H. KARIK, V. RATASSEPP

KEEMIA



IX—X KL.

H. KARIK
V. RATASSEPP

KEEMIA

IX – X KLASSILE

KIRJASTUS «VALGUS» • TALLINN 1969

54
K 17

Kunstiliselt kujundanud A. Säde

Kinnitatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
74510

ARHIIVKOGU

6—6

I. ARVUTUSI GAASILISTE AINETEGA.

§ 1. GAASIDE GRAMM-MOLEKULI RUUMALA (MOOLIRUUMALA).

- *Tahkete ainete ja vedelike ühe mooli ruumala*
- *Gaaside tihedus*
- *Gaaside ühe mooli ruumala arvutamine*

Nagu füüsikas õpitud, leitakse ruumala järgmisest seosest:

$$\text{Tihedus} = \frac{\text{Mass}}{\text{Ruumala}} \text{ ehk } \boxed{d = \frac{M}{V}}$$

Gaaside tiheduse all mõistetakse gaasi ühe liitri massi grammides. Hapniku tihedus näiteks on 1,43, mis tähendab, et 1 l hapniku mass normaaltingimustel on 1,43 g.

Ruumala, mille võtab enda alla üks mool mingit tahket või vedelat ainet, on erinev.

Selgitame järgnevalt, kui suure ruumala võtab enda alla üks mool mingit gaasi.

Ülesanne. On teada, et üks liiter lämmastikku kaalub 1,25 g. Leida, kui suure ruumala (normaaltingimustel) võtab enda alla üks mool lämmastikku.

Lahendus.

1. Leiame lämmastiku molekulmassi:

$$M_{N_2} = 2 \cdot 14 = 28$$

Ühe mooli lämmastiku mass on seega 28 g.

2. Leiame, kui suure ruumala võtab enda alla 28 g (1 mool) lämmastikku.

Avaldame valemist $d = \frac{M}{V}$ ruumala V:

$$V = \frac{M}{d} = \frac{28}{1{,}25} = 22{,}4 \text{ liitrit}$$

V a s t u s. Ühe mooli lämmastiku ruumala normaaltingimustel on 22,4 liitrit.

Samal viisil võime arvutada ka teiste gaaside ühe mooli ruumala normaaltingimustel:

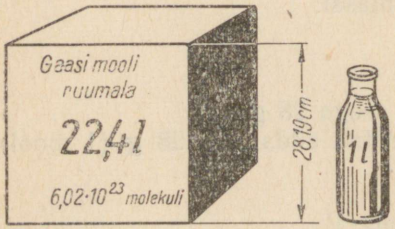
T a b e l 1.

Aine nimetus	Molekuli valem	Molekulmass	1 liitri gaasi mass grammides 0° C ja 760 mm rõhul	**Gaasi mooliruumala liitrites**	Molekulide arv moolis
Vesinik	H_2	2,02	0,09	$\frac{2{,}02}{0{,}09} = 22{,}4$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$
Hapnik	O_2	32	1,43	$\frac{32}{1{,}43} = 22{,}4$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$
Süsinikdioksiid	CO_2	44	1,98	$\frac{44}{1{,}98} = 22{,}4$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$

Selgub, et teiste gaaside ühe mooli ruumala normaaltingimustel on samuti 22,4 l. Järelikult

mistahes gaasilise aine ühe mooli ruumala normaaltingimustel on 22,4 liitrit.

Gaaside ühe mooli ruumala võib piltlikult kujutada kuubina (joonis 1).



Joon. 1. Ühe mooli gaasi ruumala normaaltingimustel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas muutub gaasi ruumala a) temperatuuri tõusu või langusega, b) rõhu muutumisega?
2. Mis on normaaltingimused?
3. Gaasi ühe liitri massi arvutamiseks kasutati selle gaasi mooliruumala. Miks võetakse viimane normaaltingimustel?

. . .

4. Mitu mooli on 396 grammi süsinikoksiidi ja mitu molekuli sisaldub selles ainekoguses?
5. Arvutada ühe mooli süsinikoksiidi ruumala, kui 1 liiter seda gaasi kaalub 1,25 grammi.
6. Arvutada kolme mooli lämmastiku ruumala, kui 1 l seda gaasi kaalub 1,25 g.
7. Kui suur on a) 10 mooli, b) 0,5 mooli, c) 0,1 mooli gaasi ruumala normaaltingimustel ja mitu molekuli sisaldub antud gaasikogustes?
8. Kui suur on a) 8 g vesiniku ja b) 48 g hapniku ruumala normaaltingimustel?
9. Kui suure ruumala võtab enda alla 5 mooli lämmastikhapet (tihedus 1,55)?

. . .

