriid sulab kergesti ning sulanud olekus lahustab metalli pinnal olevad oksüüdid.

Jootmisel kasutatavat tsinkkloriidi saadakse tsingi lahustamisel soolhappes. Seejuures tekib tsinkkloriidilahus („jootevedelik"), millega niisutatakse esemete joodetavaid pindu. Nende puudutamisel kuuma tõlvikuga aurustub esmalt jootevedelikus olev vesi, seejärel aga sulab tsinkkloriid ja lahustab pinnal olevad metallide oksüüdid. Tsinkkloriidi kihi all ühineb joodis hästi esemete liidetavate pindadega.

§ 9. Kadmium ja elavhõbe. Kadmium on õhu käes mitte oksüdeeruv valge metall. Teda kasutatakse raua katmiseks rooste vastu võitlemise eesmärgil ning mõnede sulamite koostisosana. Keemilistelt omadustelt on kadmium lähedane tsingile.

Elavhõbe on tavalisel temperatuuril ainuke vedel metall (tema sulamistemperatuur on —38,9° C ja keemistemperatuur 357° C). Vähesel määral aurustub elavhõbe ka toatemperatuuril. Elavhõbeda aur on mürgine nagu kõik tema ühendidki.

Õhu käes elavhõbe harilikes tingimustes ei oksüdeeru. Kuumutamisel temperatuurini kuni 300° C läheb ta järk-järgult üle punaseks elavhõbe(II)oksüüdiks HgO. Edasisel kuumutamisel laguneb punane elavhõbe(II)oksüüd elavhõbedaks ja hapnikuks.

Elavhõbedat leidub looduses väikestes kogustes ehedalt (mõnedes kivimites) ning erepunase värvusega mineraali kinaveri

(HgS) kujul. Elavhõbedat saadakse kinaverist selle särdamisel. Seejuures väävel oksüdeerub, elavhõbe aga eraldub auruna:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 + 60 \text{ kcal.}$$

Elavhõbeda-aur suunatakse vastuvõtjasse, kus ta jahtudes veeldub.

Kinaveri kasutatakse mõnikord punase värvainena.

Elavhõbedal on suur tähtsus nii teaduses kui ka tööstuses. Teda kasutatakse mitmesuguste füüsika-alaste aparaatide (termomeetrite, baromeetrite jne.) valmistamisel, kulla tootmisel maakidest (amalgaami tekitamise teel), paukelavhõbeda (lõhkeaine) valmistamisel, katalüsaatorina mõnedes tööstustes jne.

Ühendites on elavhõbe ühe- ja kahevalentne. Hapnikuga moodustab ta elavhõbe(II)oksüüdi HgO (punase värvusega) ning elavhõbe(I)oksüüdi Hg_2O (musta värvusega).

Elavhõbeda oksüüdidele vastavaid hüdroksüüde pole saadud. Leeliste toimel vastavatesse elavhõbedasooladesse tekivad elavhõbeda aluselised oksüüdid, näiteks:

$$2HgNO_3 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaNO_3 + H_2O;$$
$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO + 2NaCl + H_2O.$$

Elavhõbeda sooladest on tähtsamad kalomel ja sublimaat. K a l o m e l ehk elavhõbe(I)kloriid Hg_2Cl_2 on vees raskesti lahustuv valge pulber. Tarvitatakse väikestes annustes lahtistina.

S u b l i m a a t ehk elavhõbe(II)kloriid $HgCl_2$ on vees lahustuv kristalliline pulber. Ta on tugev mürk. Tugevasti lahjendatud lahusena (1 : 1000) kasutatakse sublimaati (välise) desinfitseeriva vahendina ja mõnede põllumajanduslike kahjurite tõrjevahendina.

III—VII rühma metallid

§ 10. Alumiinium ja tema ühendid. Alumiinium kuulub looduses kõige levinumate metallide hulka. Ta moodustab 7,45% maakoore kaalust ning kuulub mitmesuguste mineraalide, näiteks savi, päevakivi, vilgukivi ja teiste koostisse.

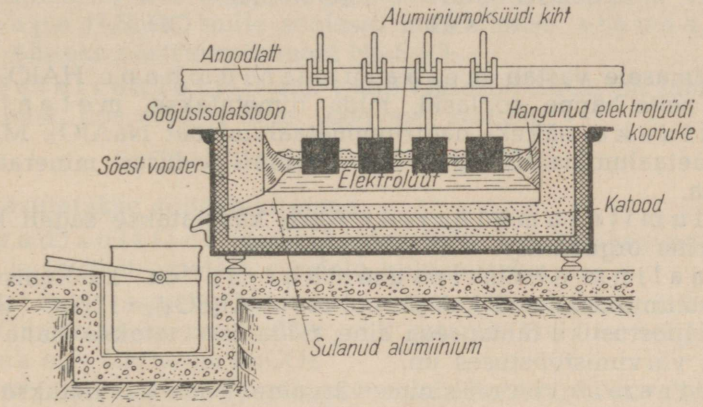
Tähtsamad alumiiniumimaagid on k r ü o l i i t $AlF_3 \cdot 3NaF$ ja b o k s i i t $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Alumiiniumi saadakse boksiidist valmistatud alumiiniumoksüüdi elektrolüüsimisel. Et alumiiniumoksüüd on väga raskesti sulav aine, siis elektrolüüsitakse teda segus krüoliidiga, mis alandab tema sulamistemperatuuri.

Elektrolüüs toimub söeplaatidega vooderdatud suures kastis, nn. elektrolüüsivannis (joon. 123), mis on ühtlasi katoodiks. Anoodiks on ülalt elektrolüüsivanni lastud süsielektroodid. Vannis olevat alumiiniumoksüüdi ja krüoliidi segu kuumutatakse elektrivoolu abil, kusjuures elektrolüüsitav alumiiniumoksüüd lahustub sulanud krüoliidis. Saadud alumiiniumoksüüdi lahus krüoliidis ongi elektrolüüdiks. Elektrolüüsil tekkinud sula alumiinium koguneb

katoodile, sest see tõmbab ligi Al^{+++}-katioone. Anoodil eraldub hapnik. Sula alumiinium lastakse aeg-ajalt elektrolüüsivannist välja ning vanni lisatakse alumiiniumoksüüdi.

Puhas alumiinium on hõbevalge kerge metall. Tema erikaal on 2,7 ja sulamistemperatuur 660° C. Alumiiniumi saab kergesti traadiks tõmmata ja õhukesteks lehtedeks valtsida.

Õhu käes kattub alumiinium kiiresti väga õhukese ja tiheda oksüüdikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest. Alumiiniumi kasutatakse laialdaselt (peamiselt mitmesuguste sulamitena) tema kerguse ja korrosioonikindluse tõttu. Alumiiniumist valmistatakse nõusid, majatarbeid jne. Sulam duralumiinium leiab laialdast kasutamist lennuki- ja autotööstuses.



Joon. 123. Metallilise alumiiniumi saamine.

NSV Liidul on võimas alumiiniumitööstus, mis täielikult rahuldab rahvamajanduse vajadusi.

Alumiinium reageerib lahjendatud sool- ja väävelhappega (eriti soojendamisel). Külm kontsentreeritud lämmastikhape passiveerib metalli. Alumiinium lahustub leelistes, moodustades seejuures aluminaate, näiteks:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{metaalu-}\\\text{minaat}}}{2NaAlO_2} + 3H_2\uparrow.$$

Alumiiniumi ja tema hüdroksüüdi reaktsioonid hapete ja leelistega iseloomustavad alumiiniumi kui amfoteerset elementi.

Alumiinium on perioodilise süsteemi kolmanda rühma element. Ühendites on ta positiivselt kolmevalentne. Hapnikuga moodustab alumiinium ainult ühe oksüüdi — Al_2O_3. Alumiiniumiühenditest on kõige tähtsamad järgmised.

Alumiiniumoksüüdi Al_2O_3 leidub looduses mineraal korundina, mis kõvaduselt on lähedane teemandile. Vääriskivid rubiin ja safiir koosnevad samuti alumiiniumoksüüdist. Nende kivide värvus on tingitud väikestest kroomi, raua jt. lisanditest. Läbipaistmatuid korundikristalle, mis sisaldavad ligikaudu 60% Al_2O_3, nimetatakse smirgliks.

Alumiiniumhüdroksüüd $Al(OH)_3$ on amfoteerse iseloomuga (vt. IX ptk., § 1). H_3AlO_3 on ortoalumiiniumhape, mille soolasid nimetatakse ortoaluminaatideks (näiteks Na_3AlO_3). Soojendamisel kaotab alumiiniumhüdroksüüd $Al(OH)_3$ osa vett ning muutub vähem vett sisaldavaks hüdraadiks:

$$Al\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} - H_2O = Al\begin{matrix}O\\\\OH\end{matrix}$$

Viimasele vastab metaalumiiniumhape $HAlO_2$. Tuntakse selle happe soolasid, mida nimetatakse metaalumiinaatideks, näiteks naatriummetaaluminaat $NaAlO_2$. Magneesiummetaaluminaati $Mg(AlO_2)_2$ leidub looduses mineraal spinellina.

Alumiiniumkloriidi $AlCl_3$ kasutatakse sageli katalüsaatorina orgaaniliste sünteeside juures.

Kaalium-alumiiniummaarjas on kaaliumsulfaadi ja alumiiniumsulfaadi kaksiksool — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. See on suure tööstusliku tähtsusega aine, mida kasutatakse naha parkimisel, värvimistööstuses jm.

Ultramariin on sinine värvaine. Teda kasutatakse koduses majapidamises pesusinena. Ultramariini saadakse kaoliini, väävli ja sooda segu kuumutamisel. Ultramariini ligikaudne koostis on avaldatav valemiga $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$.

§ 11. Tina ja seatina. Tina ja seatina kuuluvad keemiliste elementide perioodilise süsteemi neljandasse rühma. Selle rühma esimesed liikmed — süsinik ja räni — on metalloidid, kuna tina ja seatina on amfoteersed metallid.

Tina leidub looduses ainult ühenditena, milledest kõige tähtsam on mineraal tinakivi ehk kassiteriit SnO_2. Puhas tina on pehme, kergesti sulav metall. Sula tina hangumisel tekivad suured kristallid, mis murdekohas on palja silmaga nähtavad. Tinapulgakeste painutamisel kuuldub iseloomulikku raginat, mida tekitavad murduvad ja üksteise vastu hõõrduvad kristallid. Peale tavalise valge tina tuntakse veel üht tina allotroopset teisendit, mis esineb madalatel temperatuuridel halli pulbri kujul (hall tina).

Valge tina on valtsitav õhukesteks lehtedeks, mida nimetatakse tinapaberiks ehk stanniolikss. Õhu käes tina ei oksüdeeru, mistõttu teda kasutatakse teiste metallide katmiseks (tinu-

tamine). Valge plekk on õhukese tinakihiga kaetud terasplekk. Tina kuulub paljude sulamite koostisse.

Tina moodustab kaks oksüüdi: tinaoksüüdi SnO ja tinadioksüüdi SnO_2. Tinaoksüüd SnO ja tina(II)hüdroksüüd $Sn(OH)_2$ reageerivad hapetega, moodustades seejuures kahevalentse tina soolasid, näiteks $SnCl_2$, $SnSO_4$ jt. Tina(II)hüdroksüüd, mis on amfoteerse iseloomuga, annab leelistega reageerides stannititeks nimetatavaid soolasid, näiteks:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{naatrium-stannit}}{Na_2SnO_2} + 2H_2O.$$

Tinadioksüüd SnO_2 on oma keemiliselt iseloomult rohkem happe anhüdriid kui aluseline oksüüd. Sellele oksüüdile vastab tinahape H_2SnO_3, mille soolasid nimetatakse stannaatideks, näiteks naatriumstannaat Na_2SnO_3.

Tinatetrakloriid ehk tina(IV)kloriid $SnCl_4$ on läbipaistev vedelik, mis niiskes õhus tugevasti suitseb:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Teda kasutatakse suitsutekitajana.

Tinadisulfiidi (maalrikulda) SnS_2 kasutatakse puidust, kipsist ja teistest ainetest esemete kuldamiseks.

Seatina esineb looduses ainult ühenditena, milledest kõige tähtsamad on seatinaläik ehk galeniit PbS ja valge seatinamaak ehk tserussiit $PbCO_3$.

Puhas seatina on väga pehme (noaga lõigatav) hõbevalge metall. Tema sulamistemperatuur on 327,5° C ja erikaal 11,34. Õhu käes seismisel tuhmub seatina kiiresti, sest temale tekib oksüüdikiht, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest.

Seatina kasutatakse seatinakambrite (väävelhappe tootmisel kambrimenetlusel) ning mitmesuguse keemiaaparatuuri, akuplaatide ja haavlite valmistamiseks, kaablite katmiseks jne. Ta kuulub paljude tähtsate sulamite (babiidi, joodise, trükimetalli jt.) koostisse.

Ühendites on seatina peamiselt positiivselt kahevalentne, võib aga esineda ka neljavalentse metallina. Seatinaühenditest on kõige tähtsamad järgmised.

Seatinaoksüüd ehk seatinasilu PbO on kollane pulber, mida kasutatakse akude, spetsiaalsete klaasisortide ning kvaliteetsete värvainete (menniku) jne. valmistamisel. Seatinadioksüüd PbO_2 on pruun pulber, mida kasutatakse tuletikutööstuses (tuletikupeade valmistamisel) ning kummitoodete tööstuses. Seatinadioksüüd on ülekaalus olevate happeliste omadustega amfoteerne oksüüd. Temale vastavad orto- ja metaseatinahapped H_4PbO_4 ja H_2PbO_3 (neid happeid pole vabal kujul saadud; tuntakse ainult nende soolasid). Mennikut Pb_3O_4 kasuta-

takse punase värvainena. Koostiselt võib mennikut vaadelda kui ortoseatinahappe seatinasoola Pb_2PbO_4. Aluselist seatinasoola, mille koostis on $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, kasutatakse valge värvainena (seatinavalge). Laboratooriumides kasutatakse seatinasooladest sageli seatinaatsetaati $Pb(CH_3COO)_2$ ja seatinanitraati $Pb(NO_3)_2$.

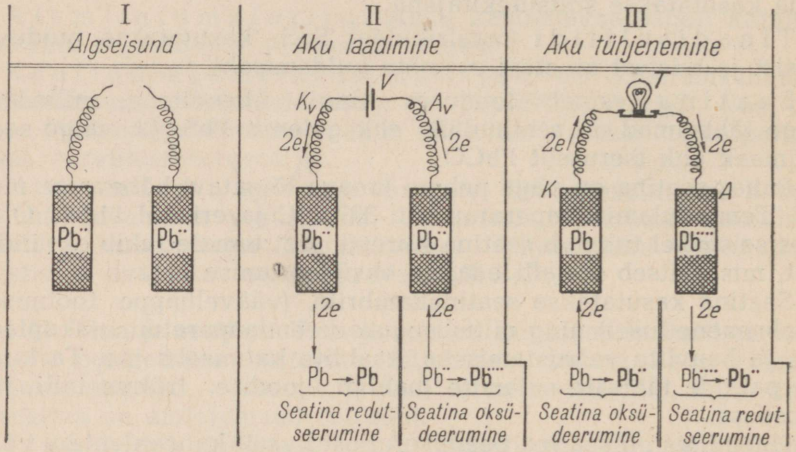
Kõik seatinaühendid on mürgised.

§ 12. Seatinaaku töötamise elektrokeemilised alused. Seatinaaku töö põhineb seatina oksüdeerumis-redutseerumisprotsessidel. Aku kujutab endast galvaani elementi, kuid on valmistatud niisugustest materjalidest, mis tagavad protsessi maksimaalse pöörduvuse, s. t. võimaluse akut korduvalt laadida ja tühjendada, ilma et oleks vaja iga kord lisandada tema tööst osa võtvaid aineid.

Seatinaaku koosneb kahest võrekujulisest või ribilise välispinnaga seatinaplaadist. Plaatide õõned on täidetud seatinaoksüüdist PbO ja veest koosneva massiga ning plaadid on asetatud 20%-lisse väävelhappesse (elektrolüüti). Seatinaoksüüdi reageerimisel väävelhappega tekib plaatide pinnal seatina(II)-sulfaat:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O. \qquad (1)$$

1. Aku laadimine. Aku laadimiseks ühendatakse üks plaatidest alalisvoolu allika katoodiga, teine aga anoodiga (joon. 124, II).



Joon. 124. Akus toimuvate elektronprotsesside skeem: *V* — vooluallikas; K_v ja A_v — vooluallika katood ja anood; *K* ja *A* — aku katood ja anood; *T* — tarbija.

Vooluallika katoodiga ühendatud seatinaplaat omandab negatiivse laengu ja tõmbab ligi väävelhappe vesiniku-ioone ($2H^{\cdot}$). Samal ajal redutseerub positiivselt kahevalentne seatina ($Pb^{\cdot\cdot}$) vooluallika elektronide arvel kuni metallilise seatinani, kuna ioonid $2H^{\cdot}$ (H_2SO_4-st) annavad SO_4''-ioonidega ($PbSO_4$-st) väävelhappe:

$$PbSO_4 + 2H^{\cdot} \xrightarrow{2e} Pb + H_2SO_4 \qquad (2)$$

ehk

$$\overset{2e}{\downarrow}$$
$$Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow Pb. \qquad (2a)$$

seatina redutseerumine katoodil

Seatina vabaneb sel puhul urbse massina.

Vooluallika anoodiga ühendatud seatinaplaat omandab positiivse laengu ning tõmbab ligi väävelhappe anioone SO_4''. Samaaegselt kaotab positiivselt kahevalentne seatina-ioon $Pb^{\cdot\cdot}$ vooluallika energia arvel kaks elektroni, kusjuures moodustub ioon $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, mis läheb tekkiva soola $Pb(SO_4)_2$ koostisse:

$$\overset{2e}{\uparrow}$$
$$PbSO_4 + SO_4'' = Pb(SO_4)_2 \qquad (3)$$

ehk

$$\overset{2e}{\uparrow}$$
$$Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (3a)$$

seatina oksüdeerumine anoodil

Soola $Pb(SO_4)_2$ hüdrolüüsi tulemusel tekib seatinaoksüüd PbO_2:

$$Pb(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4$$
$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2O$$

Summaarselt: $$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4. \qquad (4)$$

Võrrandite (2), (3) ja (4) liitmisel saame üldvõrrandi:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4^*. \qquad (5)$$

Pärast küllalt kaua kestnud elektrivoolu läbijuhtimist täitub üks plaatidest käsnataolise seatinaga, teine aga poorse seatinadioksüüdiga PbO_2. Laadimise lõpul algab vee elektrolüüs, mille puhul katoodil eraldub gaasiline vesinik, anoodil aga hapnik. Akus olev vedelik hakkab nagu keema, mis on aku laadimise lõpu välistunnuseks.

2. Aku tühjenemine. Laetud akut iseloomustav süsteem $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}/Pb$ on ebapüsiv. Tema üleminekuga tasakaalustatud süsteemiks $Pb^{\cdot\cdot}/Pb^{\cdot\cdot}$ kaasneb elektronide ümberpaigutumine, s. t. elektrivoolu tekkimine. Vaatleme sel puhul toimuvaid protsesse.

1) Aku katoodil olev käsnataoline seatina dissotsieerub katioonideks ja elektronideks:

$$Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2e. \qquad (6)$$

Seatina-ioonid $Pb^{\cdot\cdot}$ lähevad osaliselt lahusesse, kuna plaadile jäänud elektronide liig laeb plaadi negatiivselt (aku katood). Lahusesse läinud $Pb^{\cdot\cdot}$-ioonid ühinevad väävelhappe SO_4''-ioonidega**:

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4. \qquad (7)$$
$$\downarrow 2e$$

seatina oksüdeerumine aku katoodil

2) Aku anoodil püüavad seatinadioksüüdis PbO_2 olevad $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ioonid juurde võtta puuduvaid elektrone. Seejuures $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ redutseerub kuni $Pb^{\cdot\cdot}$-ni:

* Aku laadimisel suureneb väävelhappe kontsentratsioon.

** Seatina käsnataolisus soodustab seda protsessi, sest elektrolüüdi ja seatina kokkupuutepind on suur.

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} \quad (8)$$
$$\uparrow$$
$$2e$$

seatina redutseerumine
aku anoodil

ning tekib samuti seatina(II)sulfaat:

$$PbO_2 + 2H^{\cdot} + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O^{*}. \quad (9)$$

Reaktsioonide (7) ja (9) liitmisel saame võrrandi (5) vastupidises järjestuses. Seega võib aku laadimisel ja tühjenemisel toimuvaid protsesse avaldada üldvõrrandiga:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftarrows}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4. \quad (10)$$

Aku laadimisel ja tühjenemisel kulgevad elektronprotsessid on skemaatiliselt kujutatud joonisel 124. Sellelt jooniselt on näha, et laadimisel paigutuvad elektronid nagu sunniviisil (välise vooluallika energia arvel) anoodilt katoodile, kusjuures akusse koguneb energiat. Aku töötamisel (s. t. tühjenemisel) eraldub see energia elektrokeemiliste protsesside arvel, mis on seotud elektronide ümberpaigutumisega vastupidises suunas (katoodilt anoodile).

Töötava aku pinge püsib üsna kaua kahel voldil. Pinge langemine alla 1,85 V on lubamatu, sest siis aku rikneb. Samuti rikneb kauemat aega laadimata seisev aku.

Seatinaakusid kasutatakse väga laialdaselt (autodel, tankidel, traktoritel). Akud on sukeldunud allveelaevade ainukeseks energiaallikaks. Seatinaakude peamiseks puuduseks on nende suhteliselt suur kaal; seetõttu kasutatakse nende asemel võimaluse korral kergemaid raudnikkelakusid (vt. XXIII ptk., § 17).

§ 13. Titaan. Titaan (Ti) on keemiliste elementide perioodilise süsteemi neljanda rühma element. Titaaniaatomi struktuur erineb sama rühma metalloidsete elementide (C ja Si) aatomite struktuurist, nagu nähtub järgnevast tabelist:

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi			
				K	*L*	*M*	*N*
Süsinik (C) . . .	12,01	6	6	2	4		
Räni (Si)	28,06	14	14	2	8	4	
Titaan (Ti) . . .	47,90	22	22	2	8	10	2

Titaaniaatomi välises elektronkihis on kaks elektroni, millest ongi tingitud titaani metalliline iseloom. Et aga titaani kõrgeim positiivne valents on +4, siis peab titaaniaatom iooniks muutumisel kaotama neli elektroni (nendest kaks viimasest ja kaks eelviimasest elektronkihist). Seega võtavad titaani puhul keemilistest reaktsioonidest osa aatomi kaks viimast elektronkihti, mida ei täheldata süsiniku ega räni puhul.

Samasugune kahe viimase elektronkihi struktuur on ka teistel titaaniga sarnanevatel elementidel (tsirkooniumil, hafniumil, tooriumil). Seetõttu on kõik need elemendid (Ti, Zr, Hf ja Th) koondatud IV rühma kõrval-alarühma (titaani alarühma).

* Aku tühjenemisel väheneb väävelhappe kontsentratsioon (väävelhappe ühinemise tõttu seatina-ioonidega).

Füüsikaliste omaduste poolest on titaan tüüpiline metall, mis välimuselt meenutab terast. Titaan sulab temperatuuril 1800° C. Teda kasutatakse peamiselt metallurgias. Juba 0,1% titaani lisamine tõstab tunduvalt terase kvaliteeti. Metallurgias ei kasutata selleks tavaliselt puhast titaani, vaid titaani ja raua sulamit (ferrotitaani).

Titaankarbiid TiC on väga kõva ja raskesti sulav aine (tema sulamistemperatuur on 3140° C)*, mida kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Titaandioksüüd TiO_2 on peamiselt aluseliste omadustega amfoteerne oksüüd. Seetõttu lahustub titaanhüdroksüüd $Ti(OH)_4$ hapetes, leelistes aga peaaegu üldse mitte. Titaandioksüüd on suure kattevõimega valge värvaine (titaanvalge). Metallurgias kasutatakse ka metall tsirkooniumi (Zr). Tsirkooniumi ja raua sulam on ferrotsirkoonium.

§ 14. Vanaadium. Tantaal. Vanaadium (V) ja tantaal (Ta) on keemiliste elementide perioodilise süsteemi viienda rühma metallid. Nagu eelmise rühma metallilised elemendid, nii erinevad ka vanaadium ja tantaal pea-alarühma elementidest kahe viimase elektronkihi struktuuri poolest, mis ilmneb näiteks ühte ja samasse perioodi kuuluvate vanaadiumi ja arseeni aatomite struktuuri kõrvutamisel:

vanaadiumiaatomi struktuur:	23	2	8	11	2
arseeniaatomi struktuur:	33	2	8	18	5

Omades välises elektronkihis kaht elektroni, erinevad vanaadium ja tantaal viienda rühma pea-alarühma elementidest (N, P, As jt.) tugevasti ülekaalus olevate metalliliste omaduste poolest ning selle poolest, et nad ei ühine vesinikuga. Vanaadiumi ja tantaali kõrgeim positiivne valents on +5. Selles suhtes sarnanevad nad pea-alarühma elementidega.

Positiivselt viievalentsete vanaadiumi- ja tantaali-ioonide tekkimine kahe elektroni olemasolul nende aatomite välises elektronkihis viitab sellele, et keemilistest reaktsioonidest võtab osa ka eelviimane elektronkiht, mis sel puhul annab ära kolm elektroni.

Puhas vanaadium on väga kõva, suhteliselt kerge ning raskesti sulav metall. Tema erikaal on 5,87 ja sulamistemperatuur 1720° C. Tavalistes tingimustes on ta vastupidav oksüdeerumisele. Vanaadiumi kasutatakse peamiselt terase metallurgias (tavaliselt kasutatakse seal vanaadiumi ja raua sulamit ferrovanaadiumi, mis sisaldab 35—50% ja rohkem vanaadiumi). Väikesed vanaadiumikogused (0,2%) suurendavad terase elastsust, kulumiskindlust ning vastupidavust löökidele ja tõugetele. Sel põhjusel kasutatakse vanaadiumterast auto- ja lennukimootorite osade ning telgede, vedrude jne. valmistamisel.

Vanaadiumkarbiid VC on väga kõva ja raskesti sulav aine (sulamistemperatuur 2810° C). Teda kasutatakse kõvasulamite valmistamiseks.

Vanaadiumiühendeid kasutatakse kummi-, klaasi- ja keraamikatööstuses. Divanaadiumpentoksüüdi ehk vanaadiumhappe anhüdriidi V_2O_5 ja teisi vanaadiumiühendeid kasutatakse katalüsaatoritena (peamiselt oksüdeerumisprotsesside puhul, näiteks väävelhappe tootmisel kontaktmenetlusel). Vanaadium etendab seni veel selgitamata osa füsioloogilistes protsessides (on teada, et vanaadiumiühendite väikeste annuste lisamine härgade ja sigade toidule põhjustab nende ebatavalist rasvumist söögiisu suure tõusu tõttu). Suuremates annustes on vanaadiumiühendid mürgised.

Puhas tantaal on hõbevalge, vastupidav ja raskesti sulav metall. Tema sulamistemperatuur on 3000° C ja erikaal 16,6. Ta on väga vastupidav tugevate keemiliste reaktiivide toimele**. Sel põhjusel valmistatakse tantaalist keemiatööstuse aparatuuri eriti vastutusrikkad osad.

---

* Tsirkooniumkarbiid ZrC ja hafniumkarbiid HfC on veel raskemini sulavad ained: ZrC sulamistemperatuur on 3532° C ja HfC sulamistemperatuur 3890° C.

** Toatemperatuuril ei toimi tantaalisse ei soolhape, väävelhape, tugevad leelised, kuningvesi ega fluorvesinikhape.

Tantaalkarbiid TaC on väga kõva ja raskesti sulav aine (sulamistemperatuur 3880° C). Teda kasutatakse kõvasulamite valmistamiseks.

§ 15. VI rühma metallid. Perioodilise süsteemi kuuendas rühmas moodustavad metallid kroom, molübdeen, volfram ja uraan kõrval-alarühma (kroomi alarühma). Mendelejevi keemiliste elementide tabelis asetsevad need metallid suurte perioodide paarisarvulistes ridades.

Järgnevas tabelis on toodud andmed kroomi alarühma kuuluvate metallide aatomite struktuuri kohta.

Element	Aatomkaal	Järjekorranumber	Elektronide üldarv	Elektronide asetus kihtide järgi						
				K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
Kroom (Cr) . . .	52,01	24	24	2	8	12	2			
Molübdeen (Mo) .	95,95	42	42	2	8	18	12	2		
Volfram (W) . .	183,92	74	74	2	8	18	32	12	2	
Uraan (U) . . .	238,07	92	92	2	8	18	32	18	12	2

Kroomi alarühma kuuluvate metallide aatomitel on välises elektronkihis ainult kaks elektroni, millest ongi tingitud selle alarühma elementide metalliline iseloom. Et välise kihi väike elektronide arv ei võimalda täiendavate elektronide juurdevõtmist aatomite poolt, siis ei moodusta kroomi alarühma elemendid negatiivse valentsiga ioone ega anna vesinikuühendeid. Selles ongi kroomi alarühma peamine erinevus kuuenda rühma pea-alarühmast, s. t. hapniku alarühmast, kuhu kuuluvad hapnik, väävel, seleen ja telluur.

Kroomi alarühma elementide kõrgeim positiivne valents on +6. Selles suhtes ühtivad kõik kuuenda rühma elemendid. Hapniku alarühma elemendid (peale hapniku enda) loovutavad piirilisel oksüdeerumisel kuus elektroni, mis moodustavad välise elektronkihi. Eelviimane elektronkiht on neil püsiv (vt. tabelit XIV ptk., § 14) ega võta keemilistest reaktsioonidest osa. Kroomi alarühma elemendid aga annavad positiivselt kuuevalentsete ioonide moodustamisel peale välise elektronkihi kahe elektroni ära veel neli elektroni sellele järgnevast, 12 elektroni sisaldavast kihist. Seega võtavad kroomi alarühma elementidel keemilisest protsessist osa aatomi kaks elektronkihti — väline ja eelviimane, hapniku alarühma elementidel aga ainult üks, s. t. väline elektronkiht.

Kõige tähtsam metall kuuendas rühmas on kroom.

§ 16. Kroom. Kroomi leidub looduses kroomrauamaagina $Fe(CrO_2)_2$ ehk $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Maagi Cr_2O_3-sisaldus kõigub 12—55% piirides.

Kroomrauamaagi redutseerimisel elektriahjus või kõrgahjus kulgeb järgmine reaktsioon:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO \ .$$

Seejuures tekib raua ja kroomi sulam ferrokroom, mis sisaldab 50—70% kroomi. Ferrokroomi kasutatakse metallurgias kroomteraste valmistamisel.

Metallilist kroomi võib saada kroom(III)oksüüdist aluminotermia abil:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 109 \text{ kcal}.$$

Kroom on valge, ereda metalliläikega, raskesti sulav (sulamistemperatuur 1615° C), väga kõva (kõvaduselt läheneb teemandile) ning korrosioonikindel metall. Kroom ei oksüdeeru õhuhapniku ega niiskuse toimel.

Peamiseks kroomi tarbijaks on metallurgiatööstus, kus teda kasutatakse kõrgekvaliteediliste teraste valmistamiseks. Raua ja kroomi sulamite suur mehaaniline tugevus ja hea korrosioonikindlus äratasid juba ammu praktikute tähelepanu. Kroom on eranditult kõikide rooste- ja kuumuskindlate teraste peamiseks legeerivaks lisandiks. Mõni protsent kroomi (Cr), molübdeeni (Mo) ja volframit (W) suurendab terase kõvadust. Niisuguseid teraseid kasutatakse tööriistade, püssi- ja suurtükitorude, soomusplaatide, lehtvedrude ja mitmesuguste masinaosade valmistamiseks. Terased, mis sisaldavad vähemalt 12% kroomi, on korrosioonikindlad (roostevaba teras). Selliseid teraseid kasutatakse keemiatehaste aparatuuri ning samuti ka majapidamistarvete (nugade, kahvlite jne.) valmistamiseks. Sulam, mis sisaldab 35% Fe, 60% Cr ja 5% Mo, on suure happekindlusega ning teda kasutatakse seetõttu hapete tootmisel vajalike mahutite ja aparaatide valmistamiseks.

Kroomi kasutatakse terase, vase, alumiiniumi jt. metallide katmiseks, et kaitsta neid korrosiooni eest (kroomimine). Elektrolüüsi abil tekitatakse kaitstavale metallile sellega hästi ühinev läikiv kroomikiht. Kroomi kõvaduse ja korrosioonikindluse tõttu kroomitud eseme läikiv pind niipea ei tuhmu ega kattu kriimustustega. Kroomitakse tööriistu, hõõrduvaid masinaosi, mõõteriistu jne. Terve rea paremuste tõttu levib kroomimine ikka rohkem ning tõrjub (näiteks autotööstuses) kõrvale toodete nikeldamise (termokroomimise kohta vt. XXIII ptk., § 12).

Soolhape ja lahjendatud väävelhape reageerivad kroomiga aeglaselt. Seejuures eraldub vesinik ja tekivad sinise värvusega kahevalentse kroomi soolad, mis oksüdeeruvad kergesti õhuhapniku toimel. Lahjendatud lämmastikhape oksüdeerib kroomi, kontsentreeritud hape aga passiveerib teda. Hapnikuga reageerib kroom ainult punase hõõgumise temperatuuril. Küllaldasel kuumutamisel reageerib kroom halogeenidega ning selliste

metalloididega, nagu väävel, lämmastik, süsinik, räni ja boor. Kroomi süsinikuühend kroomkarbiid Cr_3C_2 on väga kõva ja raskesti sulav aine (sulamistemperatuur 1890° C). Teda kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Kroom moodustab kolm oksüüdi: CrO — kroom(II)oksüüd (aluseline oksüüd), Cr_2O_3 — kroom(III)oksüüd (amfoteerne oksüüd) ja CrO_3 — kroom(VI)oksüüd ehk kroomhappe anhüdriid (happeline oksüüd).

Kroom(III)oksüüd Cr_2O_3 on roheline, raskesti sulav aine (sulamistemperatuur 1990° C rõhu all). Teda kasutatakse rohelise värvainena (kroomroheline). Sulatamisel koos silikaatidega värvib kroom(III)oksüüd viimased roheliseks. Seetõttu kasutatakse teda klaasi ja portselani värvimiseks.

Kroom(III)hüdroksüüd $Cr(OH)_3$ on amfoteerse iseloomuga. Ta lahustub nii hapetes kui ka leelistes, moodustades seejuures kolmevalentse kroomi ühendeid.

Leeliste toimel kroom(III)hüdroksüüdisse saadakse smaragdrohelisi kromitte (kroomishappe $HCrO_2$ soolasid), näiteks:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = \underset{\text{naatrium-kromit}}{NaCrO_2} + 2H_2O.$$

Kroomishapet võib vaadelda kui kroom(III)hüdroksüüdi, millest on eraldunud üks molekul vett:

$$Cr(OH)_3 = H_3CrO_3 - H_2O = HCrO_2 + H_2O.$$

Looduslik kroomiühend kroomrauamaak on kroomishappe rauasool — raud(II)kromit $Fe(CrO_2)_2$.

Kroom(III)hüdroksüüd $Cr(OH)_3$ moodustab hapetega reageerimisel kolmevalentseid kroomisoolasid, näiteks:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O.$$

Kolmevalentse kroomi kõige levinum sool on sinililla värvusega kristalle moodustav kaksiksool kroommaarjas $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, mida kasutatakse värvimis- ja tekstiilitööstuses ning nahatööstuses spetsiaalsete nahasortide („kroomnaha") valmistamisel.

Kroomhappe anhüdriid CrO_3 on tume-vaarikpunane kristalliline aine. Kroom on selles ühendis positiivselt kuuevalentne. Kroomhappe anhüdriid imab energiliselt õhuniiskust ning lahustub selles kergesti, moodustades ebapüsiva kroomhappe:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4.$$

Kroomhappe anhüdriid on tugev oksüdeerija. Kuivale kroomhappe anhüdriidile tilgutatud etüülalkohol (piiritus) näiteks süttib energilise oksüdeerumise tõttu kohe põlema. Seejuures kroom-

happe anhüdriid eraldab kolm aatomit atomaarset hapnikku ja redutseerub kroom(III)oksüüdiks:

$$2\overset{+6}{Cr}O_3 = \overset{+3}{Cr}_2O_3 + 3O.$$

Tekkiv atomaarne hapnik oksüdeeribki etüülalkoholi.

Kroomhappe anhüdriidile vastavad kaks hapet — kroomhape H_2CrO_4 ja dikroomhape $H_2Cr_2O_7$:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4;$$
$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7.$$

Mõlemad happed on tuntud ainult vesilahustes. Kuivaks aurutamisel lagunevad kroom- ja dikroomhape veeks ja kroomhappe anhüdriidiks.

Tuntakse rida mõlemate hapete soolasid. Kroomhappe soolasid nimetatakse kromaatideks, näiteks naatriumkromaat Na_2CrO_4, dikroomhappe soolasid aga dikromaatideks, näiteks naatriumdikromaat $Na_2Cr_2O_7$. Keskkonna reaktsiooni muutumisel lähevad kromaadid kergesti üle dikromaatideks ja vastupidi. Happelises keskkonnas on püsivad dikromaadid, näiteks:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Leeliste toimel aga muutuvad dikromaadid uuesti kromaatideks, näiteks:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O.$$

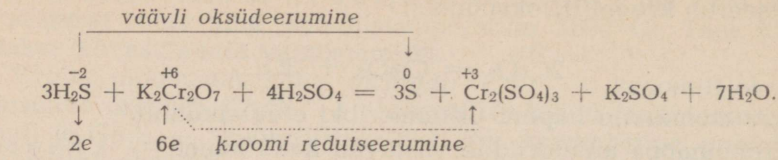
Kroomhappe soolad on tavaliselt kollased, dikroomhappe soolad aga erineva intensiivsusega oranži värvusega. Seetõttu kasutatakse neid värvainetena. Vees lahustumatut seatinakromaati $PbCrO_4$ näiteks kasutatakse kroomkollase nime all kollase õlivärvi valmistamiseks.

Väga tähtsad kroomiühendid on kaaliumdikromaat $K_2Cr_2O_7$ ja naatriumdikromaat $Na_2Cr_2O_7$, mis moodustavad punakasoranži värvusega, vees lahustuvaid kristalle. Mõlemad soolad on mürgised. Dikromaate kasutatakse sitsi trükkimisel ja kangaste värvimisel, tuletiku- ja nahatööstuses jm. Laboratooriumides kasutatakse neid tugevate oksüdeerijatena.

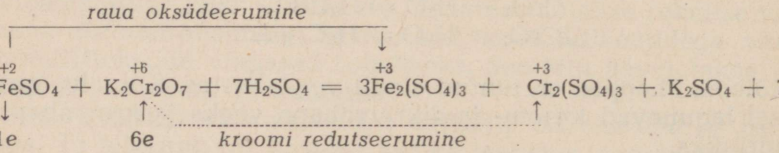
Dikromaatidega oksüdeeritakse happelises keskkonnas. Oksüdeerijateks on Cr_2O_7''-anioonis sisalduvad positiivselt kuuevalentse kroomi ioonid, mis oksüdeerumis-redutseerumisprotsessis muutuvad positiivselt kolmevalentse kroomi ioonideks. Kui näiteks happeks võtta, nagu tavaliselt, väävelhape, siis kaaliumdikromaat $K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7$ muutub kroom(III)sulfaadiks $\overset{+3}{Cr}_2(SO_4)_3$. Oksüdeerumisega (redutseerija liia puhul) kaasneb lahuse värvuse järsk muutumine, sest kaaliumdikromaadilahus on oranži värvusega, kolmevalentse kroomi soolade lahused aga rohelise või rohekaslilla värvusega.

Toome kaks näidet kaaliumdikromaadiga oksüdeerimise kohta happelises keskkonnas.

1. Väävelvesiniku väävli oksüdeerimine:



2. Kahevalentse raua oksüdeerimine kolmevalentseks:



Laboratooriumides kasutatakse tugeva oksüdeerijana sageli nn. „k r o o m s e g u", mis koosneb kontsentreeritud väävelhappe ja harilikul temperatuuril küllastatud kaaliumdikromaadilahuse võrdsete ruumalade segust. Toimivaks aineks on siin kroomhappe anhüdriid, mis osaliselt eraldub segust punakate kristallidena ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Cr_2O_7$; $H_2Cr_2O_7 \rightarrow 2CrO_3 + H_2O$). „Kroomsegu" kasutatakse laboratooriumides erilist puhtust nõudvate klaasnõude ja -riistade pesemiseks (pipetid, büretid, mõõdukolvid jne.).

§ 17. Molübdeen ja volfram. Molübdeen ja volfram on suure tähtsusega ained terase metallurgias.

Puhas m o l ü b d e e n (Mo) on hõbevalge metall. Tema erikaal on 10,2 ja sulamistemperatuur 2625° C. Molübdeen ei muutu harilikul temperatuuril õhu käes seismisel; ta oksüdeerub ainult punase hõõgumise temperatuurist kõrgemal temperatuuril. Molübdeen ei lahustu soolhappes ega lahjendatud väävelhappes, reageerib aga lämmastikhappe ja kontsentreeritud väävelhappega (viimasega ainult soojendamisel).

Looduses leidub molübdeeni musta värvusega mineraali m o l ü b d e n i i d i n a (molübdeenläik, MoS_2). Molübdeniidi, raua ja koksi segu kuumutamisel elektriahjus saadakse raua ja molübdeeni sulam ferromolübdeen, mida kasutatakse terase metallurgias. Molübdeeni lisamine ligikaudu 2% ulatuses annab terasele suure vastupidavuse kõrgete temperatuuride toimele.

M o l ü b d e e n k a r b i i d MoC on raskesti sulav (sulamistemperatuur 2570° C) ja peaaegu teemandi kõvadusega aine. Teda kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

A m m o o n i u m m o l ü b d a a t $(NH_4)_2MoO_4$ on sool, mida kasutatakse analüütilises keemias fosfaat-iooni PO_4''' määramiseks.

Puhas v o l f r a m (W) on terasesarnane valge metall. Ta on suure erikaaluga (19,3) ja kõige kõrgema sulamistemperatuuriga (3370° C) metall. Volfram oksüdeerub raskesti (ainult punase hõõgumise temperatuuril) ja on väga vastupidav hapete toimele (ta ei lahustu soolhappes, väävelhappes, lämmastikhappes ega kuningvees; lahustub ainult lämmastikhappe ja fluorvesinikhappe segus).

Elektriahjudes saadavat raua ja volframi sulamit — f e r r o v o l f r a m i t — kasutatakse tööriistateraste valmistamisel.

Tööriistateraste kõige tuntuma ja tähtsama liigi moodustab kiirlõiketeras, mis säilitab oma lõikevõime väga suurtel lõikekiirustel ega kaota seda isegi

kuumenemisel punase hõõgumiseni (seepärast nimetatakse niisugust terast ka „isekarastuvaks"). Kiirlõiketerasel on suur tähtsus metallide tehnoloogias, sest ta võimaldab mitmekordselt tõsta metallide töötlemise kiirust. Levinumate kiirlõiketeraste koostised on järgmised: 1) 18% W, 4% Cr ja 1% V või 2) 14% W, 4% Cr ja 2% V (ülejäänu on raud). Mõned kiirlõiketerase sordid sisaldavad 3—5% koobaltit ning mõnikord ka molübdeeni.

Volframkarbiidid W_2C ja WC on peaaegu teemandi kõvadusega ja väga raskesti sulavad ained (volframkarbiid WC sulab temperatuuril 2777° C). Volframkarbiide kasutatakse kõvasulamite valmistamisel.

Kõrge sulamistemperatuuri tõttu kasutatakse metallilist volframit elektrihõõglampide tööstuses, sest ta võimaldab tunduvalt tõsta hõõgniidi temperatuuri, mis omakorda suurendab lampide kasutegurit. Hõõgniidi jaoks vajalikku väga peenikest volframtraati (läbimõõduga 15—80 μ) valmistatakse teemantsilmaga tõmbelaua abil.

§ 18. Mangaani alarühm. Perioodilise süsteemi seitsmendas rühmas moodustavad metallid mangaan (Mn), tehneetsium (Tc) ja reenium (Re) kõrval-alarühma (mangaani alarühma). Seitsmenda rühma pea-alarühma kuuluvad halogeenid fluor, kloor, broom ja jood.

Halogeenid on tüüpilised metalloidid, mangaani alarühma elemendid aga on metallid. See järsk erinevus on tingitud nende aatomite elektronkihtide erisugusest struktuurist. Halogeenide aatomite välises elektronkihis on seitse elektroni, millest ongi tingitud halogeenide metalloidne iseloom. Täiendava elektroni juurdevõtmisel on nad võimelised moodustama negatiivse valentsiga ioone, andma HR-tüüpi vesinikuühendeid, millede vesilahused on happeliste omadustega, jne. Mangaani alarühma elementide aatomitel on välises elektronkihis kaks elektroni. Nad pole võimelised moodustama negatiivse valentsiga ioone ega andma vesinikuühendeid. Kõrgemates hapnikuühendites on mangaani alarühma elemendid positiivselt seitsmevalentsed, moodustades seega happelisi oksüüde üldvalemiga R_2O_7 (näiteks permangaanhappe anhüdriid Mn_2O_7). Selles suhtes sarnanevad nad pea-alarühma elementidega — halogeenidega, mis oma kõrgemates hapnikuühendites on samuti positiivselt seitsmevalentsed (näiteks perkloorhappe anhüdriid Cl_2O_7). Halogeenide aatomid loovutavad sel juhul seitse elektroni, mis moodustavad välise elektronkihi, kuna mangaani alarühma elementide aatomid annavad ära kaks elektroni välisest elektronkihist ja viis elektroni eelviimasest kihist. Näitena toome mangaaniaatomile vastavad elektronkihtide skeemid:

elektriliselt neutraalne mangaaniaatom	+25	2	8	13	2
positiivselt seitsmevalentne mangaani-ioon . . .	+25	2	8	8	

Seitsmenda rühma metallidest on kõige tähtsam mangaan.

§ 19. Mangaan. Mangaani leidub looduses mineraal p ü r o l u s i i d i n a, mis oma keemiliselt koostiselt on mangaandioksüüd MnO_2. NSV Liidus leidub ülirikkaid mangaanimaagi lademeid Taga-Kaukaasias (Tšiaturas), Ukrainas (Nikopoli ümbruses) ja

mujal. Suure mangaanisisaldusega maakide varude poolest on NSV Liit maailmas esikohal. Metallilist mangaani on võimalik saada mangaanimaagi redutseerimisel alumiiniumiga:

$$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3 + 391 \text{ kcal.}$$

Mangaan on kõva ja habras metall, mis väliselt sarnaneb rauaga. Tema erikaal on 7,3 ja sulamistemperatuur 1260° C. Õhu käes kattub mangaan õhukese oksüüdikihiga, mis annab talle punaka värvingu. Lahjendatud sool- ja väävelhape reageerivad mangaaniga, kusjuures eraldub vesinik ning tekivad kahevalentse mangaani soolad. Lämmastikhape ja kontsentreeritud väävelhape (viimane soojendamisel) oksüdeerivad mangaani; seejuures eralduvad vastavalt lämmastiku oksüüdid või väävel-dioksüüd SO_2.

Terase metallurgias ei kasutata metallilist mangaani, vaid mangaani ja raua sulamit — ferromangaani. Ferromangaani saadakse pürolusiidi MnO_2 ja rauamaagi redutseerimisel süsinikuga elektriahjudes. Ta sisaldab 60—80% Mn. Metallurgias kasutatakse ka nn. „peegelmalmi", mida saadakse rauа- ja mangaanimaakide segu redutseerimisel koksiga kõrgahjudes. Peegelmalm sisaldab 15—20% Mn.

Mangaani viimine terasesse annab sellele erakordselt suure kõvaduse ja tugevuse ning tõstab tema vastupidavust löökidele ja kulumisele. Mangaanteras võib sisaldada näiteks 83—87% Fe, 12—15% Mn ja 1—2% C. Mangaanterast on tema suure kõvaduse tõttu väga raske töödelda. Teda kasutatakse kivipurustajate, ekskavaatorite, raudteeröövbaste, rahakappide (seifide) jm. valmistamiseks. Sõjatehnikas kasutatakse laialdaselt kroomi ja mangaani sisaldavaid teraseid. Mangaanterasest valmistatakse ka sõdurite kiivreid.

Manganiin (85% Cu, 12% Mn ja 3% Ni) on sulam, mida tarvitatakse elektrotehnikas reostaatide, mõõteriistade jne. valmistamiseks, sest manganiintraadi elektrijuhtivus sõltub väga vähe temperatuurist.

Metalliline mangaan reageerib kõrgel temperatuuril väävli, süsiniku ja lämmastikuga.

Ühendites hapnikuga (samuti ka ühendites teiste elementidega) on mangaan muutuva valentsiga: +2, +3, +4, +6 ja +7. Esitame mangaani oksüüdide valemid ühes viitega nende iseloomule:

$\overset{+2}{MnO}$	$\overset{+3}{Mn_2O_3}$	$\overset{+4}{MnO_2}$	$\overset{+6}{(MnO_3)}$	$\overset{+7}{Mn_2O_7}$
mangaan-oksüüd	dimangaan-trioksüüd	mangaan-dioksüüd	mangaanhappe anhüdriid	permangaanhappe anhüdriid
aluselised oksüüdid		amfoteerne oksüüd	happelised oksüüdid	

Hüdroksüüdide ionisatsiooni iseloomu käsitlemisel (vt. XI ptk., § 15) on öeldud, et iooni laengu suurenemisel ja raa-

diuse vähenemisel läheb ionisatsiooni aluseline tüüp järk-järgult üle happeliseks. See kehtib ka mangaani hüdroksüüdide kohta ning on skemaatiliselt kujutatav järgmisel viisil:

Aluseliste omaduste tugevnemine

$\leftarrow$ $Mn(OH)_2$ $Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_4$ (H_2MnO_4) $HMnO_4$ $\rightarrow$

Happeliste omaduste tugevnemine

Näide mangaaniga võimaldab jälgida iooni laengu muutumise mõju tekkiva ühendi omadustele.

Mangaanoksüüd MnO on aluseline oksüüd, millele vastavad mangaan(II)hüdroksüüd $Mn(OH)_2$ ning kahevalentse mangaani soolad, näiteks $MnSO_4$, $MnCl_2$ jt.

Mangaandioksüüd MnO_2 on amfoteerne oksüüd, mida sagedasti vääralt nimetatakse mangaanperoksüüdiks. Nagu eespool öeldud, kasutatakse teda katalüsaatorina hapniku saamisel bertolee soolast või vesinikperoksüüdist. Kuivelementides on ta depolarisaatoriks. Oksüdeerijana kasutatakse mangaandioksüüdi näiteks kloori saamisel soolhappest laboratoorsetes tingimustes.

Permangaanhappe anhüdriid Mn_2O_7, mangaani kõrgeim oksüüd, on rohekaspruun õline vedelik. Ta on väga tugev oksüdeerija (piiritus näiteks süttib temaga kokku puutudes). Permangaanhappe anhüdriidile vastab permangaanhape $HMnO_4$, mida tuntakse ainult vesilahusena (kontsentratsiooniga mitte üle 20%). Selle happe soolasid nimetatakse permanganaatideks.

Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$ esineb vees lahustuvate tumelillade, peaaegu mustade kristallidena. Tugevasti lahjendatud kaaliumpermanganaadilahused on roosa värvusega, kontsentreeritumad lahused aga lilla värvusega (MnO_4'-iooni värvus). Kaaliumpermanganaat on tugev oksüdeerija. Ta oksüdeerib paljusid orgaanilisi aineid, tõrjub kloori soolhappest välja, oksüdeerib kahevalentse raua kolmevalentseks jne.

Oksüdeerumine kaaliumpermanganaadi toimel kulgeb happelises, neutraalses ja leeliseses keskkonnas erinevalt.

Kaaliumpermanganaadiga oksüdeerimisel neutraalses keskkonnas redutseerub $KMnO_4$ koostises olev positiivselt seitsmevalentne mangaani-ioon kuni positiivselt neljavalentse mangaani-ioonini. Seejuures tekib lahustumatu mangaandioksüüd MnO_2. Näiteks:

väävli oksüdeerumine

$$\overset{+4}{3K_2SO_3} + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O = 3K_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 2KOH.$$

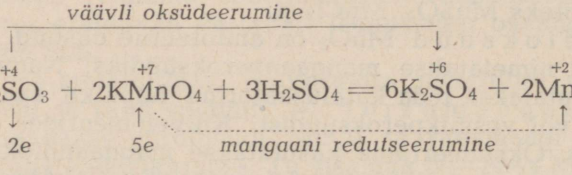
2e 3e *mangaani redutseerumine*

Sagedamini oksüdeeritakse kaaliumpermanganaadiga happelises keskkonnas. Sel juhul redutseerub anioonis MnO_4' olev

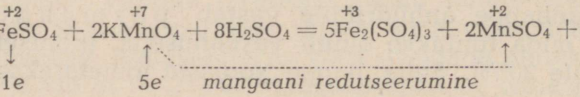
positiivselt seitsmevalentne mangaani-ioon kuni positiivselt kahevalentse mangaani-ioonini (katioon $Mn^{\cdot\cdot}$). Tavaliselt kasutatava väävelhappe puhul muutub kaaliumpermanganaat oksüdeerumis-redutseerumisreaktsiooni tagajärjel mangaan(II)sulfaadiks $MnSO_4$. Samal ajal (redutseerija liia puhul) muutub lähtelahuse värvus roosast või lillast (aniooni MnO_4' värvus) kuni praktiliselt värvuseta olekuni (katioon $Mn^{\cdot\cdot}$ on väga nõrga kahvaturoosa värvusega).

Toome kaks näidet kaaliumpermanganaadiga happelises keskkonnas oksüdeerimise kohta:

1. Sulfitite oksüdeerimine sulfaatideks:



2. Kahevalentse raua oksüdeerimine kolmevalentseks:



Kaaliumpermanganaati kasutatakse tööstuses oksüdeerijana (rasvade, õlide jm. valastamisel), arstiteaduses antiseptilise ainena, fotograafias jne.

Laboratoorsed tööd

41. töö. Kvalitatiivsed reaktsioonid mõnede metallide tõestamiseks.*

Ette valmistada:

a) *Reaktiivid ja materjalid:*

$CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ või $KAl(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, ammooniumoksalaadi $(NH_4)_2C_2O_4$, K_2CrO_4, kaaliumheksatsüaanoferraadi(III) (punase veresoola) $K_3[Fe(CN)_6]$, ammooniumrodaniidi NH_4CNS, NaOH, NH_4OH, NH_4Cl ja KJ lahused; lahjendatud väävelhape ja äädikhape; vaselaastud.

b) *Nõud ja seadised:*

katseklaasid alusel, põleti.

Töö teostamise kord:

1. *Kaltsiumi-ioon ($Ca^{\cdot\cdot}$).*

a) Lisada katseklaasis olevale kaltsiumisoolalahusele ammooniumoksalaadi $(NH_4)_2C_2O_4$ lahust. Tekib kaltsiumoksalaadi CaC_2O_4 sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

* Elavhõbe(II)kloriid (sublimaat) on mürgine, samuti nagu mõned teised käesolevas töös kasutatavad ained. Seepärast tuleb töötada vajaliku ettevaatusega ja töö lõpul hoolikalt käsi pesta.

b) Lisada katseklaasis olevale kaltsiumisoolalahusele veidi äädikhapet ja seejärel kaaliumkromaadi K_2CrO_4 lahust. Sadet ei teki.

Märkus. Võib kasutada ka kaaliumdikromaadi $K_2Cr_2O_7$ lahust.

2. *Baariumi-ioon ($Ba^{\cdot\cdot}$).*

a) Baariumisoolalahuse segamisel lahjendatud väävelhappega tekib baariumsulfaadi $BaSO_4$ sade; kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

b) segada katseklaasis baariumisoola ja kaaliumkromaadi K_2CrO_4 lahuseid; tekib baariumkromaadi $BaCrO_4$ sade; kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul; proovida, kas $BaCrO_4$ sade lahustub äädikhappes.

Märkus. Võib kasutada ka kaaliumdikromaadi $K_2Cr_2O_7$ lahust.

3. *Kaltsiumi- ja baariumi-ioonide tõestamine nende samaaegsel olemasolul.*

$Ca^{\cdot\cdot}$- ja $Ba^{\cdot\cdot}$-ioonide samaaegsel olemasolul ei saa kaltsiumi tõestamiseks kasutada ammooniumoksalaati, sest ka $Ba^{\cdot\cdot}$-ioon annab sellega sademe. Samuti pole võimalik tõestada $Ba^{\cdot\cdot}$-iooni väävelhappe abil, sest ka $Ca^{\cdot\cdot}$-ioon võib kontsentreeritud lahustes anda sademe. $Ca^{\cdot\cdot}$- ja $Ba^{\cdot\cdot}$-ioonide tõestamine kaaliumkromaadiga nende samaaegsel olemasolul lahuses põhineb sellel, et $Ca^{\cdot\cdot}$-ioonid ei anna kaaliumkromaadiga äädikhappe juuresolekul sadet, kuna $Ba^{\cdot\cdot}$-ioonid annavad. Toimida tuleb järgmiselt:

a) valada katseklaasi veidi alumiiniumisoolalahust ja lisada tilkhaaval lahust, lisada sellele veidi äädikhapet ja siis kaaliumkromaadi K_2CrO_4 lahust. Reaktiivi tuleb lisada seni, kuni sademe kohal olev vedelik värvub oranžiks. Sademe tekkimine viitab $Ba^{\cdot\cdot}$-iooni olemasolule analüüsitavas lahuses. Sel puhul tuleb:

b) tekkinud sade filtreerida;

c) lisada filtraadile ammooniumoksalaadilahust. Sademe tekkimine viitab $Ca^{\cdot\cdot}$-iooni olemasolule lahuses.

4. *Alumiiniumi-ioon ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$).*

Alumiinium on amfoteerne keemiline element. Alumiiniumi-iooni tõestamiseks kasutatakse alumiiniumhüdroksüüdi amfoteerset iseloomu (vt. laboratoorne töö nr. 15). Töö teostamise kord:

a) valada katseklaasi veidi alumiiniumisoolalahust ja lisada tilkhaaval naatriumhüdroksüüdilahust kuni alumiiniumhüdroksüüdi $Al(OH)_3$ sademe maksimaalse koguse moodustumiseni. Reaktsiooni võrrand:

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$$

Tekkinud alumiiniumhüdroksüüdil kui amfoteersel ainel on ka happelisi omadusi (kuigi väga nõrgalt avalduvaid). Seetõttu võib tema valemit kirjutada kahte viisi: $Al(OH)_3$ ja H_3AlO_3;

b) jätkata naatriumhüdroksüüdilahuse lisamist katseklaasi; alumiiniumhüdroksüüd muutub seejuures naatriumaluminaadiks ja lahustub:

$$\underset{}{H_3AlO_3} + \underset{}{3NaOH} = \underset{\text{naatrium-aluminaat}}{Na_3AlO_3} + \underset{}{3H_2O};$$

c) valada katseklaasi, milles on naatriumaluminaadilahus, ammooniumkloriidi NH_4Cl lahust — tekib alumiiniumhüdroksüüdi $Al(OH)_3$ sade. Reaktsioon toimub kahes järgus; esmalt tekib ammooniumaluminaat:

$$\underset{\text{naatrium-aluminaat}}{Na_3AlO_3} + \underset{}{3NH_4Cl} = \underset{\text{ammoonium-aluminaat}}{(NH_4)_3AlO_3} + \underset{}{3NaCl};$$

ammooniumaluminaat kui väga nõrga happe (H_3AlO_3) ja nõrga aluse sool hüdrolüüsub lahustumatuks alumiiniumhüdroksüüdiks (ortoalumiiniumhappeks):

$$(NH_4)_3AlO_3 + 3H_2O = 3NH_4OH + H_3AlO_3.$$

5. *Kahevalentse raua ioon ($Fe^{\cdot\cdot}$).*

Valada katseklaasi, milles on kahevalentse raua soola lahus, 2—3 tilka punase veresoola ehk kaaliumheksatsüaanoferraadi(III) — $K_3[Fe(CN)_6]$ — lahust; tekib sinine aine $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, nn. turnbulli sinine. Reaktsiooni võrrand:

a) molekulaarsel kujul:

$$\underset{\text{punane veresool}}{3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6]} = \underset{\substack{\text{turnbulli}\\ \text{sinine}}}{Fe_3[Fe(CN)_6]_2} + 3K_2SO_4;$$

b) iioonilisel kujul:

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2.$$

6. *Kolmevalentse raua ioon ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$).*

Valada katseklaasi, milles on kolmevalentse raua soola lahus, veidi ammooniumrodaniidi NH_4CNS lahust; tekkiv raud(III)rodaniid $Fe(CNS)_3$ värvib lahuse tumepunaseks. Reaktsiooni võrrand:

a) molekulaarsel kujul:

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl;$$

b) iioonilisel kujul:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3CNS^{\prime} = Fe(CNS)_3.$$

7. *Vase-ioon ($Cu^{\cdot\cdot}$).*

Valada katseklaasi, milles on veidi vasksulfaadi $CuSO_4$ lahust, liias ammooniumhüdroksüüdi NH_4OH lahust (kuni algul tekkinud sademe täieliku lahustumiseni). Tekib intensiivse sinise värvusega aine.

8. *Seatina-ioon ($Pb^{\cdot\cdot}$).*

Lisada katseklaasis olevale seatinanitraadilahusele võrdne ruumala kaaliumjodiidilahust. Tekib seatina(II)jodiidi PbJ_2 kollane sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iioonilisel kujul.

Soojendada vedelikku ühes sademega kuni keemiseni. Sade lahustub. Jahutada katseklaas. Sade eraldub uuesti kulla värvusega lehekestena.

9. *Elavhõbeda-ioon ($Hg^{\cdot\cdot}$).*

a) Lisada katseklaasis olevale elavhõbe(II)kloriidi-lahusele veidi kaaliumjodiidilahust (reaktiivi ei tohi võtta liias!). Tekib elavhõbe(II)jodiidi punane sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iioonilisel kujul. Sade lahustub reaktiivi liias.

b) Valada katseklaasi veidi elavhõbe(II)kloriidi-lahust ja lisada 2—3 puhast vaselaastu. Laastud kattuvad elavhõbedaga (elavhõbeda redutseerumine). Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja iioonilisel kujul. Kumb metall on aktiivsem, kas elavhõbe või vask?

XXIII peatükk

PERIOODILISE SÜSTEEMI VIII RÜHMA METALLID

Perioodilise süsteemi kaheksanda rühma keemilised elemendid moodustavad ülemineku suurte perioodide paarisarvuliste ridade elementidelt samade perioodide paaritute ridade elementidele. See avaldub ka kaheksanda rühma elementide omadustes: nad on küll metallid, kuid neil on tunduv kallak metalloidsuse suunas ning nagu keskne asend järsult avalduvate metallide ja metalloidide vahel.

Kaheksanda rühma elemente klassifitseeritakse järgmiselt:

1) raua alarühm: raud (Fe), koobalt (Co), nikkel (Ni);

2) kerged plaatinametallid: ruteenium (Ru), roodium (Rh), pallaadium (Pd);

3) rasked plaatinametallid: osmium (Os), iriidium (Ir), plaatina (Pt).

Plaatinametallide alajaotus põhineb nende erikaalu erinevusel:

Metall	Ru	Rh	Pd
Erikaal	12,2	12,5	11,97
Metall	Os	Ir	Pt
Erikaal	22,5	22,4	21,5

Iga alarühma liikmed on omavahel sarnased.

Kaheksanda rühma tähtsaim metall on raud.

§ 1. Rauamaagid. Raud on maakeral väga levinud keemiline element. Ta moodustab 4,2% maakera koore uuritud osast. Oletatakse, et meie planeedi tuum koosneb peamiselt rauast, mis moodustab ligikaudu 40% kogu maakera massist.

Tööstuslikuks raua saamise allikaks on rauamaagid. Rauamaakide kvaliteedi hindamisel eristatakse rikkaid maake (sisaldavad 60—65% Fe), keskmisi maake (sisaldavad umbes 50% Fe) ja vaeseid maake (sisaldavad umbes 40%, kuid mitte alla 30% Fe). Tähtsaks kriteeriumiks rauamaakide kvaliteedi hindamisel on kahjulike lisandite, nagu väävli, fosfori ja arseeni esinemine nende koostises. Ühe või teise rauamaagi töötlemise otstarbekohasuse küsimuse lahendamisel võetakse arvesse ka teiste

väärtuslike metallide esinemine nendes (näiteks kompleksmaagid). Tähtsamad rauamaagid on järgmised:

1. Magnetrauamaak ehk magnetiit—raud(II)raud(III)-oksüüd Fe_3O_4 ehk $FeO \cdot Fe_2O_3$ — on kõige rauarikkam maak (sisaldab kuni 72% Fe). Ta on magnetiline.

NSV Liidus leidub suuri magnetrauamaagi lademeid Uraalis (Võssokaja, Magnitnaja ning Blagodati mäed), Siberis ja Aserbaidžanis.

2. Punane rauamaak on veevaba raud(III)oksüüd Fe_2O_3. Sõltuvalt maagi kujust eristatakse järgmisi punaseid rauamaake: raudläik [kristalliline raud(III)oksüüd], verikivi ehk hematiit, tihe punane raudkivi jt.