10. Kui suure ruumalaga reservuaari oleks vaja
    a) 85 kg vedela ammoniaagi (tihedus — 0,681),
    b) 85 kg gaasilise ammoniaagi säilitamiseks?
11. Kui suurt ruumala on vaja gaasi säilitamiseks (normaaltingimustel), kui see gaas sisaldab $60{,}2 \cdot 10^{23}$ molekuli?

§ 2. AVOGADRO SEADUS.

- *Reageerivate gaaside ruumalade suhted*
- *Avogadro seadus*
- *Avogadro seaduse kehtivusest*
- *Avogadro seaduse tähtsus*

Nagu varemõpitust teame, eraldub vee lagundamisel elektrivoolu toimel vesinikku mahuliselt kaks korda rohkem kui hapnikku (joonis 2). Vesinik ja hapnik aga reageerivad alati ruumalalises vahekorras 2:1.

Jälgime järgmiste näidete varal nii reageerivate kui ka reaktsioonil tekkivate gaasiliste ainete ruumalasid.

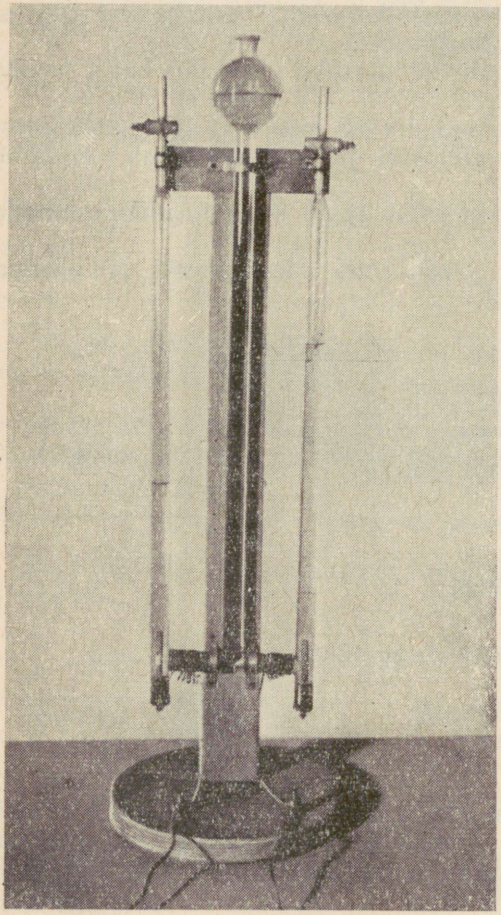
Ühe mooli kloori reageerimisel ühe mooli vesinikuga moodustub kaks mooli vesinikkloriidi:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

1 mool 1 mool 2 mooli

Kuna gaasi ühe mooli ruumala on 22,4 liitrit, siis suhtuvad gaaside ruumalad järgmiselt:

22,4 liitrit : 22,4 liitrit : 44,8 liitrit

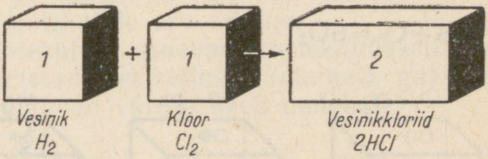


Joon. 2. Vee lagundamine elektrivooluga.



A. Avogadro (1776—1856).

Jagades need arvud 22,4-ga, saame vesiniku ja kloori ning reaktsioonil tekkinud vesinikkloriidi ruumalaliseks suhteks 1 : 1 : 2. Skemaatiliselt kujutab seda joonis 3.



Joon. 3. Vesiniku ja kloori ning reaktsioonil tekkiva vesinikkloriidi ruumalaliste suhete skeem.

Märgime näitena veel süsinikoksiidi, hapniku ja süsinikdioksiidi ruumalalise suhte süsinikoksiidi põlemisreaktsioonil:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$2 : 1 : 2$$

Toodud näidetest selgub, et

reageerivate ja reaktsioonil tekkivate gaaside ruumalad suhtuvad üksteisesse nagu lihtsad täisarvud.

Niisugusele järeldusele tuli esmakordselt prantsuse teadlane *Gay-Lussac* (loe: *gee-lüssakk*) ja seda nimetatakse gaaside ruumalade suhete seaduseks. (Gaaside ruumalad peavad olema mõõdetud samadel rõhu ja temperatuuri tingimustel). Seaduse avastamisel oli ajalooliselt suur tähtsus, sest see sai aluseks itaalia õpetlasele *Amadeo Avogadrole* gaaside kohta käiva uue seaduse püstitamisel.