NSV Liidus on rikkaid punase rauamaagi lademeid Krivoi Rogis. Krivoi Rogi maagid on suure rauasisaldusega (50—70% Fe) ning väikese väävli- (mitte üle 0,1% S) ja fosforisisaldusega (0,01—0,1% P).

3. Pruun rauamaak esineb mitmesugusel hulgal vett sisaldava raud(III)oksüüdina. Eristatakse järgmisi maake: $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$—limoniit, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$—hetiit, $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$—turjiit jt.

NSV Liidu kõige rikkamad pruuni rauamaagi leiukohad asuvad Bakalskis, Halilovos (Lõuna-Uraalis), Kertšis jm.

4. Rauapagu ehk raud(II)karbonaat $FeCO_3$ sisaldab kuni 47% Fe ning esineb looduses mineraal sideriidina (Bakalski sideriidilademed Uraalis). Tema kerajas-neerjat teisendit nimetatakse sfärosideriidiks. Rauapagu on seni teisejärgulise tähtsusega maak.

Väga suuri rauamaagilademeid leidub Kurski läheduses. Hiljuti avastati rikkad rauamaagilademed Koola poolsaarel.

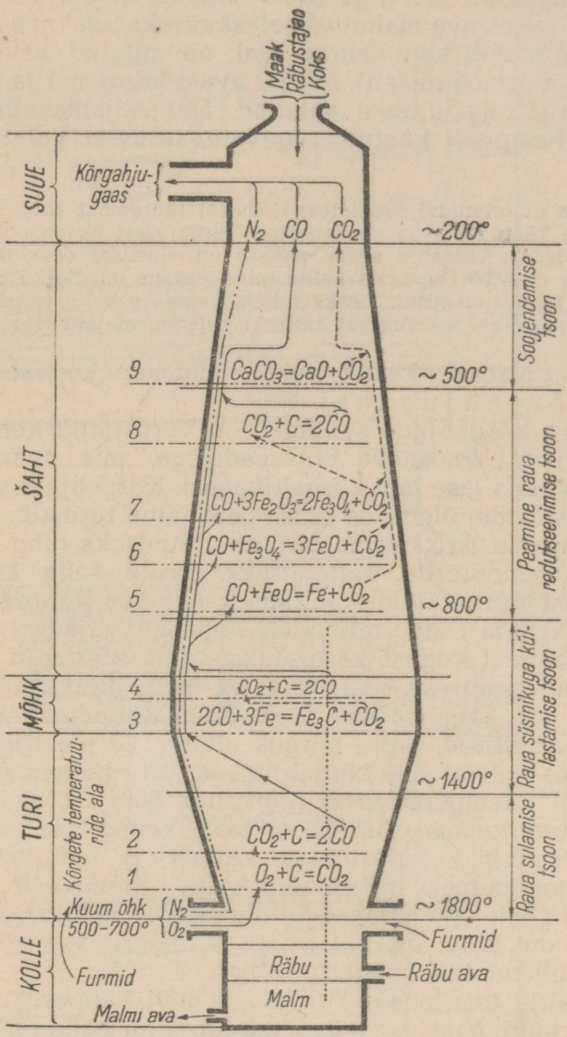
Looduses suurtes kogustes leiduv püriit FeS_2 ei kuulu rauamaakide hulka, sest temas sisalduv väävel raskendab raua väljasulatamist ning halvendab metalli kvaliteeti. Viimasel ajal on aga hakatud malmi väljasulatamisel kasutama väävelhappetööstuse jäätmeid — püriidirääbu. Et viimane sisaldab enamasti vaske, siis saadakse temast kõrgekvaliteedilist, vaske sisaldavat malmi.

§ 2. Kõrgahi. Kõrgahju skemaatiline läbilõige on toodud joonisel 125.

Kõrgahju ülemist silindrilist osa nimetatakse suudmeks. Suudme kaudu täidetakse kõrgahi toorainetega.

Vahetult suudme all on kõrgahju kõige mahukam osa, mida nimetatakse šahtiks. Šahtil on 12—18 (ja rohkem) meetrit kõrge tüvikoonuse kuju. Šahtis toimuvad peamised rauamaagi redutseerumise protsessid. Kõrgahju alumist ja ülemist tüvikoonust ühendavat 1,5—2 m kõrgust silindrilist osa nimetatakse mõhuks. Viimane on kõrgahju kõige laiem osa (läbimõõt ligikaudu 9 m). Mõhu all on allapoole kitsenev tüvikoonusekujuline osa, mille kõrgus on 2,5—5 meetrit ning mida nimetatakse turjaks. Kõrgahju alumist silindrilist osa, mille kõrgus on umbes

2 meetrit*, nimetatakse k o l d e k s. Kolde ülemises osas on radiaalselt 6—16 ava. Nendesse avadesse on paigutatud vasest või pronksist torud, nn. f u r m i d, millede kaudu puhutakse kõrg-



Joon. 125. Kõrgahjus toimuvad keemilised protsessid.

ahju kütuse põlemiseks tarvilik suruõhk. Furmid on ühendatud kõrgahju ümbritseva rõngakujulise raudtoruga, mille läbimõõt on ligikaudu 1 meeter ning mis seest on vooderdatud tulekindlate

* Suurtel kõrgahjudel võib kolle olla 7 ja rohkem meetrit kõrge.

tellistega. Eri hoonesse paigutatud kompressorid suruvad eelkuumendatud õhu rõngastorusse (joon. 126).

Kolde põrandat nimetatakse *põhjakiviks*. Kolde põhja kogunevad sulanud malm ja räbu. Kolde seinas on põhjakivi vahetus läheduses ava malmi väljalaskmiseks, nn. *malmi ava*, mis koldesse malmi kogunemise ajal on suletud saviga (malmi lastakse välja perioodiliselt). Malmi avast kõrgemal ja temast teisel pool on nn. *räbu ava* sulanud räbu väljalaskmiseks. Need avad on väljastpoolt kaetud tugevate, terasest valatud raamidega.

Kõrgahi on ehitatud tulekindlatest tellistest (kõrgemat sorti šamott-tellistest). Ehitis on kaetud 20—25 mm paksuse lehterasest kestaga või ümbritsetud terasvõrudega. Kõrgahju seina paksus on ülemises osas 60—80 cm ja keskmises osas 80—100 cm, kuna kolde seina paksus on 1—1,5 m. Põhjakivi paksus ulatub kuni 3 meetrini. Lisaks sellele kaetakse kolle ja põhjakivi veel eraldi raudkestaga (nn. soomusega) kaitseks sulanud metalli läbimurde eest.

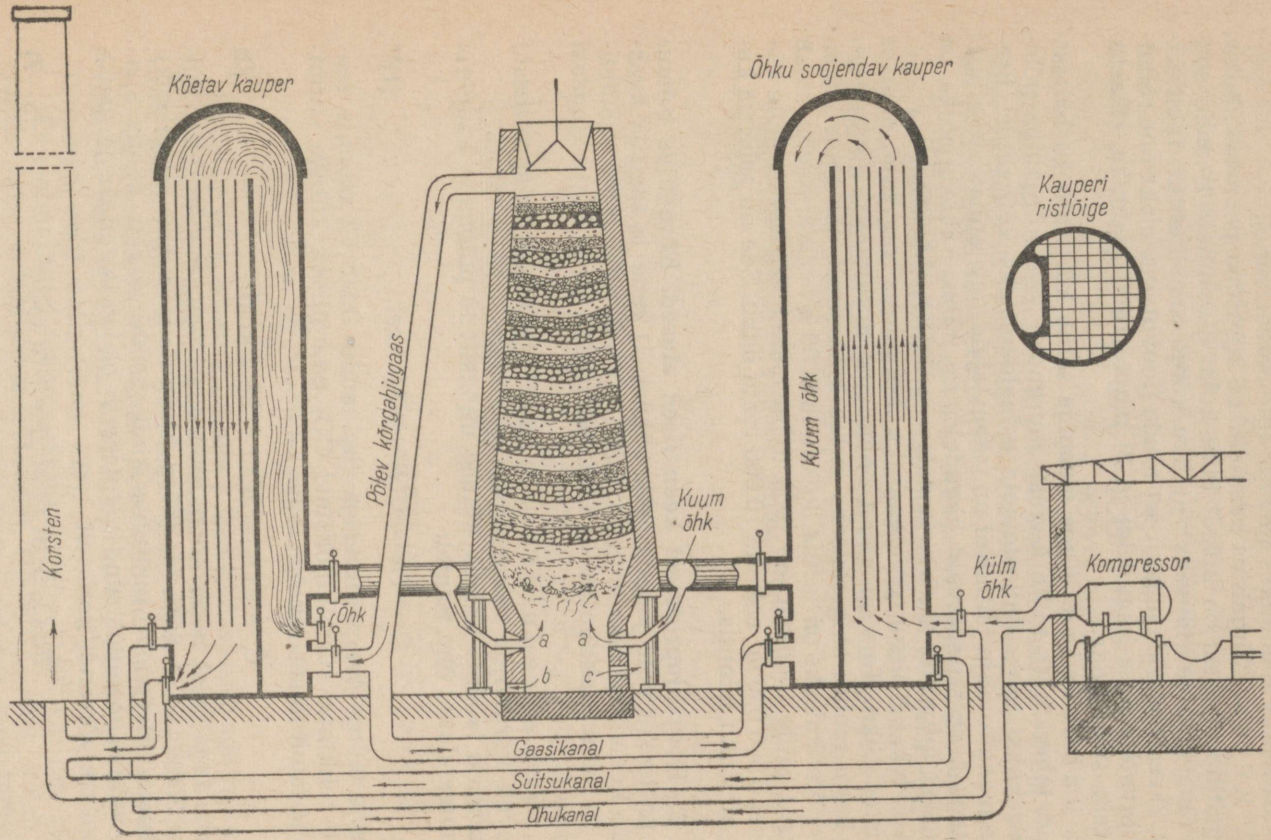
Kõrgahjuprotsessi kestel tekib suurtes kogustes põlevat gaasi, nn. *kõrgahjugaasi*.

Tänapäeva kõrgahjude suudmed on varustatud koonusekujulistest sulguritest koosneva täiteseadmega, mis avaneb ainult ahju täitmisel ega lase läbi kõrgahjugaasi. Kõrgahjugaasi ärajuhtimiseks on suudme ülemises osas spetsiaalne torustik. Kõrgahjugaasi kasutatakse koksistamisahjude kütmiseks ning õhukompressorite gaasimootorite käitamiseks. Peale selle kasutatakse kõrgahjugaasi aurukatelde kütmiseks (tema küteväärtus on umbes 1000 kcal/m^3) ning mitmeteks teisteks vajadusteks. Kõrgahjugaasi peamist kogust kasutatakse aga kõrgahju puhutava õhu eelkuumendamiseks spetsiaalsetes õhueelkuumendites, mida nimetatakse ka kauperiteks (joon. 126). Kauperid on silindrikujulised kiviehitised, mille kõrgus ulatub 20 meetrini. Kauperite sisemuses põletatakse kõrgahjugaasi. Kui kauper on kuumenenud vajaliku temperatuurini (ligikaudu 800 ° C), siis suletakse siiber ja kõrgahjugaas suunatakse teise kauperisse, mis teenindab sama kõrgahju, kuna esimesse kauperisse puhutakse külma õhku. Läbides kauperi hõõgkuumi käike, kuumeneb õhk ning kuumenenud õhk suunatakse eritorustiku ja furmide kaudu kõrgahju (joon. 126, *aa*). Sel viisil reguleeritakse siibrite abil kõrgahjuga ühendatud kauperite tööd.

Iga kõrgahju teenindavad tavaliselt neli kauperit; ühte neist köetakse kõrgahjugaasiga, teises toimub õhu eelkuumendamine, kolmandat puhastatakse või (vajaduse korral) parandatakse, neljas on varus.

§ 3. Kõrgahju toorained. Kõrgahjuprotsessi tooraineteks on rauamaak, kütus, räbustajad ja õhk.

1. *Maak*. Peamised maagi liigid on loetletud esimeses paragrahvis. Suured maagitükid peenestatakse erilistes purustites. Kui aga maak on liiga peenike (maagimuld), siis muudetakse ta



Joon. 126. Kõrgahju koostöö kahe kauperiga: *aa* — furmid; *b* — malmi väljalaske ava; *c* — räbu väljalaske ava.

kunstlikult tükiliseks, mida saavutatakse maagimulla paagutamisel vastavates seadmetes (maagi aglomereerimine).

2. K ü t u s. Kõrgahjus kasutatakse kütusena peamiselt koksi. Kõrgahjuprotsessis on koksil täita kolm ülesannet: 1) anda soojust raua redutseerimiseks vajaliku kõrge temperatuuri tekitamiseks, 2) redutseerida maakidest rauda (loovutades elektrone redutseeritavatele raua-ioonidele) ja 3) muuta raud malmiks, rikastades teda süsinikuga.

3. R ä b u s t a j a d. Koos maagiga satub kõrgahju ka ballastaineid (aherainet), mille kogust suurendab veel kõrgahjus põletatava koksi tuhk. Ballastainete eemaldamiseks kõrgahjust lisatakse maagile ahju täitmisel nn. räbustajaid, mis annavad ballastainetega kergesti sulavaid ühendeid, nn. räbu. Räbustajateks on peamiselt lubjakivi $CaCO_3$ ja dolomiit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.*

4. Õ h k. Kütuse põletamiseks kõrgahjus on vaja suurtes kogustes õhku. Tarvisminevat õhukogust arvutatakse järgmiselt. Ühe tonni malmi sulatamiseks kulub keskmiselt üks tonn koksi, mille põletamiseks on tarvis ligikaudu 8000 m^3 õhku. Seega vajab kõrgahi, mille toodang on 1000 tonni malmi ööpäevas, selle aja jooksul 8 000 000 m^3 ehk üle 10 000 tonni õhku. See on rohkem kui 7000 m^3 õhku minutis.

§ 4. Kõrgahjuprotsessi keemilised alused. Kõrgahjus toimuvaid protsesse võib jagada nelja rühma: 1) raua ja temaga kaasnevate keemiliste elementide (Si, Mn jt.) 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. Redutseerumisprotsessid kulgevad kõrgahjus temperatuurivahemikus 500—1000° C.

Furmide tsoonis toimub kütuse intensiivne põlemine kauperis eelkuumendatud õhu toimel:

$$C + O_2 = CO_2 + 97{,}8 \text{ kcal.} \qquad (1)^{**}$$

Turja kõrge temperatuuriga (ligikaudu 1800° C) tsoonis reageerib tekkinud süsinikdioksüüd CO_2 energiliselt kütuse süsinikuga ja muutub süsinikoksüüdiks CO:

$$C + CO_2 = 2CO - 38{,}4 \text{ kcal.} \qquad (2)$$

Selle tagajärjel tekib hõõgkuum gaasisegu, mis sisaldab ligikaudu 35% CO ja 65% N_2 (kõrgahju puhutava õhu lämmastik).

Tõustes ülespoole, puutub süsinikoksüüd kokku šahtis allapoole vajuva maagiga ning redutseerib oksüüde rauaks järgmise summaarse võrrandi kohaselt:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2. \qquad (5—7)$$

---

* Räbustajate koostise määrab maagi (peamiselt aheraine) koostis.

** Reaktsiooni number vastab joonisele 125.

Redutseerunud raud kujutab endast tahket käsnataolist massi (k ä s n r a u d), sest redutseerumistemperatuur on tunduvalt madalam raua sulamistemperatuurist (1535° C).

Koos raua oksüüdidega redutseeruvad kõrgahjus osaliselt ka teised rauamaagis sisalduvad oksüüdid järgmiste võrrandite kohaselt:

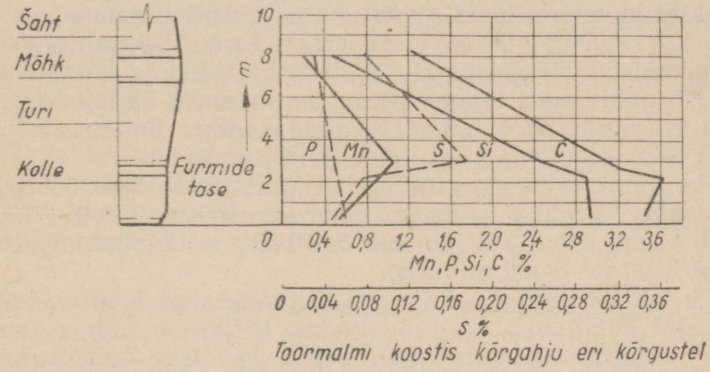
$$MnO + C = Mn + CO - 66{,}75 \text{ kcal}; \quad (a)$$
$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 147{,}9 \text{ kcal}; \quad (b)$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO - 220{,}2 \text{ kcal}. \quad (c)$$

Need reaktsioonid on tugevasti endotermilised ning vajavad rohkesti soojust. Nad kulgevad kõrgahju alumistes osades valitsevatel kõrgetel temperatuuridel.

2. M a l m i t e k k i m i n e. Allapoole laskuv käsnraud küllastub kõrgete temperatuuride tsoonis süsinikuga ning moodustab viimasega tahke lahuse. Samaaegselt tekib ka raua ja süsiniku keemiline ühend Fe_3C (raudkarbiid ehk tsementiit):

$$3FeO + 5CO = Fe_3C + 4CO_2 \text{ ja } 3Fe + C = Fe_3C. \quad (8)$$

Tsementiit lahustub samuti rauas. Toimub raua rikastumine süsinikuga.



Joon. 127. Malmi tekkimise protsess kõrgahjus.

Turjas ja osaliselt ka koldes lahustab süsinikuga rikastunud raud seal redutseerunud mangaani ja räni (kasulikud lisandid) ning samuti ka fosfori ja väävli (kahjulikud lisandid). Raua ja süsiniku sulam (tahke lahuse ja tsementiidi kujul), mis peale selle sisaldab veel mangaani, räni, fosforit, väävlit ja mõningaid teisi lisandeid, ongi malm (joon. 127).

Et malmi sulamistemperatuur (1140—1150° C) on madalam puhta raua sulamistemperatuurist (1535° C), siis sulab malm turja tsoonis ning koguneb vedelana koldesse, kust teda perioodiliselt välja lastakse.

3. Räbu tekkimine. Kaltsium- ja magneesiumkarbonaat, mida kasutatakse räbustajatena, lagunevad kõrgahju ülemises osas temperatuuril 600°C ja rohkem:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow; \quad (9)$$

$$MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow. \quad (10)$$

Peamiselt ränidioksüüdist SiO_2 koosnev aheraine laskub koos kaltsium- ja magneesiumkarbonaadi lagunemisel tekkinud oksüüdidega [võrrandid (9) ja (10)] järk-järgult allapoole ning jõuab kõrgete temperatuuride tsooni. Malmi sulamise järel reageerib aheraine mõhu alumises osas* kaltsium- ja magneesiumoksüüdiga, moodustades seejuures kaltsium- ja magneesiumsilikaadi:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \text{ ja } MgO + SiO_2 = MgSiO_3. \quad (11)$$

Nende soolade sulam on primaarne räbu, mis valgub tilkadena alla.** Puutudes koldes kokku koksituhaga, lahustab ta seda, kusjuures tekib sekundaarne (lõplik) räbu. Nii primaarne kui ka sekundaarne räbu peavad olema hästi voolavad ja küllalt vedelad, et nad saaksid kõrgahjust kergesti välja voolata.

Et sula räbu erikaal on 2,3, sula malmi erikaal aga ligikaudu 7,0, siis tõuseb räbu koldes malmi pinnale ega segune temaga. Räbukiht kaitseb allpool olevat malmi oksüdeerumise eest.

4. Kõrgahjugaasi tekkimine. Kõrgahjugaas koosneb peamiselt lämmastikust, süsinikoksüüdist ja süsinikdioksüüdist. Kõrgahjugaasi lämmastik on muutumatu õhulämmastik, mis satub kõrgahju koos õhuga furmide kaudu. Protsessid, millede puhul tekivad CO ja CO_2, on toodud joonisel 125.

Ühe tonni väljasulatatud malmi kohta tekib ligi 5000 m^3 kõrgahjugaasi. Kõrgahi, mille toodang on 1000 t malmi ööpäevas, annab seega sama aja jooksul 5 000 000 m^3 kõrgahjugaasi (ligikaudu 3500 m^3 gaasi minutis).

Kõrgahjust saadav sula malm kas valatakse laialivalamismasinate abil kangideks või töödeldakse teraseks. Räbust valmistatakse räbutelliseid, kõrgahjutsementi jm. ning teda kasutatakse teede ehitusmaterjalina. Kõrgahjugaasi kasutatakse küttegaasina.

Kõrgahjuprotsess on pidev. Kõrgahi töötab vahetpidamata mitu aastat, mille järel teda puhastatakse ja remonditakse.

Kõrgahjutööstuse alal on NSV Liidul Euroopas üks esikohtadest. Meie kõrgahjutööstus rahuldab täielikult maa mustade metallide vajadust. NSV Liidus on maailma suurimad kõrgahjud.

---

* Esimesed malmitilgad tekivad mõhu ülemises osas, esimesed räbutilgad aga mõhu alumises osas.

** Ränidioksüüdi sulatamiseks ja sulatise hea voolavuse saavutamiseks on tarvilik temperatuur 1900—2000° C, mida kõrgahjus ei saavutata. $CaSiO_3$ sulamistemperatuur on umbes 1500° C, kuna $CaSiO_3$ ja $MgSiO_3$ sulam on hea voolavusega juba temperatuuril ligikaudu 1300° C. Niisugust temperatuuri on kõrgahjus kerge saavutada. Järelikult sulab räbu madalamal temperatuuril kui aheraine ja räbustaja eraldi, mis tagabki kõrgahju vabanemise ballastainetest.

NSV Liidu kõrgahjutööstuses juurutatakse edukalt hapnikuga rikastatud õhu kasutamist malmi tootmisel, mis võimaldab suurendada kõrgahju tootlikkust ning parandada tema tööd.

Suurt huvi äratab ka elektri-kõrgahi, mille soojusallikaks on elektrienergia.

§ 5. Malm. Malm on rauasulam, mis sisaldab 90—93% rauda ja selles lahustunud süsinikku, tsementiiti, mangaani ja räni (malmi kasulikud koostisosad) ning väävlit ja fosforit (kahjulikud lisandid). Mõnikord sisaldab malm ka kroomi, niklit, vanaadiumi ja teisi metalle, kui need kuuluvad maagi koostisse. Iga koostisosa avaldab malmi omadustele erinevat mõju.

Süsinik. Puhas raud võib sisaldada tahkes olekus ligi 4% temas lahustunud süsinikku, sulas olekus aga tunduvalt rohkem. Mangaan ja kroom suurendavad, räni, fosfor ja väävel aga vähendavad süsiniku lahustumist rauas. Seetõttu sisaldavad tavalised malmisordid 3,5—4% C, suure mangaanisisaldusega spetsiaalsed malmisordid aga kuni 7% C.

Süsinik võib tahkes malmis esineda kas vabas olekus grafiidina või rauaga keemiliselt seotult tsementiidina Fe_3C. Süsiniku esinemisviis avaldab suurt mõju malmi omadustele.

Malmi kiirel jahtumisel ei jõua temas olev tsementiit laguneda rauaks ja süsinikuks. Lahustunult metallisse jääv raudkarbiid (tsementiit) teeb malmi kõvaks ja hapraks. Niisugust malmi nimetatakse valge, kiirja murdepinna tõttu valgeks malmiks. Sula malmi aeglasel jahtumisel aga laguneb raudkarbiid Fe_3C rauaks ja süsinikuks; viimane jääb metallimassi liblelise ning lehtja grafiidina. Niisugust malmi nimetatakse halliks malmiks, sest tema murdepind on tumeda, teralise välimusega. Tsementiidi puudumise tõttu on hall malm pehmem kui valge malm.

Mangaan soodustab raudkarbiidi Fe_3C tekkimist ja takistab selle lagunemist malmi jahtumisel. Seega soodustab suurem mangaanisisaldus (1,2—3%) valge malmi saamist. Samasugust mõju avaldavad ka kroom ja vanaadium.

Räni mõjub jahtuvale malmile vastupidiselt — ta soodustab tsementiidi lagunemist. Suurema ränisisaldusega (1,5—4%) malmis muutub raudkarbiid ebapüsivaks ning laguneb temperatuuril 1100—1130° C rauaks ja süsinikuks. Seega soodustab räni halli malmi tekkimist. Samasugust mõju avaldab ka nikkel.

Fosfor põhjustab malmi külmrabedust, s. t. valandite kalduvust pragunemisele harilikul temperatuuril löökide ja põrutuste mõjul. Väike fosforisisaldus valumalmis on aga kasulik, sest ta suurendab malmi voolavust ja tagab sellega vormi hea täitumise malmvalandite valmistamisel.

Väävel põhjustab malmi punarabedust, s. t. pragude tekkimist punase hõõgumiseni kuumutatud valandis. Peale selle hal-

vendavad isegi väikesed väävlikogused valatava malmi voolavust, tehes teda paksuks, mille tõttu ta täidab halvasti vormi.

Kõrgahjust saadav malm jaguneb valumalmiks (hall malm), toormalmiks (valge malm) ja erimalmideks.

Valumalm peab sulas olekus olema hea voolavusega, et ta täidaks hästi vormi, ning külmas olekus küllaldaselt pehme, et teda saaks mehaaniliselt töödelda. Kõik valumalmi sordid on hallid malmid, s. t. vaba süsinik esineb nendes grafiidi kujul.

Halli valumalmi saadakse sula metalli aeglasel jahutamisel. Valumalm peab sisaldama minimaalsetes kogustes väävlit (mitte üle 0,05%), suuremal määral räni (1,5—4%) ning väikestes kogustes mangaani (0,3—1%).

Toormalm on terase saamise lähteaineks. Tema koostis on kõikuv ning sõltub kasutatavast terase tootmise viisist (bessemer-, toomas-, martäänmenetlus). Üldiselt võib öelda, et toormalm sisaldab rohkem mangaani ja vähem räni kui valumalm (1,5%-ne ränisisaldus on toormalmil ülempiiriks). Kõik toormalmid on valged malmid, s. t. süsinik esineb nendes tsementiidi Fe_3C kujul. Toormalm on väga kõva ja habras ning mehaaniliselt raskesti töödeldav, mistõttu teda kasutataksegi peamiselt terase tootmiseks.

Erimalmid. Erimalme iseloomustab suurem räni- või mangaanisisaldus. Levinumad on: 1) ferrosiliitsium, suure ränisisaldusega (10% ja rohkem) malm, 2) peegelmalm, suure mangaanisisaldusega (10—22%) malm, 3) ferromangaan, väga suure mangaanisisaldusega (kuni 80% Mn) malm ja 4) ränipeegelmalm, suure räni- ja mangaanisisaldusega (8—12% Si ja 15—20% Mn) malm.

Erimalme kasutatakse lisanditena põhimaterjalidele kõrgekvaliteedilise (legeeritud) terase ja malmi valmistamisel.

Järgnevas tabelis on kõrvutatud mitmesuguste malmisortide keskmised koostised.

Tähtsamate malmisortide koostised

Malmisort	Keemiliste elementide sisaldus (protsentides)					
	Fe	C	Mn	Si	P	S
Valumalm	91—93	3,5—3,8	0,5—1,0	1,5—4	0,1—1,2	kuni 0,05
Toormalm	92—93	3,8—4,2	1,2—3,0	0,3—1,5	kuni 0,3	„ 0,08
Ferrosiliitsium . .	85—87	kuni 3,0	1—2	10 ja rohkem	„ 0,2	„ 0,05
Peegelmalm . . .	70—74	4,5—5,5	18—22	0,5—1,5	umbes 0,2	„ 0,03
Ferromangaan . .	15—40	6,5—7,5	50—82	0,5—2,0	kuni 0,4	„ 0,03
Ränipeegelmalm	63—70	4,5—5,0	15—20	8—12	„ 0,18	„ 0,04

Terase metallurgias on suure tähtsusega järgmised rauasulamid:

1. Ferrokroom. Sisaldab 50—70% Cr, 0,15—6% C, 1,5—2,5% Si, umbes 0,5% Mn (ülejäänu — raud). Ferrokroomi kasutatakse rooste-, happe- ja kuumuskindlate teraste, samuti vedrude, kuullaagrite, kiirlõiketerade jne. valmistamisel.

2. Ferrovolfram. Sisaldab 70—80% W, 1,0% C, protsendi murdosi Mn, Si ja mõningaid teisi keemilisi elemente (ülejäänu — raud). Ferrovolframit kasutatakse kiirlõiketerade valmistamisel ja volframteraste erisortide (näiteks magnetterase jt.) saamisel.

3. Ferromolübdeen. Sisaldab 50—75% Mo, 0,1—0,3% C, 0,5—1,0% Si, protsendi murdosi väävlit ja teisi keemilisi elemente (ülejäänu — raud). Ferromolübdeeni kasutatakse roostevaba terase ja tööriistaterase sortide valmistamisel.

Tuntakse ka teisi spetsiaalseid ferrosulameid (ferrotitaani, ferrotsirkooniumi jt.), mida kasutatakse legeeritud teraste valmistamisel.

§ 6. Terase saamine malmist. Suure süsinikusisalduse tõttu on malm habras ja puruneb kergesti löökide toimel. Malmi kasutatakse peamiselt niisuguste valatud toodete valmistamiseks, mis alluvad survele ning ainult väga väikesel määral tõmbele. Nii valmistatakse temast tugisambaid, tööpinkide ja jõumasinate massiivseid aluseid jm. Ainult 25% kõrgahjudest saadavast malmist läheb malmvalandite valmistamiseks, kuna 75% temast töödeldakse teraseks.

Teras erineb malmist väiksema süsinikusisalduse poolest: malm sisaldab keskmiselt 3—4%, teras aga 0,2—1,7% süsinikku.

Näitena kõrvutame toormalmi proovi koostise rööpaterase proovi koostisega:

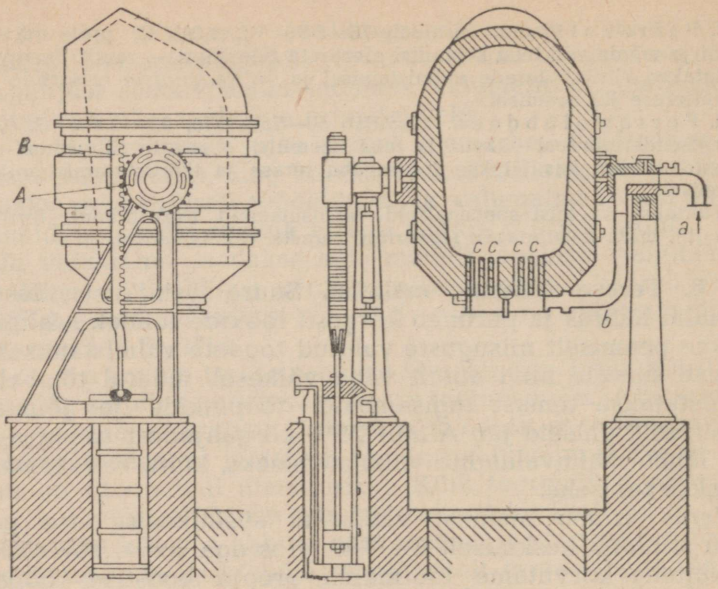
	Keemiliste elementide sisaldus (protsentides)					
	Fe	C	Si	Mn	P	S
Toormalm	92,75	4,0	0,8	2,2	0,2	0,05
Rööpateras . . .	98,49	0,40	0,06	1,0	0,02	0,03

On selge, et terase saamiseks tuleb malmist esimeses järjekorras kõrvaldada süsiniku liig. Seda saavutatakse süsiniku väljapõletamise (oksüdeerimise) teel; seejuures põlevad välja ka räni ja mangaan. Fosforisisaldus väheneb fosfori ülemineku tõttu räbusse. Väävlit on raske kõrvaldada, mistõttu teraseks töödeldavate toormalmisortide valik on piiratud.

Käesoleval ajal kehtib järgmine raua ja süsiniku sulamite liigitus: pehme teras ehk sorditeras (sisaldab kuni 0,25% C ja umbes 0,5% Mn), kõva teras (sisaldab 0,25—1,7% C) ja malm (sisaldab üle 1,7% C).

Terast saadakse malmist bessemermenetluse, toomasmenetluse, martäänmenetluse ning elektriahjudes sulatamise abil. Käesoleval ajal on peamiseks terase tootmise viisiks tema sulatamine martäänahjudes, väiksemas ulatuses elektriahjudes ning väga väikestes kogustes bessemer- ja toomasmenetluse abil.

§ 7. Bessemermenetlus. Bessemermenetlusel toodetakse terast suurtes pirnikujulistes metallretortides, nn. konverterites, mis on seest vooderdatud tulekindlate telliste ja saviga (joon. 128). Konverteri põhjas on 150—300 ava (furmi), millede kaudu puhutakse



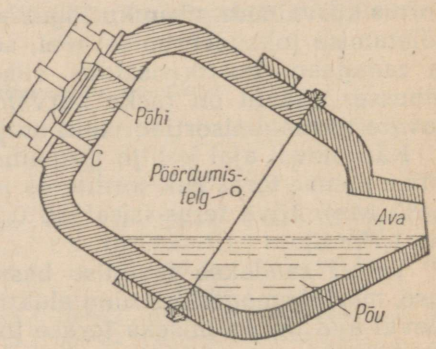
Joon. 128. Konverter (*cccc* — furmid).

konverteris olevast sulametallist läbi suruõhku. Konverterit on võimalik hammasratta *A* ja hammaslati *B* abil vajaduse järgi pöörata kas horisontaal- või vertikaalasendisse.

Täitmiseks horisontaalasendisse („selili") pööratud konverterisse (joon. 129) valatakse suudme kaudu 10—15 t sulamalmi. Seejärel alustatakse õhu läbipuhumist ning pööratakse konverter vertikaalasendisse.

Sulametallist läbi puhutav õhk jaotub üliväikesteks mullikesteks, mis tungivad läbi metallikihi ja loovad soodsad tingimused lisandite kiireks oksüdeerumiseks.

Bessemermenetluse puhul oksüdeeruvad esimeses järjekorras räni ja mangaan, sest neil on suurem afiinsus hapniku suhtes:



Joon. 129. Konverteri asend metalli sissevalamisel ja protsessi lõpul.

$$Si + O_2 = SiO_2 + 207{,}85 \text{ kcal}; \quad (1)$$

$$Mn + {}^1/_2O_2 = MnO + 96{,}72 \text{ kcal}. \quad (2)$$

Nimetatud eksotermiliste reaktsioonide puhul vabanev soojus tõstab konverteris oleva metalli temperatuuri. See on väga täh-

tis, sest teraseks muutumisel tõuseb ka metalli sulamistemperatuur (tuletame meelde, et malm sulab temperatuuril umbes 1150° C, teras aga temperatuuril umbes 1500° C). Reaktsioonide (1) ja (2) põhjal tekkinud ränidioksüüd SiO_2 ja mangaan(II)oksüüd MnO ühinevad omavahel:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3. \quad (3)$$

Tekkinud mangaan(II)silikaat eraldub räbu kujul.

Pärast peamise räni- ja mangaanikoguse väljapõlemist algab süsiniku väljapõlemine:

$$C + {}^1/_2O_2 = CO + 29{,}7 \text{ kcal}. \quad (4)$$

Et konverterist eralduvad gaasid on kuumenenud metalli temperatuurini (ligikaudu 1500°C), siis süttib süsinikoksüüd õhu käes ja põleb konverteri suudme kohal pika leegiga. Suurte gaasikoguste eraldumise tõttu podiseb konverteris olev metall sel perioodil nii tugevasti, et värisevad isegi tehasehoone seinad, kuna konverteri suudmest tungib suure kohinaga välja kuni 10 m kõrgune pimestavalt valge leegisammas. Süsiniku väljapõlemise määral väheneb leek järk-järgult.

Pärast seda, kui metalli süsinikusisaldus on vähenenud 0,1—0,2 protsendini (teised lisandid on juba välja põlenud), algab õhu läbipuhumise jätkamisel energiline raua oksüdeerumine. Kui konverteri suudme kohale ilmuvad raud(II)raud(III)oksüüdi Fe_3O_4 pruunid aurud, siis viiakse konverter jälle horisontaalasendisse ja katkestatakse suruõhu läbipuhumine.

Puhumise lõpul sisaldab konverteris olev metall teatava koguse raud(II)oksüüdi FeO. See oksüüd lahustub võrdlemisi hästi terases ning halvendab tugevasti tema kvaliteeti (teeb teda hapraks ja põhjustab punarabedust). Raud(II)oksüüd kõrvaldatakse terasest redutseerimise abil. Seda protsessi nimetatakse terase desoksüdeerimiseks. Redutseerijatena kasutatakse mangaani, räni ja alumiiniumi, s. t. niisuguseid keemilisi elemente, milledel on hapniku suhtes suurem afiinsus kui raual. Redutseerijad viiakse metallisse hõõgkuumade ferrosulamitena või puhtal kujul (alumiinium) konverteri suudme kaudu.

Valmis teras valatakse spetsiaalsetesse vormidesse (kokillidesse) hanguma. Bessemerteras turustatakse valuplokkidena.

Bessemerterast kasutatakse raudteerööbaste, torude, poltide, kruvide, traadi jne. valmistamiseks.

§ 8. Toomasmenetlus. Bessemermenetlus ei võimalda kõrvaldada malmis sisalduvat fosforit. Viimane tuleb aga kõrvaldada, sest 1,5—2-protsendiline fosforisisaldus teeb terase hapraks nagu klaas. Selline teras pole tarvitamiskõlblik.

Malmis olev fosfor oksüdeerub fosforhappe anhüdriidiks P_2O_5, mis oma keemiliselt olemuselt on happeline oksüüd.

Tema üleviimiseks räbusse on vajalik aluseline oksüüd, milleks võiks näiteks olla kaltsiumoksüüd CaO, kuid viimast pole võimalik koos malmiga konverterisse viia, sest kaltsiumoksüüd CaO reageeriks konverteri vooderdises sisalduva ränidioksüüdiga SiO_2, moodustades seejuures kergesti sulava räbu — kaltsiumsilikaadi: $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$. See põhjustaks konverteri vooderdise kiiret hävimist. Nimetatud asjaolu takistas varem terase tootmist suurema fosforisisaldusega rauamaakidest.

Kirjeldatud puudus kõrvaldati sel teel, et võeti tarvitusele aluselise vooderdisega konverter. Vooderdisena kasutatakse sel puhul dolomiiti, mida kuumutatakse kuni süsinikdioksüüdi CO_2 täieliku eraldumiseni:

$$\underset{\text{dolomiit}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} = CaO \cdot MgO + 2CO_2. \quad (1)$$

Saadud mass jahvatatakse peeneks pulbriks, segatakse veevaba kivisöetõrvaga ning selle seguga vooderdatakse konverter. Sel viisil saadakse tugev aluselise iseloomuga vooderdis, mis ei reageeri koos toormalmiga konverterisse viidava kaltsiumoksüüdiga.

Terase tootmiseks toomasmenetlusel kasutatakse suure fosforisisaldusega (1,5—2%), kuid väikese ränisisaldusega (0,2—0,5%) toormalmi. Fosforhappe anhüdriidi P_2O_5 sidumiseks peab konverterisse viidava kaltsiumoksüüdi kogus moodustama 13—18% töödeldava toormalmi kaalust.

Toomasmenetlusel toimuvad keemilised protsessid sarnanevad mitmeti bessemermenetlusel kulgevate protsessidega, kuid on ka erinevusi. Nii põleb bessemermenetlusel süsinik välja teises järjekorras (pärast räni), toomasmenetlusel seevastu põleb esmalt välja peamine süsinikukogus ning alles seejärel oksüdeerub teine lisand — fosfor*. Selle põhjuseks on asjaolu, et kõrgel temperatuuril redutseerib süsinik konverteris oleva fosforhappe anhüdriidi silmapilkselt fosforiks:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO. \quad (2)$$

Kui metalli süsinikusisaldus on vähenenud 0,25—0,30 protsendini, siis oksüdeerub toormalmis olev fosfor järgmise võrrandi kohaselt:

$$2P + 2^1/_2O_2 = P_2O_5 + 369{,}9 \text{ kcal}. \quad (3)$$

Fosforhappe anhüdriid reageerib nüüd koos toormalmiga sisse viidud kaltsiumoksüüdiga. Seejuures tekib räbu:

$$4CaO + P_2O_5 = \underset{\text{toomasräbu}}{Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO} + 159{,}5 \text{ kcal}. \quad (4)$$

---

* Et toomastoormalmis on vähe räni, siis ei etenda see lisand toomasmenetlusel olulist osa (fosfori osa toomasmenetlusel on analoogiline räni osaga bessemermenetlusel).

Saadakse nn. t o o m a s r ä b u, mis sisaldab kogu toormalmis olnud fosfori. Jahvatatud toomasräbu (toomasjahu) kasutatakse põllumajanduses väetisena.

Fosfori oksüdeerumisel ja räbu tekkimisel toimuvate eksotermiliste protsesside [võrrandid (3) ja (4)] tõttu tõuseb sel perioodil tunduvalt konverteris oleva metalli temperatuur, mille tagajärjel metall ja räbu tugevasti vedelduvad. Toomasmenetlusel jätkatakse suruõhu puhumist harilikult kuni pehme metalli tekkimiseni, millele järgneb selle süsinikuga rikastamine ja deoksüdeerimine.

Toomasmenetlusel saadakse tavaliselt väikese süsinikusisaldusega (ligikaudu 0,1%) pehme teras, mida kasutatakse lehtterase (katusepleki), traadi ja sorditerase valmistamiseks.

Terase tootmine toomasmenetlusel kestab umbes niisama kaua kui vastav protsess bessemermenetlusel (12—20 minutit).

§ 9. Martäänmenetlus. Bessemer- ja toomasmenetluse puudused on järgmised:

1) nad ei võimalda toota kõrgeväärtuslikku terast, sest protsessi lühiajalisuse tõttu on selle juhtimise võimalused piiratud;

2) nad ei võimalda töödelda terasemurdu, vaid ainult s u l a m a l m i*;

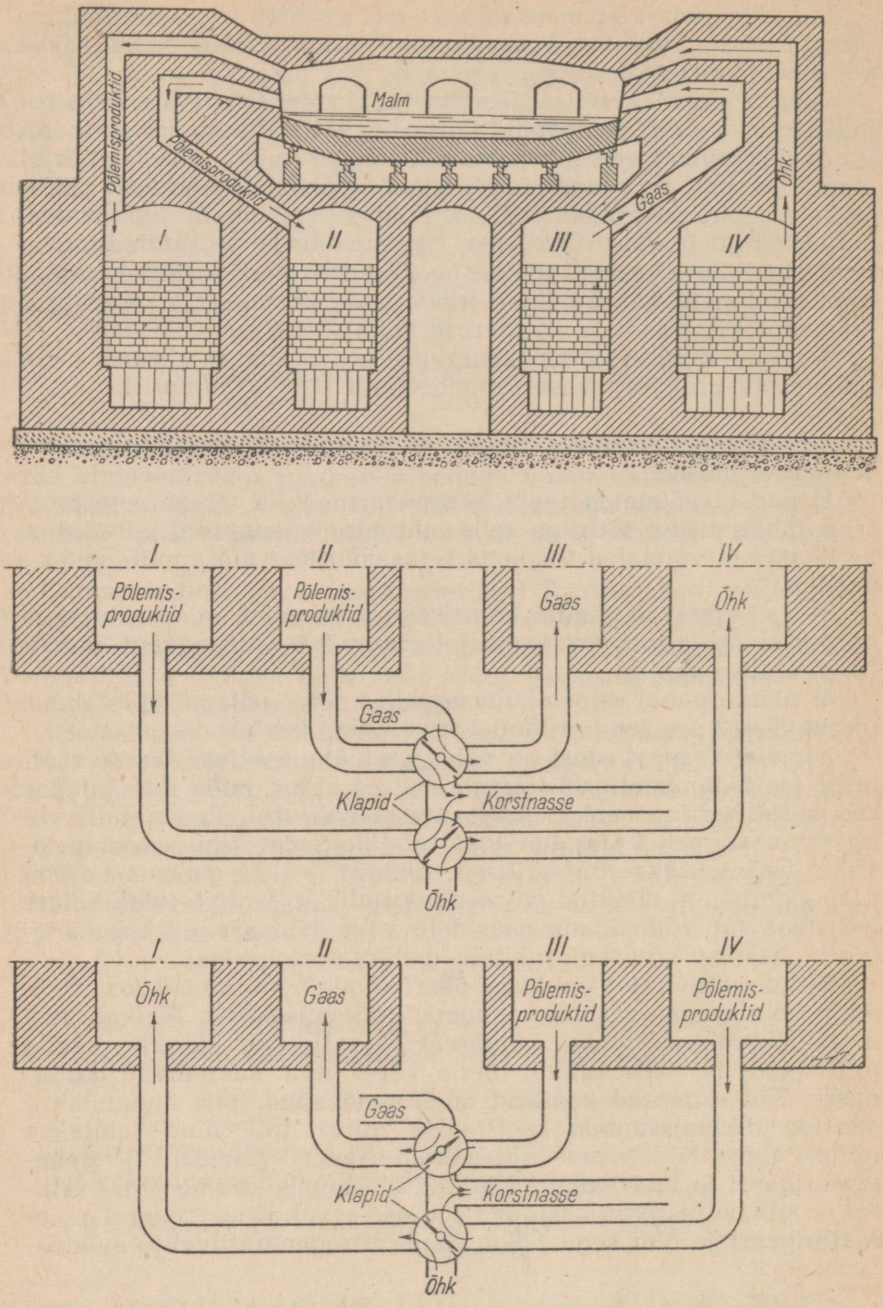
3) nad nõuavad kindla koostisega toormalmi, mis peale selle on bessemer- ja toomasmenetlusel erinev (räni-, mangaani- ja fosforisisalduse suhtes);

4) nende puhul esineb suur metalli kadu („põlemiskadu"), mis ulatub 8—12 protsendini töödeldava malmi kaalust.

Nimetatud puudustest on vaba martäänmenetlus. Terase tootmine martäänmenetlusel toimub erilises ahjus, mida nimetatakse regeneratiivahjuks ehk lihtsalt martäänahjuks. Regeneratiivahi on skemaatiliselt kujutatud joonisel 130. Seda ahju iseloomustavaks iseärasuseks on erilised kambrid — r e g e n e r a a t o r i d —, mis on täidetud võrestikukujuliselt laotud tulekindlate tellistega (et võimaldada gaasidele vaba läbipääsu). Ahju köetakse gaasilise kütusega (näiteks generaatorigaasiga).

Regeneratiivahjul on kaks paari regeneraatoreid (joon. 130). Ahju tööruumist väljuvad kuumad põlemisgaasid läbivad esimese regeneraatoripaari kambreid I ja II ning kütavad nende tellisseinu ja -võrestikku, mille järel nad suunduvad korstnasse. Kui esimesed kambrid on kuumenenud, siis muudetakse gaaside liikumissuunda spetsiaalse siibri abil ning juhitakse nüüd ahju läbi sama regeneraatoripaari kambri II generaatorigaasi ja läbi kambri I külma õhku, mis kuumenevad seintes ja tellisvõrestikus sisalduva soojuse arvel. Kuumenenud generaatorigaasi ja õhu segu põleb seejärel regeneratiivahju sulatus-

* Seepärast asuvad bessemer- ja toomastsehhid kõrgahjude läheduses, kust sula toormalm toimetatakse erilise kopaga kiiresti bessemer- või toomaskonverterisse.



Joon. 130. Regeneratiivahju skeem: *A* — gaaside liikumine enne siibrite ümberseadmist; *B* — gaaside liikumine pärast siibrite ümberseadmist.

kambris, läbib pärast seda kuuma põlemisgaasina juba teise regeneraatoripaari kambreid III ja IV, kuumendab neid ja väljub korstna kaudu.

Kui teise regeneraatoripaari kambrid on kuumenenud, siis muudetakse jälle (30—40 minuti järel) generaatorigaasi ja külma õhu ning põlemisgaaside liikumissuunda.

Sel viisil on võimalik ahju sisenevate gaaside temperatuuri tõsta 900—1000 kraadini. Sulatuskambris põlemisel tekitavad need gaasid temperatuuri kuni 1800° C. Niisugusel temperatuuril sulab metall kergesti (puhta raua sulamistemperatuur on 1535° C, terase sulamistemperatuur on veidi madalam) ning kõik lisandid põlevad temast välja.

Ahju sulatuskambri alumine osa meenutab kujult pikergust vanni, mille põhi toetub malmplaatidele ja -taladele.

Regeneratiivahjus on võimalik töödelda teraseks nii sulamalmi kui ka terasemurdu ning roostetanud rauda ja igasuguseid teisi terasejäätmeid, mida üldiselt tuntakse v a n a r a u a* nime all.

Lähtematerjalide iseloomu põhjal eristatakse kahte liiki sulatamisprotsesse: 1) vanarauamenetlust ja 2) maagimenetlust. Mõnikord kasutatakse ka vanaraua-maagimenetlust.

1. V a n a r a u a m e n e t l u s t kasutatakse rauamurru ja -jäätmete töötlemiseks. Eelnevalt kuumaks köetud ahi täidetakse materjaliga, milles on ligikaudu 70% vanarauda ja 30% malmi (täide). Peale selle lisatakse räbustajana veel lupja. Esimeses järjekorras sulab toormalm, mis temperatuuril ligikaudu 1200° C lahustab raua. Sel viisil saadakse sula metall, mis sisaldab süsinikku, räni, mangaani ja teisi malmiga täite koostisse viidud lisandeid. Täite sulamisel oksüdeerub osa rauast ahju juhitud õhuhapniku toimel. Seejuures tekib tagi.

Täite sulamisel algab ka lisandite oksüdeerumine. Kohtudes sulas metallis hapniku suhtes aktiivsemate keemiliste elementidega — mangaani ja räniga —, loovutavad raua oksüüdid nendele hapnikku. Seejuures raud redutseerub, räni ja mangaan aga oksüdeeruvad. Täitesse viidud kaltsiumoksüüd ning tekkinud mangaan(II)oksüüd annavad ränidioksüüdiga räbu, mis tõuseb sula metalli pinnale ja kaitseb seda oksüdeerumise eest. Seejärel oksüdeerub süsinik. Sulatamise lõpul, enne valmis terase väljalaskmist, tuleb temperatuuri veidi madaldada (et vältida terase oksüdeerumist väljalaskmisel).

Vanarauamenetlust kasutatakse tavaliselt martääntehastes, kus on kerge saada küllaldases koguses vanarauda.

2. M a a g i m e n e t l u s t seevastu kasutatakse suurtes metallurgiatehastes, kus sulamalmi saadakse otse kõrgahjust.

Maagimenetluse puhul kasutatakse toormalmi lisandite oksüdeerimiseks vajaliku hapniku saamiseks puhast rauamaaki Fe_2O_3. Täide koosneb tavaliselt 80—85% toormalmist ja 15—20% rauamaagist. Maagis olev hapnik oksüdeerib süsiniku süsinikoksüüdiks, räni ränidioksüüdiks ja mangaani mangaan(II)oksüüdiks. Süsinikoksüüd eraldub suitsugaasidega. Oksüüdid SiO_2 ja MnO moodustavad räbu, maagist redutseerunud raud aga annab kaalu juurdekasvu, s. t. suurendab malmist sulatamisel saadava metalli kogust.

Terast saadakse maagimenetlusel tunduvalt kiiremini kui vanarauamenetlusel. See on selle menetluse eeliseks. Peale selle esineb vanarauamenetlusel

* Martäänmenetlus tekkiski vajadusest vahetult ära kasutada suuri terasemurru ja vanaraua koguseid, mis selle menetluse leiutamiseni seisid peaaegu kasutamata.

4—5-protsendiline metalli põlemiskadu, maagimenetlusel aga 6—8 protsendini ulatuv juurdekasv. Maagimenetluse abil toodetakse 75% maailma martäänterasest.

Terase sulatamine regeneratiivahjudes kestab 6—8 tundi, milline asjaolu võimaldab reguleerida ja kontrollida sulamisprotsessi. Seetõttu on martäänteras ka kõrgema kvaliteediga kui bessemer- või toomasmenetlusel saadud teras. Oma ühtluse ja puhtuse tõttu on martäänteras heaks lähtematerjaliks vastutusrikaste metalltoodete valmistamisel.

Martäänmenetlus võimaldab saada ka kvaliteetteraseid. Selleks lisatakse ahju enne sulatamise lõppu ferrokroomi, niklit ja teisi legeerivaid lisandeid.

§ 10. Terase tootmine elektriahjudes. Käesoleval ajal sulatatakse enamik kõrgekvaliteedilisi teraseid mitmesuguse konstruktsiooniga elektriahjudes. Väga levinud ahi on kujutatud joonisel 105. Sõltuvalt vooderdise iseloomust eristatakse aluselisi ja happelisi elektriahje. Kõrgekvaliteediliste teraste sulatamiseks kasutatakse aluselise vooderdisega ahje, sest nendes on metallist kerge kõrvaldada fosforit ja väävlit (happelise vooderdisega ahje kasutatakse peamiselt terasevalandite valmistamisel). Elektriahjud täidetakse spetsiaalse ava kaudu, mis seejärel tihedalt suletakse (terase sulatamisel ei tohi ahju sattuda õhku ega soojust temast lahkuda). Lisandid (Si, Mn ja P) oksüdeeruvad täitesse viidud rauamaagi hapniku toimel.

Terase sulatamine elektriahjudes kulgeb kahes perioodis.

Esimene periood on oksüdeeriv. Rauamaagi hapniku toimel oksüdeerunud räni, mangaan ja fosfor lähevad üle räbusse, kuna süsinikoksüüd eraldub gaasina. Lisandite oksüdeerumine langeb ajaliselt ühte täite sulamisega; täite sulamise lõpuks on kõik lisandid oksüdeerunud ja räbusse üle läinud. Kui metall on sulanud, siis lülitatakse elektrivool välja ning kallutatakse ahi esimese räbu äravalamiseks. Sellega lõpebki sulatamise esimene periood.

Teine periood on redutseeriv. Pärast esimese räbu kõrvaldamist jäävad terasesse lahustunud olekus ainult raud(II)oksüüd FeO ja väävel raud(II)-sulfiidi FeS kujul (nii FeO kui ka FeS on kahjulikud lisandid, mis halvendavad järsult terase kvaliteeti).

Terase redutseerimiseks ja väävli kõrvaldamiseks temast on tarvilikud kõrge temperatuur (1500—1600° C) ja suure koguse kaltsiumoksüüdi olemasolu räbus. Selle saavutamiseks puistatakse esimesest räbust vabastatud metalli pinnale peenestatud koksi ning tekitatakse teine, nn. redutseeriv räbu. Selleks kasutatakse segu, mis koosneb kustutamata lubjast CaO, liivast SiO_2 ja koksitolmust C. Seejärel lülitatakse elektrivool täie võimsusega sisse ja tõstetakse metalli temperatuur kiiresti nõutud määrani (1500—1600°C). Kõrgel temperatuuril sulab teine räbu, kusjuures väävel moodustab kaltsiumsulfiidi CaS, kuna süsinik redutseerib metalli. Reaktsioonide võrrandid:

$$FeS + CaO = CaS + FeO;$$
$$FeO + C = Fe + CO\ .$$

Kaltsiumsulfiid ei lahustu metallis ja läheb täielikult räbusse üle. Selle viisil on võimalik vähendada terase väävlisisaldust kuni sajandike ja isegi tuhandike protsentideni.

Selleks, et tagada metalli täielikku desoksüdeerumist, hoitakse terast kauemat aega (1—3 tundi) ahjus. Ühtlasi võimaldab see metalliga segunenud räbul täielikult eralduda metallist ning tõusta tema pinnale. Samal ajal viiakse sulanud metalli kõik terasele lisatavad sulamid ja metallid (nikkel, kroom, volfram ja teised legeerivad lisandid). Valmis teras valatakse ahju kallutamise teel vormidesse, kus ta hangub valuplokkideks.

Elektriahjus sulatamise teel on võimalik madala kvaliteediga (väävlit ja fosforit sisaldavatest) materjalidest saada mitmesuguse koostisega puhast kõrgekvaliteedilist terast. Elektriahje on lihtne käsitseda ning sulatamistemperatuur on elektrivoolu tugevusega kergesti reguleeritav.

Nimetatud paremuste tõttu leiavad elektriahjud terase sulatamisel järjest laialdasemat kasutamist.

§ 11. Terase termiline töötlemine. Füüsikaliste ja mehaaniliste omaduste parandamise eesmärgil t ö ö d e l d a k s e t e r a s t t e r m i l i s e l t. Termilise töötlemise all mõistetakse terase kuumutamist kindla temperatuurini, hoidmist sellel temperatuuril ja järgnevat kiiret või aeglast jahutamist. Termilise töötlemise tingimused sõltuvad terase koostisest, kasutamisotstarbest ja eelnevast töötlemisest.

Termiline töötlemine parandab terase mehaanilisi ja tehnoloogilisi omadusi.

Terase termilise töötlemise mitmesugustest meetoditest käsitleme lõõmutamist, karastamist ja noolutamist.

L õ õ m u t a m i n e, mis on terase termilise töötlemise tähtsamaid operatsioone, seisab terase kuumutamises temperatuurini 900° C ja rohkem (sõltuvalt terase koostisest), hoidmises sellel temperatuuril ja järgnevas aeglases jahutamises koos ahjuga. Lõõmutamisel muutub terase struktuur ja ühes sellega muutuvad tema mehaanilised omadused. Lõõmutamine annab terasele suurima pehmuse, sitkuse ja venivuse. Samaaegselt ühtlustuvad terase füüsikalised ja mehaanilised omadused kogu metalli massis. Lõõmutatud teras on mehaaniliselt kergesti töödeldav, hästi karastatav jne.

K a r a s t a m i n e seisab terase kuumutamises temperatuurini 760—900° C (sõltuvalt terase süsinikusisaldusest) ja sellele järgnevas kiires jahutamises, mis toimub näiteks vette kastmise teel. Karastamine suurendab terastoodete kõvadust ja tugevust.

Karastamise olemus seisab järgmises. Tuntakse mitut raua allotroopset teisendit, mida tähistatakse kreeka tähtedega α (alfa), β (beeta), γ (gamma) ja δ (delta). Iga allotroopne teisend on püsiv kindlas temperatuurivahemikus. Nii on α-raud püsiv temperatuuridel kuni 768° C; ta on magnetiline ega anna süsinikuga tahket lahust. γ-raud on püsiv temperatuurivahemikus 910—1400° C; ta on mittemagnetiline ning moodustab süsinikuga tahke lahuse, mida nimetatakse a u s t e n i i d i k s. Niisuguses tahkes lahuses võib olla kuni 1,7% C.

Terase aeglasel jahtumisel laguneb austeniit α-rauaks ja tsementiidiks Fe_3C ning tekib pehme ja sepistatav metall (noolutatud teras). Selle terase füüsikalised omadused sarnanevad põhiliselt α-raua omadustega. Kiirel jahtumisel aga ei jõua austeniit laguneda ega moodustada tsementiiti, vaid tekib vahe-

pealne suurema kõvadusega struktuur, mida nimetatakse martensiidiks. Karastatud terase eespool nimetatud omadused ongi tingitud martensiidi kõvadusest.

Terase karastatavus suureneb koos tema süsinikusisaldusega. Teras, mis sisaldab süsinikku alla 0,2%, ei karastu märgatavalt. Terase karastatavust ja karastuse sügavust suurendavad tugevasti kroomi-, molübdeeni- ja volframilisandid, eriti nikli, mangaani ja vanaadiumiga legeeritud teraste puhul.

Noolutamine. Karastamisel tekivad terases kiire jahtumise tõttu sisepinged, mis teatavatel tingimustel põhjustavad pragude (karastuspragude) tekkimist või kaardumist. Sisepingete kõrvaldamiseks ning terastoodete hapruse vähendamiseks noolutatakse karastatud terastooteid. Noolutamise olemus seisab selles, et karastatud terastoode kuumutatakse uuesti temperatuurini 100—650° C, mille järel teda enam-vähem kiiresti jahutatakse.

Karastatud teras kaotab noolutustemperatuuril kuni 100° C ligikaudu 2,5%, noolutustemperatuuril kuni 400° C ligikaudu 70% ja noolutustemperatuuril kuni 600° C ligikaudu 97,5% omandatud kõvadusest.

Noolutustemperatuuri valik sõltub terastoote kasutamisotstarbest. Tööriistu näiteks noolutatakse madalal temperatuuril (100—250° C), et säilitada nende suurt kõvadust. Masinaehitusterast, millelt nõutakse väga suurt sitkust ja maksimaalset löögitugevust, noolutatakse kõrgemal temperatuuril (400—600° C).

§ 12. Terase termokeemiline töötlemine. Mõnedelt terastoodetelt nõutakse, et nende pealispind oleks kõva, südamik (sisemine osa) aga sitke. Niisugused tooted on vastupidavad kulumisele ja löökidele. Seda saavutatakse toodete termokeemilise töötlemisega, mille all mõistetakse metalli termilise töötlemise viise, mis muudavad toote väliskihi keemilist koostist ja järelikult ka omadusi. Vaatleme kõige tähtsamaid terase termokeemilise töötlemise menetlusi.

1. Tsementiitimine. Tsementiitimiseks nimetatakse terastoodete väliskihi rikastamist süsinikuga. Teras, mis sisaldab süsinikku alla 0,2%, ei karastu. Tsementiitimine võimaldab väliskihi süsinikusisaldust tõsta 0,7—0,9 protsendini, kuid mitte rohkem (süsinikusisaldusel üle 0,9% muutub tsementiiditud kiht liiga hapraks). Tsementiiditud detail on karastatav.

Tsementiiditavad tooted valmistatakse pehmest terasest, mille süsinikusisaldus peab olema alla 0,3%, sest vastasel juhul muutub tsementiiditud toote südamik karastamisel liiga kõvaks. Tsementiiditud kihi paksus kõigub 0,1—2,0 mm piirides.

Tsementiiditakse tooteid, mis töötavad muutuvate löökkoormuste tingimustes ja peavad olema vastupidavad kulumisele. Hammasratta pehmest terasest hambad näiteks kuluksid töötami-

sel väga kiiresti, karastatud kõvast terasest hambad aga murduksid. Tsementiiditud välispinnaga pehmest terasest hammasratas on vaba mõlemast puudusest. Tsementiiditakse sahahõlmu, mitmesuguseid tööriistu, kolvisõrmi jne.

Tsementiitimine seisab selles, et toote töödeldav pind viiakse kokkupuutesse süsinikurikka ainega, nn. karborisaatoriga, ning kuumutatakse seejärel temperatuurini, millel süsinik annab metalliga tahke lahuse (tavaliselt kuni 900—1000° C). Karborisaatoritena kasutatakse tahkeid aineid (näiteks puidusõe ja süsihappesoolade segusid), vedelikke (näiteks sulatatud naatriumtsüaniidi NaCN) või gaase (näiteks süsinikoksüüdi CO, metaani CH_4 jt.). Laialt levinud ja odav tsementiitimisvahend on puidusüsi, millel seetõttu on suur praktiline tähtsus.*

2. Nitreerimine. Nitreerimiseks nimetatakse terase välispinna rikastamist lämmastikuga. Nitreerimisel on sama ülesanne mis tsementiitimisel, s. t. kõva välispinna ja sitke südamiku saamine.

Nitreeritavad tooted lihvitakse, karastatakse ja noolutatakse enne nitreerimist. Seejärel asetatakse nad spetsiaalse konstruktsiooniga, hermeetiliselt suletavasse elektriahju ning kuumutatakse 20 tundi ja kauem temperatuuril 480—650° C ammoniaagi atmosfääris. Ammoniaak dissotsieerub sel temperatuuril järgmise võrrandi kohaselt:

$$2NH_3 \rightleftarrows 2\underset{\text{atomaarne lämmastik}}{N} + 3H_2.$$

Eralduv atomaarne lämmastik difundeerub järk-järgult metalli pealiskihti ning moodustab seal väga kõvu keemilisi ühendeid — nitriide Fe_2N ja Fe_4N ning samuti ka AlN, CrN jt., kui need metallid sisalduvad nitreeritavas terases (alumiinium suurendab toote välispinna kõvadust, kroom soodustab tugeva ja küllalt paksu nitreeritud kihi saamist). Nitreeritud kihi paksus on väike — ainult 0,1 kuni 0,65 mm.

Nitreeritud välispind on väga kõva ja suure vastupidavusega, samuti ka hea korrosioonikindlusega niiskes õhus ja vees.

Nitreerimisel on tsementiitimisega võrreldes rida paremusi. Nii on nitreeritud pindade kulumiskindlus ligikaudu kuus korda suurem tsementiiditud pindade omast. Ka nitreeritud pinna kõvadus on tunduvalt suurem kui tsementiiditud pinna kõvadus, kusjuures nitreeritud pinna kõvadus väheneb märgatavalt ainult temperatuuridel üle 500° C, tsementiiditud pinna kõvadus aga juba ligikaudu temperatuuril 150° C, jne. Peale selle on nitreeritud

* Orienteeruvalt võib arvestada, et toote ühetunnisel tsementiitimisel ahjus söega temperatuuril 900° C saadakse ligikaudu 0,5 mm paksune tsementiiditud kiht, kolmetunnisel tsementiitimisel ligikaudu 1,5 mm paksune kiht ja kümnetunnisel tsementiitimisel ligikaudu 2,5 mm paksune kiht.

terased mitu korda suurema korrosioonikindlusega kui tsementiiditud terased.

Käesoleval ajal on avastatud nitreerimist kiirendavaid katalüsaatoreid. Aniliin näiteks kiirendab nitreerimist 3—4 korda. Peale selle on lühiajaline ($1^1/_2$—2 tundi kestev) nitreerimine heaks mustade metallide korrosiooni eest kaitsmise vahendiks, mida kasutatakse mitte ainult eriteraste, vaid ka tavalise süsinikterase puhul. Paljudel juhtudel asendab nitreerimine nikeldamist, tsinkimist ja samuti ka mittemetalliliste katete kasutamist (värvimist, lakkimist, fosfateerimist jne.).

Nitreeritud tooteid kasutatakse kohtades, kus on nõutavad suur kõvadus ning hea vastupidavus kulumisele, korrosioonile ja muutuvatele pingetele, s. t. metalli „väsimusele". See põhjustab nitreerimise laialdast kasutamist auto- ja traktoritööstuses, tööriistadetööstuses jne. Nitreeritakse traktorite ja autode väntvõlle, kepse, hammasrattaid, pukse, silindreid, kolvisõrmi ja rida väiksemaid detaile. Eriti otstarbekohane on nitreerimine täppismõõteriistade, kaliibrite ja muude selliste toodete valmistamisel, sest nitreerimisel ei muutu nende mõõtmed. Mõnikord nitreeritakse või tsementiiditakse ainult toote kõige vastutusrikkam osa.

3. Tsüaneerimine on terastoote välispinna üheaegne rikastamine süsiniku ja lämmastikuga. Et ta ühendab endas nii tsementiitimist kui ka nitreerimist, siis nimetatakse teda mõnikord nitrotsementiitimiseks.

Tsüaneerimise olemus seisab selles, et kõrgel temperatuuril difundeeruvad terastoote pealiskihtidesse üheaegselt nii süsinik kui ka lämmastik. Tekib õhuke tsüaneeritud kiht, mis on rikas raua ja teiste antud terase koostisse kuuluvate metallide (kroomi, volframi jne.) karbiidide ja nitriidide poolest. Selle tulemusena saadakse pärast karastamist toote pinnal tihe õhuke (0,1—0,2 mm) ja väga kõva kiht, mis kaitseb hästi metalli kulumise ja korrosiooni eest. Toote kulumiskindlus suureneb $1^1/_2$—4 korda, mis on eriti tähtis suure lõikekiirusega töötavate tööriistade puhul.

Tsüaneerimist kasutatakse laialdaselt autode hammasrataste ja mitmesuguste väikeste detailide välispinna töötlemisel.

Tsüaneerimiseks kastetakse tooted naatriumtsüaniidi ja teiste soolade ($NaCN + NaCl + Na_2CO_3$) sulatatud segusse. Vannis küllastub terase pealispind süsiniku ja lämmastikuga. Tsüaneeritakse ka gaasilises keskkonnas (hermeetiliselt suletavates ahjudes). Tsüaneerimisvahendiks on sel puhul ammoniaagi, süsinikoksüüdi ja süsivesinike segu. Ahjus valitseval kõrgel temperatuuril lagunevad nimetatud gaasid, eraldades seejuures süsinikku ja lämmastikku, mille tagajärjel toimub metalli üheaegne energiline tsementiitimine ja nitreerimine. Gaasiga tsüaneerimine on vedelikuga tsüaneerimisest kasulikum, sest esimesel juhul ei kasutata mürgiseid tsüaanisoolasid; peale selle on see menetlus otstarbekohasem massilisel tootmisel. Seetõttu kasutatakse gaasiga tsüaneerimist viimasel ajal väga laialdaselt, eriti autotööstuses.

Pikaajalisel ja kõrgetemperatuurilisel kuumutamisel ebapüsiv naatriumtsüaniid NaCN asendatakse tsüaneerimisel mõnikord vastupidavama kaltsiumtsüaanamiidiga $CaCN_2$.

Üksikute toodete tsüaneerimiseks mittetööstuslikes tingimustes kasutatakse kollast veresoola $K_4Fe(CN)_6$. Nimetatud soola pulber puistatakse kuuma toote pinnale, kus ta sulades moodustab vedela kile. Sulanud soolas olevad keemilised elemendid C ja N difundeeruvad metallisse ja tsüaneerivad teda. Järgneb detaili karastamine.

4. Difuusne termokroomimine teostub toodete kuumutamisel kroomisoolade ($CrCl_2$ ja $CrCl_3$) aurudes või soolade sulatises* (näiteks sulatatud naatriumkloriidis, millele on lisatud kroomi kloriide, ferrokroomi või metallilist kroomi). Raud tõrjub kõrgel temperatuuril kroomi tema sooladest välja:

$$CrCl_2 + Fe = Cr + FeCl_2;$$
$$CrCl_3 + Fe = Cr + FeCl_3.$$

Eralduv kroom tungib töödeldava metalli pinda. Sel puhul tekkivad kattekihid erinevad elektrolüütilistest kattekihtidest selle poolest, et neis puudub järsk piir kroomi ja raua vahel, sest antud juhul esineb pidev kroomi kontsentratsiooni langus toote välispinnalt sügavuse suunas (tekib difuusne kroomikiht). Kroomi kontsentratsioon välispinnal ja kroomiosakeste sissetungimise sügavus sõltuvad temperatuurist ja kroomimise kestusest (väliskiht sisaldab tavaliselt 40—50% Cr, kusjuures difuusse kihi paksus on 0,1—0,3 mm).

Termokroomitud toodete väliskiht on südamikust ligikaudu 10 korda kõvem. Sel meetodil kroomitud toodete mehaaniliselt tugev pind on ühtlasi korrosioonikindel. Termokroomitud tavaline teras läheneb omadustelt parimatele roostevaba terase sortidele, millede valmistamiseks kulub aga mitu korda rohkem kallist kroomi. Viimane asjaolu soodustab difuusse termokroomimise laialdast kasutamist mustade metallide korrosiooni eest kaitsmisel ning nendele tugeva ja kõva pealispinna andmisel.

Teistest termokeemilistest menetlustest nimetame aliteerimist ja silitseerimist. Aliteerimisel (ehk kaloriseerimisel) tekitatakse toote välispinnale difuusne alumiiniumikiht, mis annab toodetele suure kuumuskindluse (nad kõlbavad töödeks ahju atmosfääris). Silitseerimine on toote välispinna „tsementiitimine" räniga, mis muudab metalli vastupidavaks kulumisele ning hapete (väävel-, lämmastik-, sool- ja teiste hapete) korrodeerivale toimele.

§ 13. Tavaline süsinikteras. Tavalise süsinikterase koostisse kuuluvad peale süsiniku alati mangaan, räni, väävel ja fosfor. Igaüks nendest keemilistest elementidest mõjub terase omadustele erinevalt. Väävel ja fosfor on kahjulikud lisandid, sest nad vähendavad terase tugevust; fosfor teeb terase hapraks külmas olekus (külmrabedus), väävel aga kuumas olekus (punarabedus). Seepärast peabki terase fosfori- ja väävlisisaldus olema minimaalne. Hapnik on samuti väga kahjulik lisand, sest tema toimel terases tekkiv raud(II)oksüüd FeO mõjub negatiivselt terase mehaanilistele omadustele. Seepärast tuleb terase sulatamisel hapnik praktiliselt täielikult kõrvaldada, mida saavutatakse

* On võimalik kasutada ka pulbritaolist massi, mis sisaldab peenestatud metallilist kroomi ja ferrokroomi.

metalli desoksüdeerimisega. Nagu süsinik, nii parendab ka mangaan terase mehaanilisi omadusi, sest tekkiv mangaankarbiid Mn_3C suurendab terase kõvadust. Peale selle vähendab mangaan väävli kahjulikku mõju, sest tema ühinemisel väävliga tekib mangaan(II)sulfiid MnS, mis läheb üle räbusse. Räni vähendab veidi terase löögitugevust, kuid avaldab soodsat mõju tema karastatavusele.

Terase peamised omadused aga sõltuvad tema süsinikusisaldusest, sest mida suurem on terase süsinikusisaldus, seda kõvem ta on ning seda paremini ta karastub; süsinik vähendab aga terase sitkust ja löögitugevust.

§ 14. Legeeritud terased ja eriterased. Legeeritud teraseks ehk kvaliteetteraseks nimetatakse terast, mis peale tavaliste keemiliste elementide sisaldab veel temale eriomaduste andmiseks lisatud legeerivaid elemente. Legeerivate elementidena kasutatakse niklit, kroomi, volframit, molübdeeni, vanaadiumi ja teisi metalle, mis annavad terasele häid mehaanilisi omadusi. Igaüks nendest legeerivatest elementidest mõjub terase omadustele erinevalt.

N i k k e l. Nikkel moodustab rauaga tahkeid lahuseid, mistõttu nikkelterased on elastsed, sitked, suure löögitugevusega ning hästi sepistatavad. Suure niklisisaldusega terased on hea vastupidavusega roostetamisele.

Nikkelteraseid kasutatakse masinaehitusterastena (võllide, hammasrataste, kepsude jne. valmistamiseks). Nikkelterased on võrdlemisi pehmed, mistõttu nikkelterasest tooteid tsementiiditakse.

K r o o m. Kroom moodustab süsinikuga väga kõvu karbiide Cr_3C_2, Cr_4C jt. Peale selle tekivad veel suure kõvadusega raua ja kroomi kaksikkarbiidid. Karbiidid annavad kroomterasele suure kõvaduse (kroom suurendab järsult terase kõvadust). Seoses sellega kasutatakse kroomteraseid mitmesuguste tööriistade, eriti nn. löögitööriistade (puansoonide, stantside jne.) valmistamiseks. Kroomterased on hästi karastatavad ja karastuvad isegi terase väikestel jahtumiskiirustel.

Kroom muudab terase hästi vastupidavaks hapete, mitmesuguste gaaside ning teiste ainete mõjule. Suure kroomisisaldusega teraseid (12—17% Cr ja 0,1—0,7% C) kasutatakse rooste- ja happekindlate terastena. Kuumuskindel teras sisaldab 25—28% Cr. Suure kroomisisaldusega teraseid kasutatakse sisepõlemismootorite klappide, kööginõude, kirurgiliste riistade, nugade jne. valmistamiseks.

Väga levinud on kroomnikkelterased, mis ühendavad endas samaaegselt nii nikkelteraste kui ka kroomteraste omadusi: nikkel teeb terase sitkeks, kroom aga kõvaks. Mõlemate metallide vastaval kombineerimisel võib saada mitmesuguste mehaaniliste omadustega ja seejuures väga kõrge kvaliteediga teraseid.

V o l f r a m. Terasele lisatud volfram moodustab osaliselt tahke lahuse, osaliselt aga väga kõvu karbiide koostisega WC ja W_2C, samuti ka raua ja volframi kaksikkarbiide. Seetõttu suurendab volfram tunduvalt terase tugevust ja kõvadust. Volfram kuulub parimate tööriistateraste koostisse.

Kroomvolframteras on nn. k i i r l õ i k e t e r a s e aluseks. Viimase iseloomulikuks omaduseks on see, et ta säilitab oma kõvaduse kuumenemisel temperatuurini 600° C. Kroomvolframterasest lõiketerad võimaldavad süsinikterasest teradega võrreldes suurendada töödeldava metalli lõikamise kiirust 3—4 korda. Seepärast nimetataksegi kroomvolframterast kiirlõiketeraseks.

Volfram- ja kroomvolframterastel on omadus ise karastuda, mistõttu nad ei kaota oma häid mehaanilisi omadusi vahelduval kuumenemisel ja jahtumi-

sel. Seetõttu kasutatakse volframteraseid kõrgetel temperatuuridel töötavate sisepõlemismootorite klappide valmistamiseks.

Molübdeen. Molübdeeni mõju terase omadustele on analoogiline volframi mõjule, kuid on tunduvalt tugevam. Molübdeeni karbiidid Mo_2C ja MoC ning molübdeeni ja raua kaksikkarbiidid annavad molübdeenterasele suure kõvaduse. Molübdeenteras on suure püsivusega kõrgetel temperatuuridel.

Molübdeeni sisaldavaid teraseid kasutatakse lennukimootorite väntvõllide, eriti kõvade tööriistade jne. valmistamiseks. Mitmesuguste masinaehitusteraste molübdeenisisaldus kõigub 0,15—1,0% piirides.

Vanaadium. Vanaadium parendab terase mehaanilisi omadusi. Väikesed vanaadiumikogused (0,2—0,5%) muudavad terase peeneteraliseks, tugevaks ja sitkeks. Suure süsinikusisaldusega vanaadiumterase kõvadus on tingitud temas sisalduvatest vanaadiumi karbiididest V_4C_3, VC jt. Vanaadiumterast kasutatakse peamiselt järsult muutuva koormusega töötavate detailide (telgede, vedrude, tööriistade jne.) valmistamiseks.

Vanaadium desoksüdeerib väga hästi terast, mistõttu ta on kõikide teraste soovitavaks lisandiks.

Räni suurendab veidi terase tugevust. Räniterasest valmistatakse lehtvedrusid ja transformaatoreid. Suure ränisisaldusega teraseid kasutatakse keemiatööstuses happekindlate materjalidena; selline teras sisaldab näiteks 12—18% Si, 0,4—0,7% C ja umbes 0,3% Mn (ülejäänu — raud). Niisugustel räniterastel on aga halvad mehaanilised omadused.

Mangaan. Suure mangaanisisaldusega terased on väga kõvad (mangaankarbiidi Mn_3C mõjul). Kõrgel temperatuuril on mangaanterased hästi sepistatavad. Mangaan vähendab tugevasti terase soojusjuhtivust. Suure mangaanisisaldusega (11—14% Mn ja 1,0—1,3% C) terastest valmistatakse trammi- ja raudteepöörmete rööparistmikke, traktorite roomikute lülisid, ekskavaatorite koppasid, purustite töötavaid osi jne. Mõned traktorite detailid valmistatakse kroommangaanterasest.

Selleks, et legeeritud teras oleks heade mehaaniliste omadustega, tuleb tema „sulatamisel" täita järgmisi tingimusi:

1) terases tohib olla kahjulikke lisandeid, nagu väävlit, fosforit ja arseeni, ainult tühistes kogustes;

2) terases ei tohi leiduda mulle ega poore;

3) terases ei tohi sisalduda mingisuguseid kristallilisi mittemetallilisi moodustisi.

Legeeritud terased jagunevad konstruktsiooni- ja tööriistaterasteks.

Legeeritud konstruktsiooniteraseid kasutatakse mitmesuguste masinadetailide, nagu võllide, telgede, hammasrataste, kepsude ja teiste vastutusrikaste auto- ja traktoriosade ning põllumajandusmasinate detailide (sahahõlmade ja -terade, viljakoristusmasinate lõikeosade jne.) valmistamiseks.

Legeeritud tööriistateraseid kasutatakse mitmesuguste metalli- ja puidutöötlemisriistade valmistamiseks.

Eri rühma moodustavad spetsiaal- ehk eriterased, milledelt nõutakse erilisi füüsikalisi ja keemilisi omadusi (näiteks erilisi magnetilisi omadusi, suurt oomilist takistust jne.). Sellistele terastele ei esitata enamasti suuri nõudeid mehaanilise tugevuse suhtes.

Eriteraste näitena nimetame terast, mida tuntakse invari nime all. Invari märkimisväärseks iseärasuseks on tema vaevaltmärgatav paisumine temperatuuripiirkonnas 0—350° C (invari paisumiskoefitsient on praktiliselt null). Invarteras sisaldab täpselt 36% niklit. Teras, mis sisaldab 35% niklit ja 1% kroomi, ei juhi soojust ning sarnaneb selles suhtes puiduga, jne.

§ 15. Kõvasulamid. Viimasel ajal kasutatakse metallide töötlemisel laialdaselt sulameid, millede kõvadus läheneb teemandi kõvadusele. Niisugused sulamid on staliniit, sormait, pobediit, titaniit jt.

Oma keemiliselt olemuselt on kõvasulamid raskesti sulavate metallide, s. t. volframi, titaani, tantaali, molübdeeni, kroomi ja mõnikord ka vanaadiumi karbiidid.

Nimetatud metallide karbiidid on erakordselt kõvad ning raskesti sulavad (nii on volframkarbiidi WC sulamistemperatuur 2770° C, vanaadiumkarbiidi V_4C_3 sulamistemperatuur 2800° C jne.).

Valatud kõvasulameid saadakse karbiidide sulatamisel elektriahjudes. Selleks kasutatakse peamiselt volframi karbiide, milledele on lisatud vähesel määral molübdeeni või titaani karbiide. Niisugused sulamid on väga kõvad, kuid haprad.

Paljusid tähtsaid kõvasulameid saadakse karbiidide segu paagutamisel, kasutades sidemetallina mõnda kergemini sulavat metalli, näiteks koobaltit või niklit. Sel juhul võib kasutada väga raskesti sulavaid karbiide, näiteks tantaalkarbiidi TaC (sulamistemperatuur 3880° C), titaankarbiidi TiC (sulamistemperatuur 3140° C) jt. Need on nn. metallkeraamilised sulamid.

Metallkeraamiliste sulamite saamiseks segatakse pulbriline raskesti sulav karbiid sidemetalliga (koobalti või nikliga). Saadud segu pressitakse kokku ning kuumutatakse temperatuurini, mis on lähedane sidemetalli sulamistemperatuurile (1400—1500°C). Seejuures segu paakub, moodustades tiheda materjali. Sel viisil valmistatakse volfram-, titaanvolfram-, titaanmolübdeen-, titaankroom- ja tantaalkõvasulameid, mis koosnevad vastavate metallide karbiididest. Paagutamisel saadud metallkeraamilised sulamid on väga kõvad ning vähem haprad kui valatud kõvasulamid (sidemetalli mõju).

Järgnevalt kirjeldame mõningaid tähtsamaid kõvasulameid.

1) Staliniit on parim kodumaine kõvasulam. Eristatakse staliniiti nr. 1 ja 2. Mõlemad moodustavad teralise massi. Staliniidi nr. 1 koostisse kuuluvad kroom (16—20%), mangaan (13—17%), süsinik (8—10%) ja räni (kuni 3%) (ülejäänu — raud). Kõvaduse andjateks on kroomi, mangaani ja raua karbiidid. Staliniidi nr. 2 aluseks on titaani karbiidid, mis annavad talle erakordselt suure kõvaduse. Tema sulamistemperatuur on 2850—2900° C. Kõvaduselt läheneb ta teemandile.

2. Stelliidid. Stelliit oli esimeseks kõvasulamiks, mida saadi valamise teel. Stelliitide koostisse kuuluvad kroom (15—35%), volfram (10—25%), koobalt (40—60%) või nikkel

(10—35%) ja süsinik (0,5—2,5%) (ülejäänu — raud). Oma keemiliselt olemuselt on stelliidid volframi ja kroomi karbiidide tahked lahused koobaltis või niklis.

Kõvaduse annavad stelliitidele karbiidid, sitkuse aga sidemetallid (koobalt või nikkel). Kõvaduselt ületavad stelliidid kiirlõiketerast, kusjuures nende kõvadus säilib sulami kuumenemisel isegi kuni temperatuurini 900° C.

3. Pobediit. Pobediit on eriti kõva kodumaine metallkeraamiline sulam, mida saadakse paagutamisel. Ta koosneb peamiselt volframi karbiididest (sidemetalliks on koobalt) ning kuulub kõige kõvemate tänapäeval tuntud metallkeraamiliste sulamite hulka. Pobediidi tüüpi metallkeraamiliste sulamite kõvadus ulatub 9,7 ja isegi 9,9 ühikuni skaala järgi, mille põhjal teemandi kõvadus võrdub 10 ühikuga. Seega on need materjalid ainult veidi pehmemad teemandist.

Pobediitidega töödeldakse kõige kõvemaid metalle, kõiki eriteraste liike, valget malmi, klaasi, portselani. Pobediit võimaldab kasutada mitu korda suuremat lõikekiirust kui kiirlõiketeras.

4. Titaniit on ülikõva sulam, mis ei sisalda volframit. Ta koosneb titaani ja molübdeeni karbiididest (sidemetalliks on nikli ja kroomi sulam). Titaniidiga töödeldakse kõige kõvemaid teraseid ja sulameid väga suurtel lõikekiirustel.

5. Volomiit on valatud ülikõva sulam. Ta koosneb volframi karbiididest (sisaldab 94% W, 4% C ja 2% Fe). Volomiidi kõvadus kümnepallilise skaala põhjal on 9,8. Ta on habras ning veidi poorne.

6. Vokar on teraline must mass, mis koosneb peamiselt volframi karbiididest WC ja W_2C. Tema nimi on tuletatud sõnade „volfram" ja „karbiid" algustähtedest. Vokari koostis: 88% W, 10% C, ülejäänu — Fe ja Si. Kõvaduse suhtes on vokar üks parimaid sulameid.

Mitmesuguste ainete kõvaduse ligikaudseks hindamiseks kasutatakse kümnepallilist kõvadusskaalat. Selle skaala aluseks on mitmesugused mineraalid, millede kõvadust hinnatakse järgmiste pallidega: talk = 1; kips = 2; kaltsiit = 3; sulapagu (fluoriit) = 4; apatiit = 5; päevakivi (ortoklass) = 6; kvarts = 7; topaas = 8; korund = 9; teemant = 10. Aine kõvaduse määramiseks selgitatakse, missugune skaala mineraalidest on võimeline kriimustama uuritava materjali välispinda. Ained kõvadusega alla 2 (talk, kips) on küünega kriimustatavad, ained kõvadusega kuni 5 aga on kriimustatavad tavalise noaga. Klaasi kõvadus on ligikaudu 5.

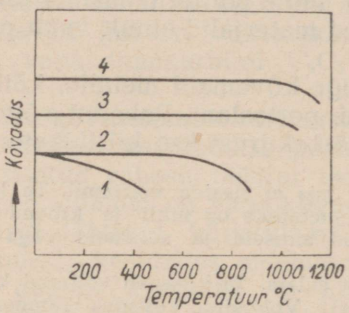
Järgnevas tabelis toodud suurused iseloomustavad mõnede metallide ja metalloidide kõvadust (märk ~ tähendab ligikaudu):

B	9,5	Si	~ 6,5	Fe	4,5	As	3,5	Mg	2,6	Sn	1,8
Cr	9,0	Mo	~ 6	Zr	~ 4,5	Sb	3,0	Ca	2,5	Pb	1,5
Ta	~ 7	Mn	~ 6	Ti	4,0	Be	~ 3	Bi	~ 2,5	In	1,2
W	~ 7	Co	5,5	Ni	3,8	Al	2,9	Te	2,3	Tl	1,2

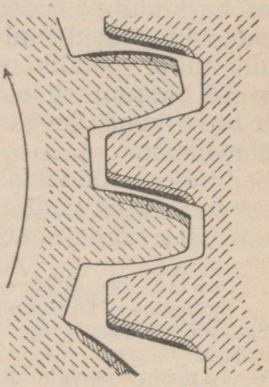
Kriimustusmeetodi ebatäpsuse tõttu on toodud suurused ligikaudse iseloomuga. Kristallilistel ainetel võivad need arvud teatavates piirides kõikuda sõltuvalt kristallide anisotroopsusest.

Metallkeraamilisi kõvasulameid kasutatakse metallide lõiketöötlemisel, kusjuures nendest valmistatud plaadikesi kas joodetakse tavalisest süsinikterasest terakehade töötavatele osadele

või kinnitatakse nendele mehaaniliselt. Metallkeraamiliste sulamite kasutamine võimaldab kokku hoida kalleid legeeritud teraseid, asendades neid odavama süsinikterasega. Seejuures on võimalik kasutada ülisuurt lõikekiirust, mis mitmekordselt ületab kiirlõiketerase puhul kasutatavaid kiirusi, sest kõvasulamite kõvadus säilib väga kõrgetel temperatuuridel. Kõvasulamite suurepärased lõikeomadused teevad neid asendamatuks valgete malmide, suure mangaanisisaldusega kõvade teraste ja teiste niisuguste materjalide töötlemisel.*



Joon. 131. Metallide lõiketöötlemisel kasutatavate materjalide kõvaduse muutumine sõltuvalt temperatuurist: *1* — tavaline süsinikteras; *2* — kiirlõiketeras; *3* — stelliit; *4* — metallkeraamiline sulam.



Joon. 132. Hammasratta hõõrduvatele kohtadele joodetud (peale keevitatud) kõvasulam (tumedad kohad joonisel).

Joonisel 131 on kujutatud metallide lõiketöötlemisel kasutatavate materjalide kõvaduse muutumine sõltuvalt temperatuuri muutumisest; jooniselt nähtub, et niisuguste sulamite, nagu näiteks stelliitide kõvadus säilib palju kõrgematel temperatuuridel kui tavalise süsinikterase kõvadus.

Valatavaid kõvasulameid kasutatakse laialdaselt tööstusseadmestiku kiiresti kuluvatele detailidele, näiteks ekskavaatorite hammastele, süvendajate koppadele, purustite töötavatele osadele, veskite ja tõstekraanade hõõrduvatele osadele jne. pealejootmiseks. Joonisel 132 on skemaatiliselt kujutatud hammasratas, mille hõõrduvad osad on kaetud kõvasulamiga. Otstarbe-

* Viimasel ajal asendatakse metallkeraamilisi materjale paljudel juhtudel mineraalkeraamilistega, mis on valmistatud odavast alumiiniumoksüüdist ning on esimestest kõvemad. Et mineraalkeraamiliste plaadikeste kõvadus säilib temperatuuridel kuni 1200 °C, siis võimaldavad nad töödelda metalle veel suuremate lõikekiirustega. *Tõlk.*

kohane on ka sahaterade ja -hõlmade, kultivaatorite ketaste ning traktorite ja teiste põllutöömasinate hõõrduvate osade katmine kõvasulamitega.

Kõvasulamite kulumiskindluse suhteliseks määramiseks katsetatakse nendest valmistatud proovikehasid karborundkäial. Võttes staliniidi kulumise ühikuks, saadakse teiste teraste kulumise kohta järgmised suurused:

staliniit	1,0
sormait	1,3
mangaanteras	1,7
kroomnikkelteras (5% Ni)	4,0
süsinikteras (0,5% C)	10,0

Seega on staliniidi ja sormaidi kulumiskindlus ligikaudu kümme korda suurem süsinikterase omast.

§ 16. Raud ja tema ühendid. Raud on keemiliste elementide perioodilise süsteemi kaheksanda rühma tähtsaim element. Rauaaatomi struktuuri skeem on järgmine:

+26|2)8)14)2).

Kahe elektroni olemasolu aatomi välises elektronkihis määrab raua metallilise iseloomu. Levinumates ühendites on raud positiivselt kahe- ja kolmevalentne. Raud(II)oksüüd FeO ja sellele vastav raud(II)hüdroksüüd $Fe(OH)_2$ on aluselise iseloomuga, raud(III)oksüüd Fe_2O_3 ja sellele vastav raud(III)hüdroksüüd $Fe(OH)_3$ aga avaldavad amfoteerseid omadusi. Seetõttu võib valemit $Fe(OH)_3$ kirjutada ka kujul H_3FeO_3 (või $HFeO_2$). Ühendit $HFeO_2$ nimetatakse r a u a s h a p p e k s ning temale vastavaid soolasid f e r r i t i t e k s, näiteks naatriumferrit $NaFeO_2$.

Kuuevalentsele rauale vastavad oksüüd FeO_3 (raudhappe anhüdriid) ja r a u d h a p e H_2FeO_4. Raudhapet tuntakse ainult sooladena, mida nimetatakse f e r r a a t i d e k s, näiteks baariumferraat $BaFeO_4 \cdot H_2O$. Kõik ferraadid on tugevad oksüdeerijad.

Tuntakse nelja raua isotoopi aatomkaaludega 56, 54, 57 ja 58, mis esinevad raua plejaadis vahekordades 180 : 13 : 6 : 1. Raua plejaadi katseliselt leitud keskmine aatomkaal on 55,85.

On võrdlemisi raske saada keemiliselt puhast rauda. Tehnilise raua kõige puhtamad sordid sisaldavad lisanditena sajandikes ja tuhandikes protsentides süsinikku, räni, mangaani, fosforit ja väävlit. Eriti puhast rauda saadakse elektrolüütraua ümbersulatamisel vaakuumis. Puhtal raual on suur korrosioonikindlus, suur elektrijuhtivus (kahekordne tavalise rauaga võrreldes), hea plastilisus ja väga head magnetilised omadused. Puhta raua tihedus on 7,86 g/cm³, sulamistemperatuur 1535° C ja keemistemperatuur 3000° C.

Rauda tuntakse neljas allotroopses teisendis, mida tähistatakse kreeka tähtedega α, β, γ ja δ ning mis on püsivad järgmistes temperatuurivahemikes: α-raud — madalatest temperatuuridest kuni temperatuurini 768° C; β-raud — 768 kuni 910° C, γ-raud — 910 kuni 1400° C ja δ-raud — 1400 kuni 1535° C.

Üleminekul ühest modifikatsioonist teise muutuvad ka raua füüsikalised omadused, nagu soojusmahtuvus, tihedus, elektrijuhtivus jne. Nii täheldatakse α- ja β-raua üleminekul γ-rauaks tihenemist (α-raua tihedus on 7,86 g/cm^3, γ-raua tihedus aga ligikaudu 8,1 g/cm^3). Üleminek γ-rauaks on seotud ruumilise kristallvõre ümberkujunemisega: α-raual on kuubiline ruumtsentreeritud kristallvõre, γ-raual aga kuubiline pindtsentreeritud kristallvõre (vt. jooniseid 96 ja 97).

Raua allotroopsete teisendite ja nende ülemineku tingimuste tundmine on suure tähtsusega terase tehnoloogias ning tema termilisel töötlemisel, näiteks lõõmutamisel, karastamisel ja noolutamisel (vt. § 11).

Raud moodustab rea ühendeid hapniku, lämmastiku, süsiniku, fosfori, väävli ja teiste keemiliste elementidega. Paljude metallidega annab raud sulameid (mõningatel juhtudel moodustab ta ka keemilisi ühendeid).

Raud annab kaks rida ühendeid, mis vastavad tema kahele tähtsamale oksüüdile — raud(II)oksüüdile FeO ja raud(III)oksüüdile Fe_2O_3 — ning nendele vastavatele hüdroksüüdidele — raud(II)hüdroksüüdile $Fe(OH)_2$ ja raud(III)hüdroksüüdile $Fe(OH)_3$.

Raud(II)oksüüdile FeO näiteks vastavad positiivselt kahevalentset rauda sisaldavad soolad $FeCl_2$, $FeSO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$ jt.

Raud(III)oksüüdile Fe_2O_3 vastavad positiivselt kolmevalentset rauda sisaldavad soolad $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FePO_4$ jt.

Rauaühenditest nimetame r a u a v i t r i o l i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, mis moodustab vees hästi lahustuvaid helerohelisi kristalle, r a u d - (III)k l o r i i d i kristallhüdraati $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, mis esineb õhu käes kergesti märguvate tumekollaste kristallidena, ja raua tsüaaniühendeid — k o l l a s t v e r e s o o l a $K_4[Fe(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ ja p u n a s t v e r e s o o l a $K_3[Fe(CN)_6]$.

§ 17. Nikkel ja koobalt. Mõlemad on läikiva valge värvusega metallid. Nad moodustavad oksüüde NiO ja CoO, samuti oksüüde Ni_2O_3 ja Co_2O_3.

Soolades on nikkel ja koobalt tavaliselt positiivselt kahevalentsed. Koobaltisoolade vesilahused on roosa värvusega. Kristallvett sisaldavad koobaltisoolad on punakaslilla värvusega, vee kaotamisel aga muutuvad nad siniseks. Koobalt moodustab suure hulga keeruka koostisega ühendeid, nn. k o m p l e k s ü h e n d e i d, nagu näiteks naatriumkoobaltnitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ja rida teisi.

N i k k e l ei oksüdeeru tavalisel temperatuuril õhuhapniku toimel; seepärast kaetakse temaga teisi metalle (nikeldamine). Paljusid niklit sisaldavaid sulameid kasutatakse nõude, müntide, mürsu- ja kuulikestade jne. valmistamiseks. Niklisulameid nikeliini, konstantaani, nikroomi jt. kasutatakse elektrotehnikas elektripliitide, soojendusriistade, reostaatide jne. valmistamiseks. Pihustatud niklit kasutatakse paljude reaktsioonide puhul katalüsaatorina.

N i k k e l(III)o k s ü ü d i Ni_2O_3 kasutatakse leelis- ehk raudnikkelakude valmistamisel. Laetud akus on katoodiks kokku-

pressitud rauapulber, anoodiks aga nikkel(III)oksüüd*. Elektrolüüdiks on 30%-line kaaliumhüdroksüüdi KOH vesilahus.

Aku laadimist ja tühjenemist saab avaldada järgmise võrrandiga:

$$Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftarrows}} Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O.$$

Raudnikkelaku elektromotoorne jõud on 1,3 V.

§ 18. Plaatinametallid. Plaatina (Pt) on hallikasvalge sepistatav metall. Tema erikaal on 21,5, sulamistemperatuur 1773° C ja keemistemperatuur 4300° C. Looduses leidub plaatinat ehedal kujul, kuid harva puhtana, sest ta sisaldab lisanditena ka teisi kaheksanda rühma metalle — iriidiumi, pallaadiumi jt.

NSV Liidu territooriumil leidub plaatinat Uraalis.

Plaatina on oksüdeerumisele äärmiselt vastupidav metall — ta ei oksüdeeru isegi tugeval kuumutamisel. Plaatina ei lahustu hapetes. Ainult kuningvee toimel moodustab ta heksakloorplaatina(IV)happe, mis eraldub lahustest kristallidena koostisega $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Selle happe soolasid nimetatakse kloorplatinaatideks. Kaaliumkloorplatinaat $K_2[PtCl_6]$ on üks vähestest raskesti lahustuvatest kaaliumisooladest, mida kasutatakse analüütilises keemias kaaliumi kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks määramiseks väetistes ja teistes kaaliumi sisaldavates ainetes. Et plaatina on raskesti sulav ja väga vastupidav mitmesuguste keemiliste reaktiivide toimele, siis kasutatakse teda laboratooriumiaparatuuri, tiiglite, kausside jne. valmistamiseks. Väga suur tööstuslik tähtsus on plaatinal katalüsaatorina (väävelhappe tootmisel kontaktmenetlusel, ammoniaagi oksüdeerimisel jne.). Ammooniumkloorplatinaadi $(NH_4)_2[PtCl_6]$ kuumutamisel tekib nn. plaatinavamm; poorse massina on ta väga suure pindalaga, mis on eriti tähtis plaatina kasutamisel katalüsaatorina. Plaatina moodustab kaks rida ühendeid, milledes ta on positiivselt kahe- ja neljavalentne:

I rida:	PtO plaatina(II)-oksüüd	$Pt(OH)_2$ plaatina(II)-hüdroksüüd	$PtCl_2$ plaatina(II)-kloriid
II rida:	PtO_2 plaatina(IV)-oksüüd	$Pt(OH)_4$ plaatina(IV)-hüdroksüüd	$PtCl_4$ plaatina(IV)-kloriid

Plaatina(IV)hüdroksüüdil on peale leeliseste omaduste ka selgelt avalduvad happelised omadused (ta reageerib nii hapete kui ka leelistega, moodustades seejuures soolasid).

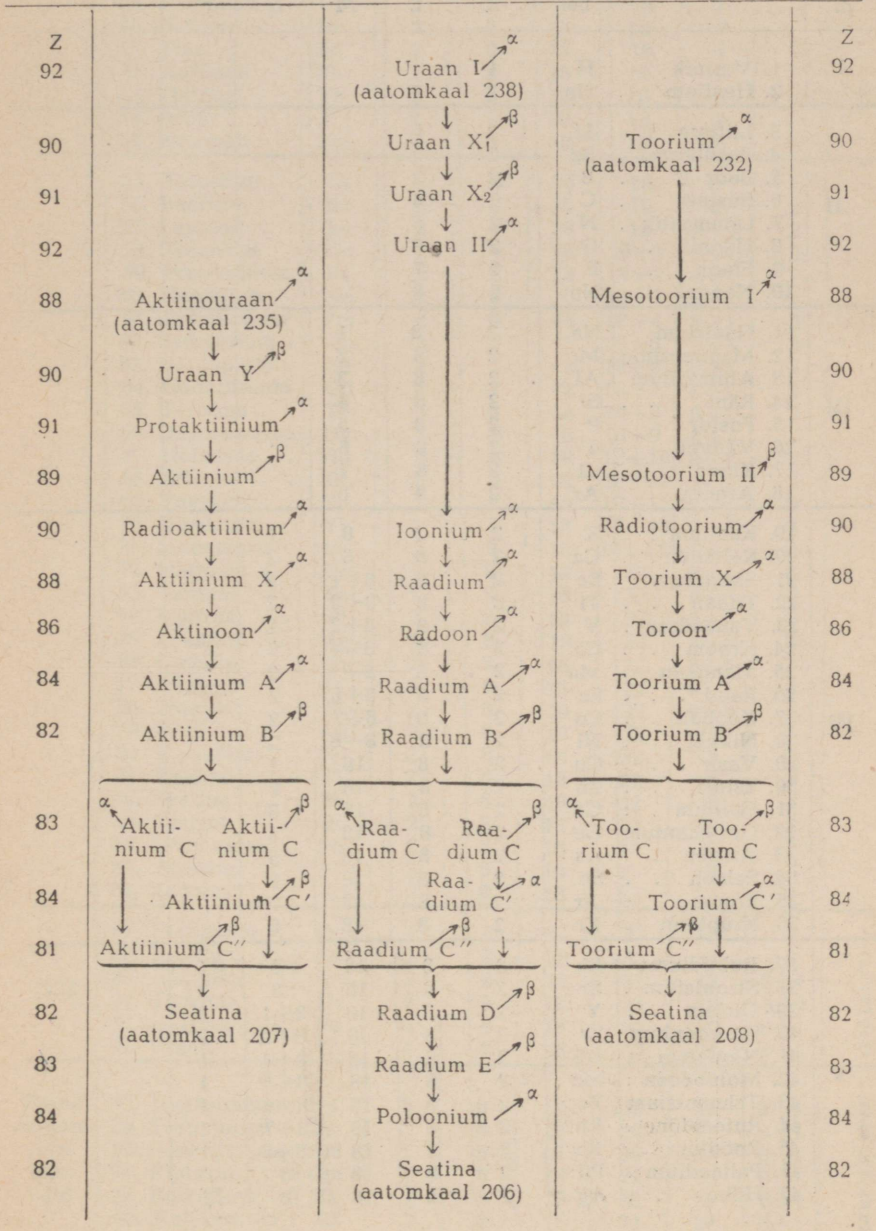
---

* Võrreldes seatinaakuga etendab raud urbse seatina ja nikkel(III)oksüüd seatina(IV)oksüüdi osa.

Omadustelt on plaatinaga sarnased veel viis metalli: ruteenium (Ru), roodium (Rh), pallaadium (Pd), osmium (Os) ja iriidium (Ir). Looduses esinevad nad tavaliselt koos plaatinaga, mistõttu neid nimetatakse plaatinametallideks. Iriidiumi ja plaatina sulamit kasutatakse keemias nõude ning elektri-soojendusriistade valmistamisel. Pallaadium on võimeline absorbeerima tohutu suuri vesinikukoguseid.

Ruteeniumi avastas aastal 1844 vene keemik C. Claus, kes nimetas selle elemendi Venemaa (ladina keeles *Ruthenia*) auks ruteeniumiks.

Radioaktiivsed read



Elektronide asetus keemiliste elementide aatomites kihtide järgi

Periood	Element	Keemiline sümbol	Elektronide arv kihis						
			K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
I	1. Vesinik	H	1						
	2. Heelium	He	2						
II	3. Liitium	Li	2	1					
	4. Berüllium	Be	2	2					
	5. Boor	B	2	3					
	6. Süsinik	C	2	4					
	7. Lämmastik	N	2	5					
	8. Hapnik	O	2	6					
	9. Fluor	F	2	7					
	10. Neoon	Ne	2	8					
III	11. Naatrium	Na	2	8	1				
	12. Magneesium	Mg	2	8	2				
	13. Alumiinium	Al	2	8	3				
	14. Räni	Si	2	8	4				
	15. Fosfor	P	2	8	5				
	16. Väävel	S	2	8	6				
	17. Kloor	Cl	2	8	7				
	18. Argoon	Ar	2	8	8				
IV	19. Kaalium	K	2	8	8	1			
	20. Kaltsium	Ca	2	8	8	2			
	21. Skandium	Sc	2	8	8+1	2			
	22. Titaan	Ti	2	8	8+2	2			
	23. Vanaadium	V	2	8	8+3	2			
	24. Kroom	Cr	2	8	8+4	2			
	25. Mangaan	Mn	2	8	8+5	2			
	26. Raud	Fe	2	8	8+6	2			
	27. Koobalt	Co	2	8	8+7	2			
	28. Nikkel	Ni	2	8	8+8	2			
	29. Vask	Cu	2	8	18	1			
	30. Tsink	Zn	2	8	18	2			
	31. Gallium	Ga	2	8	18	3			
	32. Germaanium	Ge	2	8	18	4			
	33. Arseen	As	2	8	18	5			
	34. Seleen	Se	2	8	18	6			
	35. Broom	Br	2	8	18	7			
	36. Krüptoon	Kr	2	8	18	8			
V	37. Rubiidium	Rb	2	8	18	8	1		
	38. Strontsium	Sr	2	8	18	8	2		
	39. Ütrium	Y	2	8	18	8+1	2		
	40. Tsirkoonium	Zr	2	8	18	8+2	2		
	41. Nioobium	Nb	2	8	18	8+4	1		
	42. Molübdeen	Mo	2	8	18	8+5	1		
	43. Tehneetsium	Tc	2	8	18	8+6	1		
	44. Ruteenium	Ru	2	8	18	8+7	1		
	45. Roodium	Rh	2	8	18	8+8	1		
	46. Pallaadium	Pd	2	8	18	18			
	47. Hõbe	Ag	2	8	18	18	1		

Periood	Element	Keemiline sümbol	Elektronide arv kihis						
			K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
	48. Kadmium	Cd	2	8	18	18	2		
	49. Indium	In	2	8	18	18	3		
	50. Tina	Sn	2	8	18	18	4		
	51. Antimon	Sb	2	8	18	18	5		
	52. Telluur	Te	2	8	18	18	6		
	53. Jood	J	2	8	18	18	7		
	54. Ksenoon	Xe	2	8	18	18	8		
	55. Tseesium	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56. Baarium	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57. Lantaan	La	2	8	18	18	8+1	2	
	58. Tseerium	Ce	2	8	18	18+1	8+1	2	
	59. Praseodüüm	Pr	2	8	18	18+2	8+1	2	
	60. Neodüüm	Nd	2	8	18	18+3	8+1	2	
	61. Promeetium	Pm	2	8	18	18+4	8+1	2	
	62. Samaarium	Sm	2	8	18	18+5	8+1	2	
	63. Euroopium	Eu	2	8	18	18+6	8+1	2	
	64. Gadoliinium	Gd	2	8	18	18+7	8+1	2	
	65. Terbium	Tb	2	8	18	18+8	8+1	2	
	66. Düsproosium	Dy	2	8	18	18+9	8+1	2	
	67. Holmium	Ho	2	8	18	18+10	8+1	2	
	68. Erbium	Er	2	8	18	18+11	8+1	2	
	69. Tuulium	Tu	2	8	18	18+12	8+1	2	
VI	70. Uterbium	Yb	2	8	18	18+13	8+1	2	
	71. Luteetsium	Lu	2	8	18	18+14	8+1	2	
	72. Hafnium	Hf	2	8	18	32	8+2	2	
	73. Tantaal	Ta	2	8	18	32	8+3	2	
	74. Volfram	W	2	8	18	32	8+4	2	
	75. Reenium	Re	2	8	18	32	8+5	2	
	76. Osmium	Os	2	8	18	32	8+6	2	
	77. Iriidium	Ir	2	8	18	32	8+7	2	
	78. Plaatina	Pt	2	8	18	32	8+9	1	
	79. Kuld	Au	2	8	18	32	18	1	
	80. Elavhõbe	Hg	2	8	18	32	18	2	
	81. Tallium	Tl	2	8	18	32	18	3	
	82. Seatina	Pb	2	8	18	32	18	4	
	83. Vismut	Bi	2	8	18	32	18	5	
	84. Poloonium	Po	2	8	18	32	18	6	
	85. Astatiin	At	2	8	18	32	18	7	
	86. Radoon	Rn	2	8	18	32	18	8	
	87. Frantsium	Fr	2	8	18	32	18	8	1
	88. Raadium	Ra	2	8	18	32	18	8	2
VII	89. Aktiinium	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
	90. Toorium	Th	2	8	18	32	18	8+2	2
	91. Protaktiinium	Pa	2	8	18	32	20	8+1	2
	92. Uraan	U	2	8	18	32	21	8+1	2
Trans-uraan-elemendid	93. Neptuunium	Np	2	8	18	32	22	8+1	2
	94. Plutoonium	Pu	2	8	18	32	23	8+1	2
	95. Ameriitsium	Am	2	8	18	32	24	8+1	2
	96. Küürium	Cm	2	8	18	32	25	8+1	2
	97. Berkelium	Bk	2	8	18	32	26	8+1	2
	98. Kalifornium	Cf	2	8	18	32	27	8+1	2

Mõnede ainete tehnilised ja igapäevases elus kasutatavad nimetused

Nimetus	Keemiline valem
Alabaster	Kipsi peeneterane teisend
Alund	Sulatatud mass, mis sisaldab 95—98% Al_2O_3
Ammoniaakvesi (nuuskpiiritus, ammooniumhüdroksüüd)	NH_4OH (täpsemalt $NH_3 \cdot nH_2O$)
Ammoonium-raudmaarjas	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Ammooniumsalpeeter	NH_4NO_3
Apatiit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$
Arseenopüriit (arseenisrähk)	FeAsS
Arsiin (arseenvesinik)	AsH_3
Asbest	$Mg_3CaSi_4O_{12} = 3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$
Barüüt (raskepagu) (mineraal)	$BaSO_4$
Barüütvalge (blanfiks)	$BaSO_4$
Bertolee sool (mürgine)	$KClO_3$
Boksiit	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
Booraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Dolomiit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
Fluorvesinikhape	H_2F_2 (või HF)
Hale (värvaine) (mürgine)	$2Cu(CH_3COO_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$
Hõbeläik (argentiit)	Ag_2S
Hüdroliit	CaH_2
Hüposulfit (naatriumtiosulfaat)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
Infusoormuld	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Kaalium-alumiiniummaarjas	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Kaaliumdikromaat (kaaliumkroompik)	$K_2Cr_2O_7$
Kaalium-kroommaarjas	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Kaaliumpermanganaat	$KMnO_4$
Kaaliumsalpeeter	KNO_3
Kalkopüriit (vaskrähk)	$CuFeS_2$ ehk $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$
Kalomel	Hg_2Cl_2 (ehk HgCl)
Kaltsiit (lubjapagu, lubjakivi)	$CaCO_3$
Kaltsineeritud sooda (veevaba)	Na_2CO_3
Kaltsiumsalpeeter (norra salpeeter)	$Ca(NO_3)_2$
Kaoliin (valge savi)	$H_4Al_2Si_2O_9 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Karborund	SiC
Karnalliit	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Kaustiline sooda (naatriumhüdroksüüd)	NaOH
Keedusool	NaCl
Kibesool (mõrusool)	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Kiiselguur (ränihiib, diatomiit, treepel)	SiO_2 (kobe pulber)
Kinaver	HgS
Kips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Kloroform	$CHCl_3$
Kollane veresool	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
Korund (mineraal)	Al_2O_3
Kriit (marmor, lubjakivi)	$CaCO_3$
Kristallsooda (pesusooda)	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Kroomkollane	$PbCrO_4$ või $ZnCrO_4$
Kroomrauamaak (kromiit)	$Fe(CrO_2)_2$ ehk $FeO \cdot Cr_2O_3$
Kroomroheline	Cr_2O_3

Nimetus	Keemiline valem
Kroomsegu	$K_2Cr_2O_7$ lahus konts. H_2SO_4-s
Krüoliit (mineraal)	$AlF_3 \cdot 3NaF$
„Kuiv jää"	CO_2 tahkes olekus
Kuningvesi	3 mahuosast konts. HCl ja 1 mahuosast konts. HNO_3 koosnev segu
Kupriit (punane vasemaak)	Cu_2O
Kustutamata lubi (põletatud lubi)	CaO
Kustutatud lubi (sööbekaltsium)	$Ca(OH)_2$
Kvarts, liiv	SiO_2
Liivakivi	$SiO_2 + CaCO_3$
Litopoon	ZnS ja $BaSO_4$ segu
Maalrikuld	SnS_2
Magneesia	MgO
Magnesiit	$MgCO_3$
Magnetrauamaak (magnetiit)	Fe_3O_4 ehk $FeO \cdot Fe_2O_3$
Malahhiit	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Mergel	Savi $+ CaCO_3$
Mirabüliit (glaubri sool)	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Muumia	Fe_2O_3
Naatriumdikromaat (naatriumkroompik)	$Na_2Cr_2O_7$
Naatriumsalpeeter (tšiili salpeeter)	$NaNO_3$
Naatronlubi	$2CaO + NaOH$
Niklivitriol	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Nitreeriv segu	Konts. HNO_3 ja konts. H_2SO_4 segu
Oksüliit (oksoon)	Na_2O_2
Oksülikviit	Vedela õhu (või O_2) segu põlevate ainetega
Oleum	SO_3 lahus konts. H_2SO_4-s
Perhüdrool (vesinikülihapend, vesinikperoksüüd)	H_2O_2 (30%-line vesilahus)
Pleeklubi (kloorlubi)	$Ca\begin{<}ClO\\Cl\end{>}$ ($CaOCl_2$)
Potas	K_2CO_3
Pretsipitaat (väetis)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Pruun rauamaak (limoniit)	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
Punane veresool	$K_3[Fe(CN)_6]$
Puupiiritus (metüülalkohol, metanool)	CH_3OH
Põrgukivi	$AgNO_3$ (tavaliselt sulatis, mis koosneb 1 kaaluosast $AgNO_3$ ja 2 kaaluosast KNO_3)
Püriit (raud- ehk väävelrähk)	FeS_2
Pürolusiit	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Pürovääveihape	$H_2S_2O_7$ ehk $H_2SO_4 \cdot SO_3$
Raske vesi (deuteeriumoksüüd)	D_2O
Rauamennik	Fe_2O_3
Rauapagu (sideriit)	$FeCO_3$
Rauarooste	$Fe\begin{<}O\\OH\end{>}$
Rauavitriol	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Raudläik (hematiit)	Fe_2O_3
Rutiil	TiO_2
Salmiaak	NH_4Cl

Nimetus	Keemiline valem
Sarvhõbe (kerargüriit)	AgCl
Savimuld (alumiiniumoksüüd)	Al_2O_3
Seatinaläik (galeniit)	PbS
Seatinamennik	Pb_3O_4 (Pb_2PbO_4)
Seatinasilu	PbO
Seatinavalge	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
Seebikivi (sööbenaatrium, naatriumhüdroksüüd)	NaOH
Silaan (monosilaan)	SiH_4
Smirgel	Al_2O_3
Sublimaat (mürgine)	$HgCl_2$
Sulapagu (fluoriit)	CaF_2
Söögisooda (naatriumbikarbonaat)	$NaHCO_3$
Sülviniit	NaCl+KCl
Süsihappegaas (süsihappe anhüdriid)	CO_2
Tetraetüülseatina (mürgine)	$Pb(C_2H_5)_4$
Tinakivi (kassiteriit)	SnO_2
Titaanvalge	TiO_2
Toomasräbu	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$
Tsementiit (raudkarbiid)	Fe_3C
Tsingipagu (galmei)	$ZnCO_3$
Tsingivitriol	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Tsinkläik (sfaleriit)	ZnS
Tsinkvalge	ZnO
Valge arseenik (arseenishappe anhüdriid) (mürgine)	As_2O_3
Vasevitriol	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Vesiklaas	Na_2SiO_3 või K_2SiO_3 ($Na_2O \cdot nSiO_2$ või $K_2O \cdot nSiO_2$)
Viinapiiritus (etüülalkohol, etanool)	C_2H_5OH
Vingugaas (süsinikoksüüd)	CO
Viteriit (mineraal)	$BaCO_3$
Vitriolõli	H_2SO_4 (tavaliselt 90,5—92,5%)

Tähtsamad keemilised elemendid

Element		Aatomi mass (h. ü.)		Sagedamini esinev valents
nimetus	sümbol	täpne	ümardatud	
Alumiinium	Al	26,97	27	+3
Antimon	Sb	121,76	122	−3, +3, +5
Argoon	Ar	39,944	40	0
Arseen	As	74,91	75	−3, +3, +5
Baarium	Ba	137,36	137	+2
Boor	B	10,82	11	+3
Broom	Br	79,916	80	−1, +1, +5
Elavhõbe	Hg	200,61	201	+1, +2
Fluor	F	19,00	19	−1
Fosfor	P	30,98	31	−3, +3, +5
Hapnik	O	16,000	16	−2
Heelium	He	4,003	4	0
Hõbe	Ag	107,88	108	+1
Jood	J	126,92	127	−1, +5, +7
Kaalium	K	39,096	39	+1
Kaltsium	Ca	40,08	40	+2
Kloor	Cl	35,457	35,5	−1, +1, +5, +7
Koobalt	Co	58,94	59	+2, (+3)
Kroom	Cr	52,01	52	+3, +6
Kuld	Au	197,2	197	+1, +3
Liitium	Li	6,940	7	+1
Lämmastik	N	14,008	14	−3, +3, +5
Magneesium	Mg	24,32	24	+2
Mangaan	Mn	54,93	55	+2, +3, +4, +6, +7
Naatrium	Na	22,997	23	+1
Nikkel	Ni	58,69	59	+2, (+3)
Plaatina	Pt	195,23	195	+2, +4
Raud	Fe	55,85	56	+2, +3, (+6)
Räni	Si	28,06	28	+4, −4
Seatina	Pb	207,21	207	+2, +4
Seleen	Se	78,96	79	−2, +4, +6
Strontsium	Sr	87,63	88	+2
Süsinik	C	12,01	12	−4, +4
Tina	Sn	118,7	119	+2, +4
Tsink	Zn	65,38	65	+2
Vask	Cu	63,54	64	+1, +2
Vesinik	H	1,008	1	+1, (−1)
Vismut	Bi	209,00	209	+3, +5, (−3)
Väävel	S	32,066	32	−2, +4, +6
Radikaalid				
Ammoonium	NH_4^+	18,04	18	+1
Fosfoonium	PH_4^+	35,012	35	+1
Hüdroksüül	OH^-	17,008	17	−1

Mõningate soolade ja nendele vastavate hapete nimetused

Soola nimetus	Vastav hape	Soola valem (näide)
Dikromaat	Dikroomhape $H_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$
Kromaat	Kroomhape H_2CrO_4	K_2CrO_4
Bromaat	Broomhape $HBrO_3$	$KBrO_3$
Vanadaat	Vanaadiumhape HVO_3	KVO_3
Manganaat	Mangaanhape H_2MnO_4	K_2MnO_4
Permanganaat	Permangaanhape $HMnO_4$	$KMnO_4$
Pürosulfaat	Püroväävelhape $H_2S_2O_7$	$K_2S_2O_7$
Plumbit	Seatinashape H_2PbO_2	K_2PbO_2
Ortoplumbaat	Ortoseatinahape H_4PbO_4	K_4PbO_4
Metaplumbaat	Metaseatinahape H_2PbO_3	K_2PbO_3
Stannit	Tinashape H_2SnO_2	K_2SnO_2
Stannaat	Tinahape H_2SnO_3	K_2SnO_3
Molübdaat	Molübdeenhape H_2MoO_4	K_2MoO_4
Ortoaluminaat	Ortoalumiiniumhape H_3AlO_3	K_3AlO_3
Metaaluminaat	Metaalumiiniumhape $HAlO_2$	$KAlO_2$
Ortokromit	Ortokroomishape H_3CrO_3	K_3CrO_3
Metakromit	Metakroomishape $HCrO_2$	$KCrO_2$
Tsinkaat	Tsinkhape H_2ZnO_2	K_2ZnO_2
Ferraat	Raudhape H_2FeO_4	K_2FeO_4
Auraat	Kuldhape H_3AuO_3	K_3AuO_3
Klooraurаat	Kloorkuldhape $HAuCl_4$	$KAuCl_4$
Kloorplatinaat	Heksakloorplaatinahape $H_2[PtCl_6]$	$K_2[PtCl_6]$
Atsetaat	Äädikhape CH_3COOH ehk $HC_2H_3O_2$	CH_3COOK
Oksalaat	Oblikhape $(COOH)_2$	$(COOK)_2$
Stearaat	Steariinhape $C_{17}H_{35}COOH$	$C_{17}H_{35}COOK$
Oleaat	Oleiinhape $C_{17}H_{33}COOH$	$C_{17}H_{33}COOK$

Tähtsamad happejäägid (radikaalid)

Happejääk (radikaal)	Valem	Valents
Fluoriid	F'	—1
Kloriid	Cl'	—1
Kloraat	ClO_3'	—1
Perkloraat	ClO_4'	—1
Bromiid	Br'	—1
Bromaat	BrO_3'	—1
Jodiid	J'	—1
Jodaat	JO_3'	—1
Sulfiid	S''	—2
Vesiniksulfiid (bisulfiid)	HS'	—1
Sulfit	SO_3''	—2
Vesiniksulfit (bisulfit)	HSO_3'	—1
Sulfaat	SO_4''	—2
Vesiniksulfaat (bisulfaat)	HSO_4'	—1
Pürosulfaat	S_2O_7''	—2
Tiosulfaat	S_2O_3''	—2
Kromaat	CrO_4''	—2
Dikromaat	Cr_2O_7''	—2
Nitrit	NO_2'	—1
Nitraat	NO_3'	—1
Ortofosfaat (fosfaat)	PO_4'''	—3
Vesinikfosfaat	HPO_4''	—2
Divesinikfosfaat	H_2PO_4'	—1
Metafosfaat	PO_3'	—1
Pürofosfaat	P_2O_7''''	—4
Divesinikpürofosfaat	$H_2P_2O_7''$	—2
Arsenit	AsO_3'''	—3
Arsenaat	AsO_4'''	—3
Karbonaat	CO_3''	—2
Vesinikkarbonaat (bikarbonaat)	HCO_3'	—1
Tsüaniid	CN'	—1
Tsüanaat	NCO'	—1
Rodaniid	CNS'	—1
Silikaat	SiO_3''	—2
Fluorsilikaat	SiF_6''	—2
Ortoaluminaat	AlO_3'''	—3
Metaaluminaat	AlO_2'	—1
Plumbit	PbO_2''	—2
Plumbaat	PbO_3''	—2
Stannit	SnO_2''	—2
Stannaat	SnO_3''	—2
Heksatsüaanoferraat(II) (ferrotsüaniid)	$Fe(CN)_6''''$	—4
Heksatsüaanoferraat(III) (ferritsüaniid)	$Fe(CN)_6'''$	—3
Boraat	BO_3'''	—3
Tsinkaat	ZnO_2''	—2
Kloorplatinaat	$PtCl_6''$	—2
Atsetaat	CH_3COO' ehk $C_2H_3O_2'$	—1
Oksalaat	C_2O_4''	—2

Gaaside tihedus

(temperatuuril 0° C ja õhurõhul 760 mm Hg)

Gaas	Keemiline valem	Tihedus (g/l)	Erikaal õhu suhtes
Ammoniaak	NH_3	0,771	0,60
Argoon	Ar	1,783	1,38
Arsiin	AsH_3	3,484	2,695
Atsetüleen	C_2H_2	1,173	0,91
Broomvesinik	HBr	3,644	2,82
Dilämmastikoksüüd	N_2O	1,978	1,53
Etaan	C_2H_6	1,356	1,05
Etüleen	C_2H_4	1,261	0,975
Fluor	F_2	1,695	1,31
Fosfiin	PH_3	1,529	1,183
Hapnik	O_2	1,429	1,11
Heelium	He	0,1785	0,138
Joodvesinik	HJ	5,789	4,48
Kloor	Cl_2	3,224	2,49
Kloorvesinik	HCl	1,639	1,27
Lämmastik	N_2	1,251	0,97
Lämmastikoksüüd	NO	1,34	1,037
Metaan	CH_4	0,717	0,5545
Neoon	Ne	0,900	0,696
Osoon	O_3	2,229	1,715
Süsinikdioksüüd	CO_2	1,9768	1,53
Süsinikoksüüd	CO	1,25	0,97
Vesinik	H_2	0,08988	0,069
Vääveldioksüüd	SO_2	2,927	2,26
Väävelvesinik	H_2S	1,539	1,19
Õhk (kuiv)	—	1,293	1

Tähtsamaid konstante

1 liiter = 1000 ml = 1000,028 cm^3

Absoluutse temperatuuri nullpunkt: 0° $K = -273{,}16°$ C

Avogadro arv . . . . . $N_0 = 6{,}02283 \cdot 10^{23}$

Ühe mooli ideaalse gaasi ruumala füüsikalistel normaaltingimustel (0° C, 760 mm Hg) . . . . . $V_0 = 22414{,}6$ cm^3/mool = $= 22{,}4140$ l/mool

Universaalne gaasikonstant . . . . $R = 0{,}0820544$ l · at/kraad · mool = $= 6{,}236 \cdot 10^4$ cm^3 · mm Hg/kraad · · mool = 1,986467 cal/kraad · mool

Faraday' arv . . . . . $F = 96501{,}2$ rahvusvaheline kulon/g-ekvivalent = 96496 absoluutne kulon/g-ekvivalent

Hõbeda elektrokeemiline ekvivalent: $1{,}1180 \cdot 10^{-3}$ g/rahvusvaheline kulon

Keemiline massiühik ehk hapnikuühik (tähis MU ehk h. ü.) . . . . 1 h. ü. $= 1{,}66035 \cdot 10^{-24}$ g

1 gramm massi sisaldab $6{,}02283 \cdot 10^{23}$ keemilist massiühikut (ehk ligikaudu 1 gramm massi = $6 \cdot 10^{23}$ h. ü.)

Elektroni laeng . . . . . $e^- = 4{,}80251 \cdot 10^{-10}$ abs. elektrostaatilist ühikut

Prootoni laeng . . . . . $p^+ = 4{,}80251 \cdot 10^{-10}$ abs. elektrostaatilist ühikut

Neutroni laeng . . . . . $n^o = 0$

Elektroni mass (paigal) . . . . . $m_e = 9{,}10660 \cdot 10^{-28}$ g = $5{,}4847 \cdot 10^{-4}$ keemilist massiühikut (h. ü.)

Prootoni mass . . . . . $m_p = 1{,}672482 \cdot 10^{-24}$ g = 1,00758 h. ü.

Neutroni mass . . . . . $m_n = 1{,}6749 \cdot 10^{-24}$ g = 1,00895 h. ü.

α-osakese mass . . . . . $m_\alpha = 6{,}64422 \cdot 10^{-24}$ g = 4,0028 h. ü.

Vesinikuaatomi mass . . . . . $m_H = 1{,}673393 \cdot 10^{-24}$ g = 1,0080 h. ü.

AINEREGISTER

Aatom — 30, 31, 34—42, 105—113
Aatomi ehituse tuumateooria — 105—109
— mass — 37
Aatomite ehituse skeemid — 109, 110
— struktuur — 106, 107, 247, 248
Aatomi tuum — 106, 107, 247, 248
— tuuma laeng — 106—108, 243, 244, 249, 250
Aatomkaal — 37, 242—244
— metallide — 384
Aatomne side — 118
Adsorbent — 330
Adsorptsioon — 328—333, 375
Aerosoolid — 372
Ahelreaktsioonid — 211, 256
Ahhaat — 358
Aine — 5
— keemiliselt puhas — 24, 25, 36
Ained, hügroskoopsed — 78
— kõrgemolekulaarsed — 371
— peitkristallilised — 327
Aktiivne happesus — 193
— lämmastik — 278
Aktiveeritud süsi — 331
Akumulaator — 182
Ala-eutektiline sulam — 391
Alakloorishape — 144
Alfakiired — 245
Aliteerimine — 419, 420, 487
Alkosoolid — 372
Allotroopia — 16, 326—328, 483
— raua — 483, 493, 494
— süsiniku — 326, 327
— väävli — 258, 259
Alumiinium — 406, 446—448
Alumiiniumhüdroksüüd — 132, 194, 195, 448
Alumiiniumkloriid — 448
Alumiiniumoksüüd — 448
Aluminaadid — 194, 448
Aluminotermia — 404, 455
Alumosilikaadid — 359
Alused — 121, 130—133, 149
— nõrgad — 194
— tugevad — 194
Aluseline vask(II)karbonaat — 340
Aluselised hüdroksüüdid — 149
— oksüüdid — 122, 149
— soolad — 139
Aluselisus, happe — 135
Amalgaamid — 388, 446
Ametüst — 357
Amfolüüdid — 149
Amfoteersed hüdroksüüdid — 132, 149
— oksüüdid — 122, 149, 195
Amfoteersus — 122, 152, 153, 195
Ammofos — 314
Ammoniaak — 279—284, 292, 293
Ammoniseerumine — 279, 292, 293
Ammoonium — 282, 283
Ammooniumhüdroksüüd — 280, 282, 283
Ammooniumkloorplatinaat — 495
Ammooniumkloriid — 279, 282, 283, 295
Ammooniummolübdaat — 458
Ammooniumnitraat — 294
Ammooniumsalpeeter — 294
Ammooniumsulfaat — 283, 294
Amorfsed ained — 94
Analüüs — 16, 17
— termiline — 388—393
Anhüdriidid — 122—124, 135
Anhüdriit — 258, 271, 442
Anioonid — 178, 183
Anood — 173, 451
Anoodivedelik — 175
Antifriisid — 169
Antifriktsioonisulamid — 387
Antimon — 210, 320
Antimonhappe anhüdriid — 320
Antimonhapped — 320
Antimonläik — 400
Antimonpentakloriid — 210, 320
Antimontrikloriid — 210, 320
Antratsiit — 346
Apatiidid — 207, 308, 366
Apatiidijahu — 312
Argentiit — 400
Argoon — 73—76

Arseen — 316—319
Arseenhape — 144, 318
Arseenhappe anhüdriid — 318
Arseenik, valge — 317, 319
Arseenishape — 144, 317, 318
Arseenishappe anhüdriid — 317
Arseenisrähk — 400
Arseenlubi — 319
Arseenopüriit — 316, 400
Arseenvesinik — 317
Arsenitid — 144, 318
Arsiin — 317
Asbest — 359, 441
Asendusreaktsioon — 13, 14, 27
Assotsiatsioon, vee — 83, 84
Astatiin — 222
Ašariit — 367
Azofos — 314
Azolitmiin — 136
Azotobakterid — 293
Atomaarne hapnik — 64
— lämmastik — 278
— vesinik — 68
Atsetoon — 349
Atsetüleen — 333
Auripigment — 316
Aururõhu kõverad — 165, 166
Austeniit — 483
Avogadro arv — 38, 40
— seadus — 41, 43

Baarium — 440, 443, 444
Baariumhüdroksüüd — 131—133, 444
Baariumkarbonaat — 340, 443
Baariumkloriid — 215, 244
Baariumsulfaat — 271, 443
Babiidid — 387
Bakterid, denitrifitseerivad — 294
Beetakiired — 245
Beetalagunemine — 253, 254
Bensiin — 347, 348
Bertolee sool — 55, 56, 217, 218
Berüllium — 440, 441
Berülliumhüdroksüüd — 441
Berülliumoksüüd — 441
Bessemermenetlus — 475—477
Betoon — 364
Bimetall — 420
Bikarbonaadid — 144, 338
Binaarsed sulamid — 385
Biogeokeemia — 19
Bisulfaadid — 144, 270
Bisulfitid — 144
Boksiit — 400, 446
Boor — 367, 368
Booraks — 360, 368
Boorhappe anhüdriid — 367
Boorhapped — 367, 368
Boorvesinikud — 367
Boraanid — 367
Bordoo vedelik — 271
Bromiidid — 144, 220
Broom — 218—220
Broomhape — 220
Broomvesi — 219
Broomvesinik — 219
Broomvesinikhape — 144, 220
Browni liikumine — 32

Datoliit — 367
„Dau-metall" — 387
Degaseerimine — 217
Dendriidid — 93
Denitrifikatsioon — 294
Denitrifitseerivad bakterid — 294
Depressioon — 164
Destillatsioon, fraktsioneeriv — 75
Destilleeritud vesi — 81, 82
Deuteerium — 251
Deutron — 252
Dialüsaator — 369
Diammofos — 314
Diantimonpentoksüüd — 320
Diantimontrioksüüd — 320
Diatomiit — 357
Dielektriline konstant — 180
Difusioon — 31, 158, 159, 163
Difusioonimenetlus — 419, 420
Diinas — 361
Dijoodpentoksüüd — 222
Dikloorseptoksüüd — 216
Dikromaadid — 457
Dikroomhape — 457
Dilämmastikoksüüd — 284
Dilämmastiktetroksüüd — 284
Dipoolid — 119, 179, 180
Dispergeerimise meetodid — 371, 372
Dispersiooni keskkond — 373
Dispersne faas — 373
Disperssed süsteemid — 372—375
Dissotsiatsioon — 176—179, 189, 190, 195—197
— elektrolüütiline — 176—179
— vee — 201—203
Divanaadiumpentoksüüd — 453
Divesinikarsenaadid — 144
Divesinikarsenitid — 144
Divesinikfosfaadid — 144, 311, 312
Divesiniksoolad — 138
Divismuttrioksüüd — 320, 321
Dolomiit — 326, 340, 362, 441, 470
Duralumiinium — 387, 447
Dünaamiline (liikuv) tasakaal — 187

Eboniit — 173, 260
Ebullioskoopia — 168—170
Ebullioskoopiline konstant — 168, 169
Ehedad metallid — 399
Ehituskips — 362
Eksotermilised reaktsioonid — 21

Ekvimolaarsed lahused — 156
Ekvivalent, elektrokeemiline — 184, 185
— keemiline — 155, 156
Ekvivalentkaal — 155
Elavhõbe — 440, 445, 446
Elavhõbe(I)kloriid — 215, 446
Elavhõbe(II)kloriid — 215, 446
Elavhõbe(I)oksüüd — 446
Elavhõbe(II)oksüüd — 445, 446
Elektrijuhid — 173
Elektrijuhtivus — 173, 183
Elektriline kaksikkiht — 409, 410
— korrosioon — 409
Elektrokeemia — 173—206
Elektrokeemiline ekvivalent — 184, 185
Elektrolüüdid — 174, 178, 376, 378
— nõrgad — 189
— tugevad — 189
Elektrolüüs — 82, 173—176, 405, 406
Elektrolüütiline dissotsiatsioon — 176—179
— korrosioon — 409
Elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste — 187—189
Elektrometallurgia — 176, 404—407
Elektron — 30, 105, 252
Elektronid, vabad — 398, 399
Elektroni laeng — 105, 106
Elektronipaar — 118, 119
Elektronipaaride teooria — 118—120
Elektronkihid — 108—111
Elektronmetall — 387
Elektronteooria — 124
Elektroodid — 173, 182, 183
Elektrostaatiline laenguühik — 106
Elektrotermia — 176, 404
Elektrovalentne side — 119
Elemendid, haruldased — 18
— radioaktiivsed — 244—247, 253—257
Elemendi struktuurne sümbol — 248
Element — 15, 16
— galvaani — 409—413, 450
Elementaarosakesed — 251, 252
Email — 360, 366, 421
Emailimine — 421
Emalahus — 91
Empiiriline valem — 51
Emulgaatorid — 373
Emulsioonid — 373
Endotermilised reaktsioonid — 21
Energeetiline gaas — 350
Energia — 20—23
— keemiline — 21
— kineetiline — 20
— kristallvõre — 204
— potentsiaalne — 21
Energia jäävuse ja muundumise seadus — 20—22
Erikaal, gaasi — 42, 43
— metallide — 384
Etüleen — 334
Eutektikum — 98, 99, 391
Eutektiline punkt — 98, 99, 390
— sulam — 391

Fajanss — 359, 360
Faraday seadus — 184, 185
Faradei — 184
Fenoolftaleiin — 133, 136, 137
Ferraadid — 493
Ferritid — 493
Ferrokroom — 455, 474
Ferromangaan — 460, 474
Ferromolübdeen — 458, 475
Ferrosiliitsium — 474
Ferrotitaan — 453
Ferrotsirkoonium — 453
Ferrovanaadium — 453
Ferrovolfram — 458, 475
Filtreerimine, vee — 80
Flogiston — 124
Flogistoniteooria — 124, 125
Floteerimine — 401, 402
Flotoreagendid — 402
Fluor — 207, 208
Fluoriidid — 144
Fluoroksüüd — 208
Fluorränihape — 366
Fluorsilikaadid — 366
Fluorvesinik — 208
Fluorvesinikhape — 144, 208
Footonid — 211
Fosfaadid — 144, 311, 312
Fosfateerimine — 421
Fosfiidid — 310
Fosfiin — 310
Fosfoonium — 310
Fosfor — 308—316
— punane — 309
— purpurpunane — 309
— rubiinpunane — 309
— valge — 309
Fosforhape — 144, 311
Fosforhappe anhüdriid — 117, 308, 310
Fosforiidijahu — 312
Fosforishape — 310
Fosforishappe anhüdriid — 310
Fosforvesinik — 310
Fosgeen — 335
Fotokeemia — 210
Fotokeemilised reaktsioonid — 210, 211
Fotolüüs — 220
Fotosüntees — 220, 335
Fraktsioneeriv destillatsioon — 75

Fungitsiidid — 318
Füsioloogiline lahus — 163, 164
Füüsikalised nähtused — 7

Gaas, energeetiline — 350
— tehnoloogiline (puhastatud) — 350
Gaaside segud — 99, 100
— lahustuvus — 101, 102
Gaasi erikaal — 42, 43
Gaasikonstant, universaalne — 45
Gaasi molekulkaal — 43
— moolruumala — 43, 44
— oleku võrrand — 44, 45
Gaasitorbik — 331, 332
Galeniit — 400, 441
Galmei — 400, 445
Galvaani element — 409—413, 450
Galvaaniline korrosioon — 409
Galvanoplastika — 176
Galvanosteegia — 175, 176
Gammakiired — 245
Geelid — 372
Generaatorigaas — 348
Geokeemia — 18
Glasuur — 360
Glauberiit — 426
Glaubri sool — 92, 93, 258, 270, 426
Gloverhape — 266
Glükoos — 174
Grafiit — 16, 327
Gramm-aatom — 37—39, 49
Gramm-ekvivalent — 156
Gramm-ioon — 202
Gramm-molekul — 39, 40, 49

Hafnium — 452
Hall malm — 473
— tina — 448
Halogeenid — 207—227
Halogeenvesinikhapped — 222
Halogeniidid — 222
Hapnik — 55—64, 69, 70, 72—75
— atomaarne — 37
Hapnikku mitte sisaldavad happed — 135, 136
— sisaldavad happed — 135
Hapnikuteooria — 125
Hapnikuühik — 37
Happe aluselisus — 135
Happed — 121, 133—136, 149, 151
— hapnikku mitte sisaldavad — 135, 136
— hapnikku sisaldavad — 135
— keskmise tugevusega — 193
— nõrgad — 193
— tugevad — 193
Happejäägid — 140—142
Happekindlad materjalid — 361
Happelised hüdroksüüdid — 149
Happelised oksüüdid — 122, 149
Happesus, aktiivne — 193
— tiitritav (üldine) — 193
Happetekitaja — 134
Happe vesinik — 134, 135, 189, 192
Hapud soolad — 138
Haruldased elemendid — 18
— metallid — 385
— muldelemendid — 237
Heelion — 245
Heelium — 75, 76, 245, 246
Heksakloorplaatina(IV)hape — 495
Hematiit — 399, 466
Henry-Daltoni seadus — 102
Hessi seadus — 352
Hetiit — 400, 466
Homöopolaarne side — 118, 119
Hõbe — 436, 437
Hõbebromiid — 220
Hõbeda halogeniidid — 436
Hõbehüdroksüüd — 437
Hõbejodiid — 221
Hõbekloriid — 215
Hõbeläik — 258, 400, 436
Hõbenitraat — 291, 436
Hõbeoksüüd — 437
Hüdraadid — 97
Hüdratisatsiooniteooria, Mendelejevi — 97, 203
Hüdratiseeritud ioonid — 180, 181
Hüdratiseerumine — 180, 181, 204
Hüdrauliline moodul — 363
Hüdriidid — 237
Hüdroboratsiit — 367
Hüdrofiilsed kolloidid — 376—378
Hüdrofoobsed kolloidid — 376, 377
Hüdrogeniseerimine, rasvade — 69
Hüdroksoonium — 190
Hüdroksüsoolad — 139, 140
Hüdroksüüdid — 130, 131, 149, 195—197
— aluselised — 149
— amfoteersed — 132, 149
— happelised — 149
Hüdroksüül — 131
Hüdrolüüs — 340—342
Hüdrometallurgia — 403
Hüdrosoolad — 138
Hüdrosoolid — 372
Hügroskoopne vesi — 77, 87
Hügroskoopsed ained — 78
Hüpobroomishape — 220
Hüpokloorishape — 212, 216
Hüpokloritid — 144, 216
Hüpolämmastikushape — 284
Hüponitritid — 284

Indiferentsed (soola mitte tekitavad) oksüüdid — 121
Indikaatorid — 133, 136, 137, 151

Indium — 420
Inertgaasid — 72, 75, 76, 100, 109, 113, 278
Inglissool — 441
Inhibiitorid — 422
Insektitsiidid — 318
Insektofungitsiidid — 319
Invar — 490
Ioniseerumisprotsess — 179—181
Ioniseerumistüübid — 196
Ionogeenid — 178
Ioonid — 109—111, 177, 178
— hüdratiseeritud — 180, 181
— vabad — 180, 181
Iooni laeng — 110, 111, 178, 196
Iooniline kristallvõre — 180, 204
Ioonkorrutis, vee — 202
Ioonreaktsioonid ja -võrrandid — 197—201
Ioonside — 119, 120
Iridium — 465, 496
Isobaarid — 250
Isolaatorid — 173
Isotoobid — 249, 250
— radioaktiivsed — 253—255
— raua — 493
Isotoonilised lahused — 160
Isotoopsete indikaatorite meetod — 254, 255

Jahutussegud — 96
Jaspis — 358
Jodiidid — 144, 221
Jood — 220—222
Joodhape — 222
Joodised — 387, 388
Joodvesinik — 221
Joodvesinikhape — 144, 201, 221
Jootevedelik — 445

Kaalium — 428—430
Kaalium-alumiiniummaarjas — 448
Kaaliumbromiid — 220
Kaaliumhüdriid — 429
Kaaliumhüdroksüüd — 85, 132, 341, 429
Kaaliumkarbonaat — 339, 430
Kaaliumkloriid — 214, 428, 429
Kaaliumkloorplatinaat — 495
Kaaliumnitraat — 291, 295, 429
Kaaliumoksüüd — 429
Kaaliumperoksüüd — 429
Kaaliumsalpeeter — 291, 295, 429
Kaaliumsulfaat — 271, 430
Kadmium — 440, 444, 445
Kaevanduslamp — 61
„Kaheksa" reegel — 114, 115
Kainiit — 428
Kaksikkiht, elektriline — 409, 410
Kaksiksoolad — 137, 271
Kalkopüriit — 400
Kalkosiin — 400
Kalomel — 215, 393, 446
Kalor — 21
Kaloriseerimine — 419, 487
Kaltsineeritud sooda — 339
Kaltsium — 440, 442, 443
Kaltsiumfluoriid — 207
Kaltsiumfosfaat — 308, 312, 442
Kaltsiumhüdroksüüd — 85, 131, 132
Kaltsiumkarbiid — 333
Kaltsiumkarbonaat — 326, 339, 442, 443
Kaltsiumkloriid — 214
Kaltsiumnitraat — 295
Kaltsiumoksüüd — 150, 443
Kaltsiumperoksüüd — 150
Kaltsiumsulfaat — 271, 442
Kaltsiumtsüaanamiid — 295, 346
Kambrimenetlus — 265—267
Kangväävel — 258
Kaoliin — 359, 360
Karastamine — 483
Karbamiid — 295, 337
Karbiidid — 333
Karbonaadid — 144, 337—340, 400
Karborisaator — 485
Karborund — 333, 361
Kare vesi — 79, 342
Karnalliit — 428, 429
Kassiteriit — 400, 402, 448
Katalüsaatorid — 56
Katalüütilised reaktsioonid — 56
Katioonid — 178, 183
Katood — 173, 450
Katoodivedelik — 175
Kautšuk — 173, 374
Keedusool — 137, 209, 214
Keha — 5
Keemia — 7, 8, 36
— põhimeetodid — 11
Keemiline aktiivsus — 192, 193
— ekvivalent — 155, 156
— energia — 21
— korrosioon — 408, 409
— massiühik — 37, 507
— ühend — 11, 12, 25
Keemilised nähtused — 6, 36
— reaktsioonid — 12—14
— võrrandid — 52, 148
Keemiliselt puhas aine — 24, 25, 36
Keemilise ühendi tekkesoojus — 13, 223, 224, 350—352
Keemiliste elementide perioodiline süsteem — 233—244
— — perioodilisuse seadus — 229—233
— ühendite koostise püsivuse seadus — 23, 24
Keraamikatööstus — 359—361
Kerargüriit — 400

Kerged metallid — 384, 432
— sulamid — 387
Kergesti sulavad sulamid — 388
Keskkonna happeline reaktsioon — 192, 203
— leelisene reaktsioon — 192, 203
— neutraalne reaktsioon — 203
Keskmise tugevusega happed — 193
Kesksed (normaalsed) soolad — 137
Kiirlõiketeras — 458, 459, 488
Kinaver — 400, 445, 446
Kineetiline energia — 20
Kips — 258, 271, 342, 362, 442
Kirjametall — 388
Kivisool — 209
Kivisöe maa-alune gaasistamine — 350
Kivisöetõrv — 349
Kivisüsi — 326, 347
Klaas — 94, 173, 364—366
Klaasitööstus — 364—366
Kloor — 209—218
Klooraurаadid — 437
Kloorhape — 216
Kloori oksüüdid — 216
Kloorishape — 216
Kloorkuldhape — 437
Kloorlubi — 216, 217
Kloorplatinaadid — 495
Kloorvesi — 210, 212
Kloorvesinik — 210—213
Kloorvesinikhape — 144, 213
Kloriidid — 144, 214, 215, 400
Kloroform — 334
Koagulatsioon — 378, 379
Kohalikud voolud — 413
Koks — 347, 470
Kolemaniit — 367
Kollane veresool — 345, 494
Kolloid-disperssed süsteemid — 371, 372
Kolloidid — 369—381
— hüdrofiilsed — 376—378
— hüdrofoobsed — 376, 377
Kolloidkeemia — 370
Kolloidlahused — 369—381
Kolmiksoolad — 138
Kompleks-anioonid — 192
Kompleks-ioonid — 192
Kompleks-katioonid — 192
Kompleksmaagid — 400
Komplekssoolad — 192, 345, 346
Kompleksühendid — 346, 494
Kondensatsioonimeetodid — 371
Kondijahu — 314
Konstandid — 25, 507
Konstant, dielektriline — 180
— ebullioskoopiline — 168, 169
— krüoskoopiline — 167, 168
Konstantaan — 387, 494
Kontaktmenetlus — 264, 265
Kontraktsioon — 96
Kontsentratsioon, lahuse — 99, 156, 157
— vesiniku-ioonide — 194
Konverter — 287, 475, 476
Koobalt — 465, 494
Koobaltläik — 400
Koobaltoksüüd — 494
Korrodeerivad tegurid — 407
Korrosioon — 344, 407—409, 413—423
— elektrolüütiline — 409
— galvaaniline — 409
— keemiline — 408, 409
Korund — 400, 448
Kovalentne side — 119
Kriit — 326, 339, 442
Kristallhüdraadid — 95, 96, 339
Kristallid — 93, 94, 204
Kristallide porsumine — 95
Kristallisatsioon — 93
Kristalloidid — 369, 370
Kristallvesi — 95, 103
Kristallvõre energia — 204
Kristallvõre, iooniline — 180, 204
— pindtsentreeritud — 383, 494
— ruumtsentreeritud — 383, 494
Kromaadid — 457
Kromiit — 400
Kromitid — 456
Kroom — 454—458, 488
Kroomhape — 457
Kroomhappe anhüdriid — 456
Kroom(III)hüdroksüüd — 456
Kroomimine — 420, 455
Kroomishape — 456
Kroomkarbiid — 456
Kroomkollane — 457
Kroommaarjas — 456
Kroomoaliteerimine — 420
Kroom(II)oksüüd — 456
Kroom(III)oksüüd — 456
Kroom(VI)oksüüd — 456
Kroomosilitseerimine — 421
Kroomrauamaak — 454, 456
Kroomraudkivi — 400
Kroomroheline — 456
Kroomsegu — 300, 458
Krüohüdraatne segu — 98
Krüoliit — 207, 360, 406, 446
Krüoskoopia — 167, 168
Krüoskoopiline konstant — 167, 168
Krüptoon — 75, 76
Ksenoon — 75, 76
Kuivdestillatsioon — 349
„Kuiv jää" — 336
Kuld — 434, 437
Kuld(I)oksüüd — 437
Kuld(II)oksüüd — 437
Kulon — 106

Kuningvesi — 291, 437
Kunstlik radioaktiivsus — 253—255
Kupriit — 400, 435
Kustutamata lubi — 443
Kustutatud lubi — 85, 132, 133, 216, 443
Kvarts — 357, 358
Kvartsiit — 361
Kvartsklaas — 358
Kõrgahi — 466—468
Kõrgahjugaasid — 468, 472
Kõrgeim valents — 113, 114
Kõrgemolekulaarsed ained — 371
Kõvasulamid — 490—493
Käsnraud — 471
Küllastatud lahused — 89
Küttevääртus — 347
Kütused — 346—350

Laeng, elektroni — 105, 106
— iooni — 110, 111, 178, 196
Lagunemisreaktsioon — 13, 16, 26, 27
Lahused — 89—103, 155—172
— ekvimolaarsed — 156
— isotoonilised — 160
— molaarsed — 156
— normaalsed — 157
— tahked — 386
— tiitritud — 157
— tõelised — 374
Lahuse happeline reaktsioon — 192
— kontsentratsioon — 99, 156, 157
Lahus, füsioloogiline — 163, 164
— küllastatud — 89
— ülekküllastatud — 92, 93
Lahustumise soojuslik efekt — 95, 96
Lahustuvus — 89—91, 147, 200, 201, 204
Lahustuvuskõverad — 91, 92
Lakmoiid — 136
Lakmus — 133, 136
Lantaniidid — 237, 243
Leelised — 132, 133, 151
Leelismetallid — 425, 431, 432
Leelismuldmetallid — 441, 442
Lehisus — 94
Lehisustasapinnad — 94
Lihtaine — 14—16, 35, 36
Lihtsate kordsete suhete seadus — 86, 87
Liitaine — 14—16, 35, 36, 115, 116
Liitium — 425, 431
Limoniit — 400, 466
Litopoon — 444
Lomonossovi seadus — 20, 36
Lubi, kustutamata — 443
— kustutatud — 85, 132, 133, 216, 443
Lubisalpeeter — 295
Lubjakivi — 326, 339, 442, 470
Lubjapiim — 443
Lubjavesi — 13, 443
Lõhkeained — 14, 292
Lõõmutamine — 483
Lämmastik — 72—76, 277—296
— aktiivne — 278
— atomaarne — 278
Lämmastikdioksüüd — 284
Lämmastikhape — 144, 284, 286, 291, 293
Lämmastikhappe anhüdriid — 284, 285
Lämmastikoksüüd — 284
Lämmastikushape — 144, 285, 293
Lämmastikushappe anhüdriid — 284, 285

Maagaasid — 348
Maagi aglomereerimine — 470
Maagid — 399—407, 466, 468, 469
— karbonaatsed — 400
— kloriidsed — 400
— oksüüdsed — 399, 400
— polümetallilised — 400
— sulfiidsed — 400
Maagimenetlus — 479—482
Maakide rikastamine — 401, 402
Maalrikuld — 449
Maarjad — 192, 271, 272
Madalamad valentsid — 113
Magneesia, põletatud — 441
Magneesium — 440, 441
Magneesiumhüdroksüüd — 441
Magneesiumkarbonaat — 340
Magneesiumkloriid — 441
Magneesiumoksüüd — 441
Magneesiumsulfaat — 271, 441
Magnesiit — 340, 400, 441
Magnetiit — 400, 466
Magnetiline separaator — 402
Magnetrauamaak — 400, 466
Malahhiit — 340, 400, 435
Malm — 471, 473, 474
— hall — 473
— valge — 473
Mangaan — 459—462
Mangaandioksüüd — 460, 461
Mangaanhappe anhüdriid — 460
Mangaanoksüüd — 460, 461
Mangaanteras — 460
Manganiin — 460
Marmor — 326, 339, 442
Martensiit — 484
Martäänmenetlus — 479—482
Massiühik, keemiline — 37, 507
Mateeria diskreetsus — 28, 30, 31
— jäävuse seadus — 19, 20
Mehaaniline segu — 11, 12, 25, 72
Melhior — 387

Mendelejevi arv — 222
— hüdratisatsiooniteooria — 97, 203
— tabel — 234, 235
— valem — 347
Mergel — 340, 362
Meson — 251, 252
Messing — 387, 420
Metaalumiiniumhape — 448
Metaaluminaadid — 448
Metaan — 334
Metaarsenitid — 144
Metafosfaadid — 144, 311
Metafosforhape — 144, 311
Metallid — 15, 112, 113, 382—496
— ehedad — 399
— haruldased — 385
— kerged — 384, 432
— mustad — 385
— värvilised — 385
Metallide aatomkaal — 384
— elektrokeemiline rida — 397
— erikaal — 384
— galvaaniline katmine — 420
— kaitsmine korrosiooni eest — 418—423
— passiivsus — 291
— passiveerimine — 408
— rafineerimine — 175
Metallitamine — 419
Metalloidid — 15, 112, 113
Metallurgia — 402—407
Metaränihape — 358
Metüüloranž — 133, 136
Mikrokorrosioon — 409
Mikroväetised — 368
Mineraalväetised — 294, 295
Mineraliseerumine — 292
Mirabüliit — 258, 270, 426
Mitsell — 374, 378
Mitteelektrolüüdid — 161, 174
Mittejuhid (isolaatorid) — 173
Mittepolaarsed molekulid — 119
Mittepöörduvad (pöördumatud) reaktsioonid — 146, 200
Molaarne tekkesoojus — 352
Molaarsed lahused — 156
Molekul — 29, 34—36
Molekulaarsed valemid — 47, 51
— võrrandid — 52, 199
Molekulid, mittepolaarsed — 119
— polaarsed — 119, 179, 180
Molekulide liikumise kiirus — 33, 34
— tüübid — 118—120
Molekuli mass — 39
Molekulkaal — 39, 40, 49, 156
— gaasi — 43
Molübdeen — 454, 458, 489
Molübdeenkarbiid — 458
Molübdeenläik — 400, 458
Molübdeniit — 400, 458
Monohüdraat — 268
Moodul, hüdrauliline — 363
Moolruumala, gaasi — 43, 44
Mulla lupjamine — 443
Muskoviit — 359
Mustad metallid — 383
Must fosfor — 309
Muumia — 421
Muutuv valents — 113, 114
Mõrusool — 258, 441
Mäekristall — 357
Märgitud aatomite meetod — 254, 255
Mügarbakterid — 293

Naatrium — 426—428, 431
Naatriumbikarbonaat — 338
Naatriumbromiid — 220, 427
Naatriumhüdriid — 426
Naatriumhüdroksüüd — 36, 84, 85, 132, 427
Naatriumjodiid — 221, 427
Naatriumkarbonaat — 338, 339, 427, 428
Naatriumkloriid — 155, 180, 181, 214, 426, 427
Naatriumnitraat — 428
Naatriumoksüüd — 427
Naatriumperoksüüd — 427
Naatriumsilikaat — 358
Naatriumsulfaat — 270
Naatriumtetraboraat — 368
Naatriumtiosulfaat — 263
Naatriumvesinikkarbonaat — 338, 339
„Naerugaas" — 284
Nafta — 326, 347
Negatiivne valents — 112
Neoon — 75, 76
Neutraliseerumisreaktsioon — 144, 150, 152, 158, 200
Neutriino — 251, 252
Neutron — 247, 248, 252
Nikeldamine — 175, 494
Nikeliin — 387, 494
Nikkel — 465, 488, 494
Nikkelarseenläik — 400
Nikkeloksüüd — 494
Nikroomid — 388, 494
Nitraadid — 144, 291, 292
Nitraatbakterid — 293
Nitreerimine — 422, 485
Nitreeriv segu — 292
Nitrifikatsioon — 293
Nitriidid — 278, 442
Nitrit — 285
Nitritbakterid — 293
Nitritid — 144, 285
Nitrobakterid — 293
Nitroos — 265, 266
Nitroosobakterid — 293
Nitrotsementiitimine — 486

Noolutamine — 484
Normaalsed lahused — 157
„Nuuskpiiritus" — 280, 281
Nõrgad alused — 194
— elektrolüüdid — 189
— happed — 193
Nähtused, füüsikalised — 7
— keemilised — 6, 36

Oksüdeerijad — 128, 186, 299—302
Oksüdeerumine — 112, 125, 126, 150, 186, 201, 296—299
Oksüdeerumise (keemilise aktiivsuse) read — 129, 130, 394—397
Oksüdeerumise-redutseerumise protsess — 124—129, 296—299
Oksüüdid — 59, 121—124, 149, 399, 400
— aluselised — 122, 149
— amfoteersed — 122, 149, 195
— happelised — 122, 149
— indiferentsed — 121
— soola mitte tekitavad — 121
— soola tekitavad — 121
Oksüüdikiht — 408
Oktaedriline väävel — 259
Oleum — 265
Ongström — 29
Ooker — 421
Ortofosforhape — 311
Ortoklass — 359
Osarõhk — 100
Osarõhkude seadus — 100
Osmium — 465, 496
Osmomeeter — 159, 160
Osmoos — 159, 160, 163
Osmootne rõhk — 159, 160
Osonaator — 63
Osoon — 63, 64

Pallaadium — 465, 496
Parasiitvoolud — 414
Pariisi roheline — 319
Passiivne raud — 291
Passiveerijad — 408
Paukgaas — 84
Peegelmalm — 474
Pehme vesi — 79, 342
Peitkristallilised ained — 327
Peptiseerumine — 379
Perhüdrool — 86
Perioodiline süsteem, keemiliste elementide — 233—244
Perjoodhape — 222
Perkloorhape — 144, 216, 218
Perkloraadid — 144, 216
Permangaanhape — 461
Permangaanhappe anhüdriid — 460, 461
Permanganaadid — 461, 462
Permutiidid — 344
Peroksüüdid — 149, 150
Pesusine — 448
Pesusooda — 339
Petrooleum — 348
Piim — 378, 380
Piiramatu tursumine — 379
Piiratud tursumine — 379
Pikriinhape — 295
Pindtsentreeritud kristallvõre — 383, 494
Pinnaenergia — 330
Plaatina — 465, 495
Plaatinametallid — 495, 496
Plaatinavamm — 495
Plakeerimine — 420
Plastiline väävel — 259
Plejaadid — 249, 255
Pobediit — 491
Polaarsed molekulid — 119, 179, 180
Polümerisatsioon — 263
Polümetallilised maagid — 400
Polüränihapped — 359
Polüsulfiidid — 261
Poolestusperiood — 247
Poolläbilaskvad vaheseinad — 159
Portselan — 173, 359—361
Positiivne valents — 112
Positron — 251, 252
Potas — 339, 430
Potentsiaalne energia — 21
Pretsipitaat — 313
Prismaatiline väävel — 258, 259
Pronks — 387
Prooton — 30, 106, 190, 247, 248, 252
Proov — 436
Protektorid — 423
Pruun rauamaak — 400, 466
Pruunsüsi — 347
Pulp — 402
Punane fosfor — 309
— rauamaak — 399, 406
— veresool — 345, 494
Purpurpunane fosfor — 309
Põlemine — 58—61, 124, 212
Põletatud magneesia — 441
„Põrgukivi" — 291, 436
Päevakivi — 428, 446
Pöörduvad reaktsioonid — 146, 197, 198, 200
Pürargüriit — 400
Pürekslaas — 365
Püriit — 258, 261, 400, 466
Pürofosfaadid — 144, 311
Pürofosforhape — 144, 311
Pürolusiit — 400, 451
Pürometallurgia — 403, 404
Pürosulfaadid — 265
Püroväävelhape — 265

Raadium — 18, 244, 440
Radikaalid — 131, 177, 184, 283
Radioaktiivne lagunemine — 246, 247, 444
Radioaktiivsed elemendid — 244—247, 253—257
— isotoobid — 253—255
Radioaktiivsus — 105, 244—247
— kunstlik — 253—255
Radoon — 75, 76, 246
Raoult'i seadused — 164—167
— valem — 164
Rasked metallid — 384
Raskepagu — 258, 271, 443
Raske vesi — 250, 251
Rasvade hüdrogeniseerimine — 69
Raua allotroopia — 483, 493, 494
— isotoobid — 493
Rauamaagid — 466
Rauamaak, pruun — 400, 466
— punane — 399, 466
Rauapagu — 400, 466
Raua roostetamine — 407
Rauashape — 493
Rauavitriol — 271, 494
Raud — 465—494
— passiivne — 291
Raudbetoon — 364
Raudhape — 493
Raudhappe anhüdriid — 493
Raudhüdroksüüdid — 400, 494
Raudkarbiid — 471
Raudkloriidid — 494
Raudläik — 466
Raudnikkelaku — 494, 495
Raud(II)oksüüd — 400, 466, 494
Raud(III)oksüüd — 400, 466, 494
Raudsulfaadid — 494
Realgaar — 316
Reaktsioonid, eksotermilised — 21
— endotermilised — 21
— fotokeemilised — 210, 211
— keemilised — 12—14
— mittepöörduvad (pöördumatud) — 146, 200
— pöörduvad — 146, 197, 198, 200
Reaktsiooni lähteained — 12, 13, 36
— saadused — 12, 36
— vaheproduktid — 269
Redutseerijad — 128, 129, 186, 302—304
Redutseerumine — 112, 124—129, 186, 201, 296—299
Redutseerumisreaktsioon — 68
Reenium — 459
Rikastatud superfosfaat — 313
Romaantsement — 362, 364
Roodium — 465, 496
Roostevaba teras — 422, 455
Rubiidium — 425, 431
Rubiin — 448
Rubiinpunane fosfor — 309
Ruteenium — 465, 496
Ruumalaliste suhete seadus — 40
Ruumtsentreeritud kristallvõre — 383, 494
Rõhk, osmootne — 159, 160
Räbu — 472
Räbustajad — 470
Räni — 357—359, 452, 489
Ränidioksüüd — 357, 358
Ränihape — 136, 144
Ränihappe anhüdriid — 136, 357
Ränipeegelmalm — 474
Ränitetrafluoriid — 208, 358, 366
Ränivesinikud — 357

Sadestumisreaktsioon — 198
Safiir — 448
Salmiaak — 279, 295
Salpeeter, tšiili — 291, 295, 426
Salpeetrid — 291
Sarvhõbe — 400, 436
Seadus, Avogadro — 41, 43
— energia jäävuse ja muundumise — 20—22
— Faraday — 184, 185
— Henry-Daltoni — 102
— Hessi — 352
— keemiliste ühendite koostise püsivuse — 23, 24
— keemiliste elementide perioodilisuse — 229—233
— Lomonossovi — 20, 36
— lihtsate kordsete suhete — 86, 87
— mateeria jäävuse — 19, 20
— osarõhkude — 100
— ruumalaliste suhete — 40
— van't Hoffi — 161, 162
Seadused, Raoult'i — 164—167
— termokeemia — 350—354
Seatina — 246, 249, 449, 450
Seatinaaku — 450—452
Seatinaatsetaat — 450
Seatinadioksüüd — 449
Seatinahapped — 449
Seatinaläik — 258, 400, 449
Seatinamaak, valge — 449
Seatinamennik — 421, 449
Seatinanitraat — 450
Seatinaoksüüd — 449
Seatinasilu — 360, 449
Seatinavalge — 340, 450
Segagaas — 348, 349
Seleen — 272—274
Separaator, magnetiline — 402
Settesool — 209
Sfaleriit — 400
Sfärosideriit — 466

Side, aatomne — 118
— elektrovalentne — 119
— homöopolaarne — 118, 119
— kovalentne — 119
Sideained — 362
Sideriit — 400, 466
Silaanid — 357
Silikaadid — 144, 359
Silikaattsement — 362, 363
Silikageel — 333, 358
Silitseerimine — 419, 487
Silmakivi, sinine — 271
Sinihape — 144, 345
Smirgel — 448
Sooda — 339, 428
— kaltsineeritud — 339
Sool, bertolee — 55, 56, 217, 218
— glaubri — 92, 93, 258, 270, 426
Soolad — 135, 137—146, 204
— aluselised — 139
— hapud — 138
— kesksed (normaalsed) — 137
Soola mitte tekitavad (indiferentsed) oksüüdid — 121
— tekitavad oksüüdid — 121
Soolhape — 144, 213, 214
— suitsev — 214
Soolid — 372
Spinell — 448
Stabilisaatorid — 375, 377
Staliniit — 490
Stannaadid — 449
Stanniol — 448
Stannitid — 449
Stelliidid — 490, 491
Stibniit — 400
Strontsium — 440
Struktuurvalemid — 117
Sublimaat — 215, 393, 446
Sublimeerumine — 33, 220
Suhkur — 174
Suitsev soolhape — 214
— väävelhape — 265
Suitsutopaas — 357
Sulam, ala-eutektiline — 391
— eutektiline — 391
— Woodi — 388
— üle-eutektiline — 391
Sulamid — 385—394
— binaarsed — 385
— kerged — 387
— kergesti sulavad — 388
— tertsiaarsed — 385
Sulamisdiagrammid — 389—393
Sulamiskõverad — 389—393
Sulapagu — 207, 360, 442
Sulfaadid — 144, 270, 271
Sulfiidid — 144, 261, 396, 400
Sulfiteerimine — 263
Sulfitid — 144, 262, 263
Superfosfaat — 312, 313
— rikastatud — 313
Suspensioonid — 373
Söögisooda — 339, 428
Sülviin — 428, 429
Sülviniit — 428, 429
Sünerees — 380
Süntees — 17
Süsi — 16, 327
Süsihape — 121, 144, 337
Süsihappe anhüdriid — 335
Süsihappegaas — 73, 74, 326, 335
Süsinik — 326—346, 452
Süsinikdioksüüd — 335—337
Süsinikoksüüd — 334
Süsiniku allotroopia — 326, 327
Süsivesinikud — 334, 347, 348
Süttimistemperatuur — 60

Šamott — 361, 362
Šerardiseerimine — 419

Žavelli vesi — 216

Taimede toiteelemendid — 18, 292—295, 312—315, 430, 443
Tahked lahused — 386
Talk — 441
Tantaal — 453
Tantaalkarbiid — 454
Tarretumine — 377, 380
Teemant — 16, 326, 327
Tehneetsium — 459
Tehnoloogiline (puhastatud) gaas — 350
Tekkesoojus, molaarne — 352
Telluur — 273, 274
Tenardiit — 426
Teras — 475—490
— roostevaba — 422, 455
Terase termiline töötlemine — 483, 484
Termiit — 404
Termiline analüüs — 388—393
Termofosfaadid — 314
Termokeemia — 350
— seadused — 350—354
Termokeemilised võrrandid — 61, 62
Termokroomimine — 419
Tertsiaarsed sulamid — 385
Tetrakloorsüsinik — 334
Tiiter — 157
Tiitrimine — 158
Tiitritav (üldine) happesus — 193
Tiitritud lahused — 157
Tina — 402, 417, 418, 448, 449
— hall — 448
— valge — 448
Tinadioksüüd — 449
Tinadisulfiid — 449
Tinahape — 449

Tina(II)hüdroksüüd — 449
Tinakivi — 400, 402, 448
Tinaoksüüd — 449
Tinatetrakloriid — 449
Tinutamine — 419, 435, 448, 449
Titaan — 452, 453
Titaandioksüüd — 453
Titaanhüdroksüüd — 453
Titaankarbiid — 453
Titaanvalge — 421, 453
Titaniit — 491
„Tombak" — 387
Toomasjahu — 314, 479
Toomasmenetlus — 477—479
Toorium — 452
Torkret — 421
Torkreteerimine — 421
Tornimenetlus — 267
Transuraanid — 255
Triitium — 251, 254
Triplekslaas — 365
Trükimetall — 388
Trükitina — 388
Tseesium — 425, 431
Tsement — 362—364
Tsemendiklinker — 363
Tsementiit — 471, 484
Tserussiit — 400, 449
Tsingipagu — 400
Tsingivitriol — 271, 445
Tsink — 417, 418, 440, 444, 445
Tsinkhüdroksüüd — 445
Tsinkiit — 400
Tsinkkloriid — 215, 445
Tsinkläik — 258, 400, 445
Tsinkoksüüd — 445
Tsinkvalge — 421, 445
Tsirkoonium — 452
Tsirkooniumdioksüüd — 361
Tsüaan — 345
Tsüaaniühendid — 345, 346
Tsüaanvesinikhape — 144, 345
Tsüaneerimine — 422, 486
Tsüaniidid — 144, 345
Tšiili salpeeter — 221, 295, 426
Tugevad alused — 194
— elektrolüüdid — 189
— happed — 193
Tulekindlad materjalid — 361, 362
Tulekivi — 358
Turjiit — 466
Turnbulli sinine — 464
Tursumine — 379
— piiramatu — 379
— piiratud — 379
Turvas — 326, 347
Tuumareaktsioonid — 252—257
Tõelised lahused — 374
Tärklis — 371, 374
Tyndall'i efekt — 373, 374
Ultramariin — 448
Universaalne gaasikonstant — 45
Uraan — 244, 246, 247, 454
Uushõbe — 387
Uvioolklaas — 366

Vabad elektronid — 398, 399
— ioonid — 180, 181
Valem, Mendelejevi — 347
— Raoult'i — 164
— van't Hoffi — 161
Valemid, molekulaarsed — 47, 51
Valents — 104—120
— kõrgeim — 113, 114
— muutuv — 113, 114
— negatiivne — 112
— positiivne — 112
Valentselektronid — 112, 113
Valentsid, madalamad — 113
Valge arseenik — 317, 319
— fosfor — 309
— malm — 473
— plekk — 417, 449
— seatinamaak — 449
— tina — 448
Valgustusgaas — 349, 350
Vanaadium — 453, 489
Vanaadiumhappe anhüdriid — 453
Vanaadiumkarbiid — 453
Vanarauamenetlus — 481
Van't Hoffi seadus — 161, 162
— — valem — 161
Vasevitriol — 271, 436
Vask — 243, 435, 436
Vask(II)hüdroksüüd — 435
Vask(II)karbonaat, aluseline — 340, 435, 436
Vask(II)kloriid — 436
Vaskläik — 258, 400, 435
Vask(II)nitraat — 436
Vask(I)oksüüd — 435
Vask(II)oksüüd — 435
Vaskrähk — 400, 435
Vasksulfaat — 436
Vedel õhk — 74, 75
Vee assotsiatsioon — 83, 84
— dissotsiatsioon — 201—203
— filtreerimine — 80
— ioonkorrutis — 202
— karedus — 271, 342—345
— — jääv — 343
— — mööduv (vesinikkarbonaatne) — 343
— — üldine — 343
Veepehmendajad — 344
Vee puhastamine — 176
Veresool, kollane — 345, 494
— punane — 345, 494
Vesi — 77—89
— destilleeritud — 81, 82

Vesi, hügroskoopne — 77, 87
— žavelli — 216
Vesigaas — 348
Vesiklaas — 358
Vesinik — 64—69, 71, 242, 243
— atomaarne — 68
— happe — 134, 135, 189, 192
Vesinikarsenaadid — 144
Vesinikarsenitid — 144
Vesinikeksponent (pH) — 194, 203
Vesinikfosfaadid — 144, 311, 312
Vesinikkarbonaadid — 144, 338, 339
Vesinikperoksüüd — 86
Vesiniksoolad — 138
Vesiniksulfaadid — 144, 270
Vesiniksulfiidid — 144
Vesiniksulfitid — 144, 262, 263
Vesiniku-ioonide kontsentratsioon — — 194
Vilgukivi — 428, 446
Vingugaas — 334
Vismut — 320, 321
Vismuthape — 321
Vismuthappe anhüdriid — 320, 321
Vismutiin — 320
Vismutvesinik — 320
Viteriit — 340, 400, 443
Vitriolõli — 267, 268
Vokar — 491
Volfram — 454, 458, 459, 488
Volframkarbiid — 459
Volomiit — 491
Vulkaniseerimine — 260
Võrrand, gaasi oleku — 44, 45
Võrrandid, keemilised — 52, 148
— molekulaarsed — 52, 199
— termokeemilised — 61, 62
Värvilised metallid — 385
Väärismetallid — 385
Väävel — 258—276
— oktaeedriline — 259
— plastiline — 259
— prismaatiline — 258, 259
Vääveldioksüüd — 258, 260
Väävelhape — 144, 264—270
— suitsev — 265
Väävelhappe anhüdriid — 263
Väävelsüsinik — 333, 334
Väävelvesinik — 26, 260, 261
Väävelvesinikhape — 144, 261
Väävelvesinikvesi — 261
Väävelõis — 258
Väävli allotroopia — 258, 259
Väävlishape — 144, 261, 262
Väävlishappe anhüdriid — 261, 262

Woodi sulam — 388

Õhk — 72—76
— vedel — 74, 75
Õlivärvid — 421

Äädikhape — 349

Ühinemisreaktsioon — 12, 17
Üle-eutektiline sulam — 391
Üleküllastatud lahus — 92, 93
Ümberkristalliseerimine — 91, 92

SISUKORD

Autorilt 3

I peatükk. **Keemia põhimõisted ja -seadused** 5

§ 1. Keemia aine — 5. § 2. Keemia ja keemiatööstus — 7. § 3. Vene teadlaste osa keemia arengus — 8. § 4. Keemia põhimeetodid — 11. § 5. Mehaaniline segu ja keemiline ühend — 11. § 6. Lagunemisreaktsioon — 13. § 7. Asendusreaktsioon — 13. § 8. Keemiliste reaktsioonide tekkimise tingimused — 14. § 9. Liht- ja liitained — 14. § 10. Elemendi mõiste — 15. § 11. Sünteesi- ja analüüsimeetod. Elementide levik — 16. § 12. Mateeria jäävuse seadus — 19. § 13. Energia jäävuse ja muundumise seadus — 20. § 14. Keemiliste ühendite koostise püsivuse seadus — 23. § 15. Keemiliselt puhta aine mõiste — 24.

Laboratoorsed tööd 25

1. töö. Mehaaniline segu ja keemiline ühend 25
2. töö. Lagunemisreaktsioon 26
3. töö. Asendusreaktsioon 27

II peatükk. **Atomistlik-molekulaarne teooria** 28

§ 1. Mateeria diskreetsus ja pidevus — 28. § 2. Molekulaar-kineetiline teooria — 31. § 3. Molekulid ja aatomid — 34. § 4. Keemilised nähtused atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt — 36. § 5. Aatomi mass ja gramm-aatom — 37. § 6. Molekuli mass ja gramm-molekul — 39. § 7. Ruumalaliste suhete seadus — 40. § 8. Avogadro seadus — 41. § 9. Gaasi moolruumala — 43. § 10. Gaasi oleku võrrand — 44.

III peatükk. **Keemilised valemid, võrrandid ja arvutused** 47

§ 1. Elementide keemilised märgid — 47. § 2. Keemiline (molekulaarne) valem — 47. § 3. Arvutused keemiliste valemite järgi — 49. § 4. Aine keemilise valemi tuletamine tema kaalulise koostise järgi — 50. § 5. Reaktsioonide keemilised võrrandid — 52. § 6. Arvutused keemiliste võrrandite järgi — 53.

IV peatükk. **Hapnik ja vesinik** 55

Hapnik 55
§ 1. Hapniku levik — 55. § 2. Hapniku saamine — 55. § 3. Hapniku omadused — 57. § 4. Hapniku tähtsus — 58. § 5. Põlemine ja oksüdeerumine — 58. § 6. Leek — 59. § 7. Süttimistemperatuur — 60. § 8. Reaktsioonide termokeemilised võrrandid — 61. § 9. Osoon — 63.
Vesinik 64
§ 10. Vesiniku leidumine — 64. § 11. Vesiniku saamine — 65.

§ 12. Vesiniku füüsikalised omadused — 67. § 13. Vesiniku keemilised omadused — 67. § 14. Vesiniku kasutamine — 68.

Laboratoorsed tööd 69

4. töö. Hapniku saamine ja katsed temaga 69
5. töö. Vesiniku saamine ja katsed temaga 71

V peatükk. **Õhk** 72

§ 1. Õhk gaaside seguna — 72. § 2. Õhu füüsikalised omadused ja tähtsus — 73. § 3. Õhu tööstuslik kasutamine — 74. § 4. Inertgaaside rühm — 75.

VI peatükk. **Vesi** 77

§ 1. Vee leidumine looduses — 77. § 2. Hügroskoopne vesi — 77. § 3. Vee tähtsus — 78. § 4. Vee liigid looduses — 78. § 5. Joogivesi — 79. § 6. Vee puhastamine — 80. § 7. Vee füüsikalised omadused — 82. § 8. Vee keemiline koostis — 82. § 9. Paukgaas — 84. § 10. Vee lagundamine metallide ja metalloididega — 84. § 11. Vesinikperoksüüd — 86. § 12. Lihtsate kordsete suhete seadus — 86.

Laboratoorsed tööd 87

6. töö. Hügroskoopse vee avastamine 87
7. töö. Metallilise kaltsiumi toime veesse 87
8. töö. Kuivaine määramine joogivees 88

VII peatükk. **Lahused (1. osa)** 89

§ 1. Lahuste tähtsus — 89. § 2. Vesi lahustina — 89. § 3. Temperatuuri mõju tahkete ainete lahustuvusele — 90. § 4. Kristallisatsioon — 93. § 5. Nähtused, mis esinevad ainete lahustumisel vees — 95. § 6. Mõningaid lahuste omadusi — 97. § 7. Lahuste kontsentratsiooni tehniline väljendamine — 99. § 8. Gaaside segud — 99. § 9. Osarõhkude (partsiaalrõhkude) seadus — 100. § 10. Gaaside lahustuvus — 101.

Laboratoorsed tööd 102

9. töö. Salpeetri puhastamine ümberkristalliseerimise teel . . . 102
10. töö. Kristallvee avastamine vasksulfaadis 103
11. töö. Vees lahustunud õhu eraldamine 103

VIII peatükk. **Valents** 104

§ 1. Valentsi mõiste — 104 § 2. Aatomi ehituse tuumateooria — 105. § 3. Ioonide tekkimine — 109. § 4. Elementide valents aatomi ehituse teooria seisukohast — 111. § 5. Muutuv valents — 113. § 6. „Kaheksa" reegel — 114. § 7. Liitainete moodustumine elementidest — 115. § 8. Struktuurvalemid — 117. § 9. Lihtsamate molekulide tüübid — 117.

IX peatükk. **Anorgaaniliste ühendite tähtsamad klassid** 121

§ 1. Oksüüdide klass — 121. § 2. Oksüdeerumine-redutseerumine elektronprotsessina — 124. § 3. Metallide ja metalloidide oksüdeerumise read — 129. § 4. Aluste klass — 130. § 5. Hapete klass — 133. § 6. Indikaatorid — 136. § 7. Soolade klass — 137. § 8. Soolade nimetused — 139. § 9. Happejäägid — 140. § 10. Soolade valemite koostamine — 142. § 11. Soolade tekkimise tähtsamad viisid — 143. § 12. Reaktsioonide pöörduvus — 146. § 13. Keemiliste võrrandite koostamine — 148. § 14. Hapnikuühendite klasside vaheline seos — 149. § 15. Peroksüüdid — 149.

Laboratoorsed tööd 151

12. töö. Hapete ja aluste toime indikaatoritesse 151
13. töö. Lubja kustutamine 152
14. töö. Neutraliseerimisreaktsioon 152
15. töö. Alumiiniumhüdroksüüdi amfoteersus 152
16. töö. Reaktsioonide pöörduvus 153
17. töö. Mõnede lahustumatute aluste ja soolade saamine 154

X peatükk. **Lahused (2. osa)** 155

§ 1. Keemiline ekvivalent — 155. § 2. Lahuste laboratoorsed erikontsentratsioonid — 156. § 3. Tiiter. Tiitritud lahused — 157. § 4. Tiitrimine — 158. § 5. Osmoos. Osmootne rõhk — 158. § 6. Van't Hoffi seadus — 161. § 7. Difusiooni ja osmoosi tähtsus — 163. § 8. Raoult'i seadused — 164. § 9. Krüoskoopia — 167. § 10. Ebullioskoopia — 168. § 11. Kõrvalekaldumised van't Hoffi ja Raoult'i seadustest — 170.

Laboratoorsed tööd 171

18. töö. Happe kontsentratsiooni määramine leelisega tiitrimise teel 171

XI peatükk. **Üldteadmisi elektrokeemiast** 173

§ 1. Elektrijuhtivus — 173. § 2. Elektrolüüdid ja mitteelektrolüüdid — 174. § 3. Elektrolüüsi primaarsed ja sekundaarsed nähtused — 174. § 4. Elektrolüüsi praktiline kasutamine — 175. § 5. Elektrolüütiline dissotsiatsioon — 176. § 6. Ioniseerumisprotsess — 179. § 7. Elektrijuhtivuse ja elektrolüüsi olemus — 182. § 8. Faraday seadus — 184. § 9. Elektrivoolu oksüdeeriv-redutseeriv toime — 186. § 10. Ioonide nimetused ja tähistamine — 186. § 11. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste — 187. § 12. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon — 189. § 13. Hapete ja aluste tugevus (keemiline aktiivsus) — 192. § 14. Amfoteersus elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt — 194. § 15. Hüdroksüüdid ja nende dissotsiatsioon — 195. § 16. Ioonreaktsioonid ja -võrrandid — 197. § 17. Vee dissotsiatsioon ja keskkonna reaktsioon — 201. § 18. Soolade lahustuvus — 204.

Laboratoorsed tööd 205

19. töö. Elektrijuhtivuse proovimine 205
20. töö. Vee dissotsieeriv toime 205
21. töö. Ioonreaktsioonid 206

XII peatükk. **Halogeenid** 207

§ 1. Halogeenide mõiste — 207. § 2. Fluor ja tema ühendid — 207. § 3. Kloor — 209. § 4. Kloorvesinik ja soolhape — 212. § 5. Kloori hapnikuühendid — 215. § 6. Broom ja tema ühendid — 218. § 7. Jood ja tema ühendid — 220. § 8. Halogeenide rühma üldine ülevaade — 222.

Laboratoorsed tööd 225

22. töö. Kloori oksüdeerivad omadused 225
23. töö. Kloorvesiniku saamine 226
24. töö. Katsed broomiga ja joodiga 227

XIII peatükk. **D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem** 228

§ 1. Keemiliste elementide klassifitseerimise vajadusest — 228.

§ 2. Keemiliste elementide perioodilisuse seadus — 229. § 3. Mendelejevi keemiliste elementide perioodiline süsteem — 233. § 4. Perioodilise süsteemi tähtsus — 239. § 5. Perioodilise süsteemi edasine areng — 242. § 6. Radioaktiivsuse nähtused — 244. § 7. Radioaktiivne lagunemine — 246. § 8. Aatomi tuum — 247. § 9. Isotoobid ja isobaarid — 248. § 10. Raske vesi — 250. § 11. Elementaarosakesed — 251. § 12. Tuumareaktsioonid — 252. § 13. Kunstlik radioaktiivsus — 253. § 14. Tuumade jagunemine — 255.

XIV peatükk. **Väävel ja tema ühendid** 258

§ 1. Väävli levik looduses — 258. § 2. Väävli saamine — 258. § 3. Väävli allotroopia — 258. § 4. Väävli füüsikalised ja keemilised omadused — 259. § 5. Väävli kasutamine — 260. § 6. Väävelvesinik ja sulfiidid — 260. § 7. Väävlishappe anhüdriid ja väävlishape — 261. § 8. Väävelhappe anhüdriid — 263. § 9. Väävelhappe saamine — 264. § 10. Väävelhappe sordid — 267. § 11. Väävelhappe omadused — 268. § 12. Väävelhappe soolad — 270. § 13. Väävelhappe tähtsus — 272. § 14. Hapniku alarühm — 272.

Laboratoorsed tööd 275

25. töö. Väävelvesiniku saamine ja katsed temaga 275
26. töö. Väävelhappe omadused 275

XV peatükk. **Lämmastik ja tema ühendid** 277

§ 1. Lämmastiku alarühm — 277. § 2. Lämmastik looduses — 277. § 3. Lämmastiku saamine — 277. § 4. Lämmastiku füüsikalised ja keemilised omadused — 277. § 5. Ammoniaak — 279. § 6. Ammoniaagi omadused — 280. § 7. Ammoniaagi tööstuslik tootmine — 281. § 8. Ammooniumiühendid — 282. § 9. Ammoniaagi ja ammooniumiühendite kasutamine — 283. § 10. Lämmastiku hapnikuühendid — 284. § 11. Lämmastikushappe anhüdriid ja lämmastikushape — 285. § 12. Lämmastikhappe anhüdriid — 285. § 13. Lämmastikhape — 286. § 14. Lämmastikhappe omadused — 288. § 15. Tähtsamad nitraadid — 291. § 16. Lämmastik põllumajanduses — 292. § 17. Mineraalväetised — 294. § 18. Lämmastikutööstuse tähtsus — 295. § 19. Oksüdeerumis-redutseerumisreaktsioonide võrrandite koostamine — 296. § 20. Tähtsamad oksüdeerijad — 299. § 21. Tähtsamad redutseerijad — 302.

Laboratoorsed tööd 304

27. töö. Ammoniaagi saamine ja katsed sellega 304
28. töö. Lämmastikhappe saamine 306
29. töö. Reaktsioon nitraat-iooni kvalitatiivseks tõestamiseks . . 307

XVI peatükk. **Fosfor ja lämmastiku alarühma teised keemilised elemendid** 308

Fosfor ja tema ühendid 308
§ 1. Fosfori leidumine looduses — 308. § 2. Fosfori saamine ja omadused — 308. § 3. Fosfiin ja fosfoonium — 310. § 4. Fosfori ühendid hapnikuga — 310. § 5. Fosfor põllumajanduses — 312.
Arseen ja tema ühendid 316
§ 6. Arseeni leidumine — 316. § 7. Arseeni saamine ja omadused — 316. § 8. Arsiin — 317. § 9. Arseeni hapnikuühendid — 317. § 10. Arseeniühendite kasutamine — 318.
Antimon ja vismut 320
§ 11. Antimon ja tema ühendid — 320. § 12. Vismut ja tema ühendid — 320. § 13. Lämmastiku alarühm — 321.

Laboratoorsed tööd 323

30. töö. Fosfaatide kvalitatiivne tõestamine 323
31. töö. Väävelhappe toime fosforiidisse 323
32. töö. Arseeni avastamine tema ühendites 324

XVII peatükk. **Süsinik. Kütuse mõiste** 326

Süsinik ja tema ühendid 326
§ 1. Süsiniku leidumine — 326. § 2. Süsiniku allotroopia — 326. § 3. Allotroopia — 327. § 4. Adsorptsioon — 328. § 5. Süsiniku keemilised omadused — 333. § 6. Süsinikoksüüd — 334. § 7. Süsinikdioksüüd — 335. § 8. Süsihape ja tema soolad (karbonaadid) — 337. § 9. Soolade hüdrolüüs — 340. § 10. Vee karedus — 342. § 11. Tsüaaniühendid — 345.
Kütuse mõiste. Termokeemia seadused 346
§ 12. Kütuse kütteväärtus — 346. § 13. Kütuse liigid — 347. § 14. Termokeemia seadused — 350.

Laboratoorsed tööd 355

33. töö. Hapete toime karbonaatidesse 355
34. töö. Süsinikdioksüüdi saamine ja katsed temaga 355
35. töö. Vee mööduva (vesinikkarbonaatse) kareduse määramine . . 356

XVIII peatükk. **Räni ja tema ühendid. Boor** 357

§ 1. Räni leidumine ja omadused — 357. § 2. Ränidioksüüd ja ränihapped — 357. § 3. Silikaadid — 359. § 4. Keraamikatööstus — 359. § 5. Tulekindlad materjalid — 361. § 6. Tsementitööstus — 362. § 7. Klaasitööstus — 364. § 8. Räni ühendid fluoriga — 366. § 9. Ülevaade süsiniku alarühma keemilistest elementidest — 366. § 10. Boor ja tema ühendid — 367.

XIX peatükk. **Kolloidid** 369

§ 1. Kolloidide üldmõiste — 369. § 2. Kolloid-dispersete süsteemide saamine — 371. § 3. Disperssed süsteemid — 372. § 4. Adsorptsioon — 375. § 5. Hüdrofoobsed ja hüdrofiilsed kolloidid — 376. § 6. Hüdrofoobsete kolloidide soolid — 376. § 7. Hüdrofiilsete kolloidide soolid — 377. § 8. Koagulatsioon (kalgendus) — 378. § 9. Tursumine. Peptiseerumine. Tarretumine — 379. § 10. Sünerees — 380.

Laboratoorsed tööd 380

36. töö. Raud(III)hüdroksüüdi sool 380

XX peatükk. **Metallid. Üldomadused** 382

§ 1. Metallide füüsikalised omadused — 382. § 2. Sulamid — 385. § 3. Tähtsamad sulamid — 387. § 4. Sulamite termilise analüüsi mõiste — 388. § 5. Metallide ja nende sulamite tähtsus — 393. § 6. Metallide keemilised omadused — 394. § 7. Metallilise oleku olemus — 396. § 8. Metallide leidumine looduses — 399. § 9. Maakide rikastamine. Floteerimine — 401. § 10. Metallide saamine maakidest. Metallurgia — 402. § 11. Metallide korrosioon — 407. § 12. Korrosiooni liigid — 408. § 13. Galvaani elemendi teooria — 409. § 14. Metallide korrosiooni elektrokeemiline teooria — 413. § 15. Tsingitud ja tinutatud raua korrosioon — 417. § 16. Metallide kaitsmine korrosiooni eest — 418. § 17. Metallide pinnakatted — 418. § 18. Korrosioonikindlad sulamid — 422. § 19. Võitlus korrosiooni vastu keskkonnatingimuste muutmise teel — 422. § 20. Elektrokeemilised menetlused metallide kaitsmiseks — 423.

Laboratoorsed tööd 423

37. töö. Floteerimine 423
38. töö. Seatina(II)oksüüdi redutseerimine söega 423

XXI peatükk. **Perioodilise süsteemi esimese rühma metallid** 425

§ 1. Perioodilise süsteemi esimese rühma keemilised elemendid — 425. § 2. Naatrium ja tema ühendid — 426. § 3. Kaalium ja tema ühendid — 428. § 4. Kaaliumväetised (kaaliväetised) — 430. § 5. Ülevaade leelismetallide rühmast — 431. § 6. Vase alarühma keemilised elemendid — 433. § 7. Vask — 435. § 8. Hõbe — 436. § 9. Kuld — 437.

Laboratoorsed tööd 437

39. töö. Naatriumhüdroksüüdi saamine 437
40. töö. Kaaliumi ja naatriumi tõestamine 438

XXII peatükk. **Perioodilise süsteemi II—VII rühma metallid** 440

II rühma metallid 440
§ 1. Perioodilise süsteemi II rühma metallide üldine iseloomustus — 440. § 2. Berülliumi alarühm — 440. § 3. Berüllium ja magneesium — 441. § 4. Leelismuldmetallid — 441. § 5. Kaltsium ja tema ühendid — 442. § 6. Baarium ja tema ühendid. Raadium — 443. § 7. Tsingi alarühm — 444. § 8. Tsink — 445. § 9. Kadmium ja elavhõbe — 445.
III—VII rühma metallid 446
§ 10. Alumiinium ja tema ühendid — 446. § 11. Tina ja seatina — 448. § 12. Seatinaaku töötamise elektrokeemilised alused — 450. § 13. Titaan — 452. § 14. Vanaadium. Tantaal — 453. § 15. VI rühma metallid — 454. § 16. Kroom — 454. § 17. Molübdeen ja volfram — 458. § 18. Mangaani alarühm — 459. § 19. Mangaan — 459.

Laboratoorsed tööd 462

41. töö. Kvalitatiivsed reaktsioonid mõnede metallide tõestamiseks 462

XXIII peatükk. **Perioodilise süsteemi VIII rühma metallid** 465

§ 1. Rauamaagid — 465. § 2. Kõrgahi — 466. § 3. Kõrgahju tooraained — 468. § 4. Kõrgahjuprotsessi keemilised alused — 470. § 5. Malm — 473. § 6. Terase saamine malmist — 475. § 7. Bessemermenetlus — 475. § 8. Toomasmenetlus — 477. § 9. Martäänmenetlus — 479. § 10. Terase tootmine elektriahjudes — 482. § 11. Terase termiline töötlemine — 483. § 12. Terase termokeemiline töötlemine — 484. § 13. Tavaline süsinikteras — 487. § 14. Legeeritud terased ja eriterased — 488. § 15. Kõvasulamid — 490. § 16. Raud ja tema ühendid — 493. § 17. Nikkel ja koobalt — 494. § 18. Plaatinametallid — 495.

Lisad 497

Aineregister 508

Кульман, А. Г.
ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
На эстонском языке
Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярну маантеэ 10

*

Toimetaja R. Toming
Tehniline toimetaja A. Sepp
Korrektorid H. Allik ja V. Antje

Ladumisele antud 1. VIII 1956. Trükkimisele antud 15. IX 1956. Paber 60×92, 1/16. Trükipoognaid 33. Arvutuspoognaid 36,93. Trükiarv 4000. Tell. nr. 1389. Trükikoda «Punane Täht», Tallinn, Pikk tän. 54/58.

Hind rbl. 12.10

2—4

A-21303

Rbl. 12.'0

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00285052 9