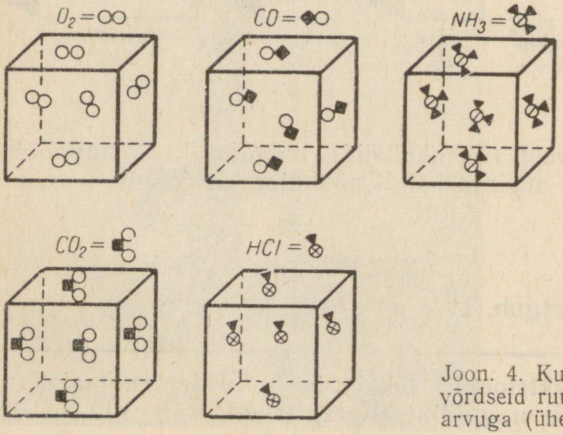
Kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdsel rõhul ja temperatuuril võrdse arvu molekule.

Märgitud seadust tuntakse Avogadro seaduse nime all. Meil on juba teada, et üks mool mistahes ainet sisaldab alati võrdse arvu molekule ($6{,}02 \cdot 10^{23}$). Teiselt poolt teame aga, et ühe mooli mistahes gaasi ruumala normaaltingimustel on alati 22,4 liitrit. Sellest arutelust jõuamegi Avogadro seaduse mõistmiseni.

Piltliku ettekujutuse Avogadro seadusest annab joonis 4.

Avogadro seadusega saab seletada gaasiliste ainete ruumalade muutumist reaktsiooni käigus. Huvitagu meid näiteks, kas väävli põlemisel tekkiv vääveldioksiid võtab enda alla suurema ruumala kui põlemisel kulunud hapnik. Kirjutame reaktsiooni võrrandi ning jälgime gaasiliste ainete molekulide arvu enne ja pärast reaktsiooni:

$$S + O_2 = SO_2$$



Joon. 4. Kuubikud kujutavad gaaside võrdseid ruumalasid võrdse molekulide arvuga (ühesugustel tingimustel).

Selgub, et vääveldioksiidi moolide arv võrdub reaktsioonist osavõtva hapniku moolide arvuga. Avogadro seadusest järeldub, et gaasi molekulide võrdsed hulgad võtavad enda alla võrdsed ruumalad. Seega võtab tekkiv vääveldioksiid enda alla niisama suure ruumala, kui oli reaktsiooniks tarvitatud hapnikul.

Avogadro seadus kehtib ainult gaaside kohta. Vedelikus on molekulide vaheline kaugus palju väiksem kui gaasides. Tahkes aines on aga osakesed (ioonid, aatomid või molekulid) üksteisele veelgi lähemal.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjeldada vesiniku reageerimist hapnikuga eudiomeetris. Missuguses ruumalalises vahekorras on reaktsiooni lähteained?
2. Millistes ruumalalistes suhetes on omavahel reageerivad ning neil reaktsioonidel tekkivad gaasid: a) vesinik ja lämmastik (moodustub ammoniaak — NH_3), b) lämmastikoksiid ja hapnik (moodustub lämmastikdioksiid — NO_2)?
3. Mispärast Avogadro seaduse puhul märgitakse tingimusena võrdset rõhku ja temperatuuri?
4. Miks ei ole gaasides ja vedelikes, mis võtavad enda alla ühesuuruse ruumala, molekulide arv võrdne?
5. Erinevate gaaside molekulid erinevad molekulmassilt ja mõõtmetelt. Millega seletada, et sellele vaatamata gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdse arvu molekule?

. . .

6. Kloori, vesinikku ja süsinikoksiidi oli anumas ruumalalistes suhetes vastavalt 2 : 4 : 3. Mitu liitrit kloori ja süsinikoksiidi oli segus, kui vesinik selles kaalus 1 g?
7. Mitu milliliitrit vesinikku ja hapnikku tekib 3,6 g vee lagundamisel?
8. 16 g gaasisegu sisaldab 45% vesinikku, 20% hapnikku ja 35% lämmastikku. Millistes ruumalalistes suhetes on need gaasid?
9. Mitu molekuli sisaldub a) pooles moolis, b) 22,4 liitris, c) 2,24 m^3 gaasis?
10. Kus ja mitu korda on samadel tingimustel rohkem molekule, kas 10 liitris lämmastikus või 2 liitris hapnikus?

11. Kui suure ruumala võtab enda alla a) 5 grammi, b) 6 mooli kloori?
12. Mitu gramm-molekuli sisaldub 1 m^3 gaasis normaaltingimustel?
13. Võrrelda molekulide arvu a) 11,2 l, b) 22 g süsinikdioksiidis normaaltingimustel.

. . .

14. Kui suure ruumala võtab enda alla gaasisegu, mis sisaldab 4 mooli hapnikku ja 14 g süsinikoksiidi?
15. Mitu gaasi molekuli sisaldub toa õhus (normaaltingimustel), kui põranda pindala on 8 m^2 ja kõrgus 2,8 m? Mitu liitrit hapnikku on selles toas?
16. Kolvist tõrjuti õhk klooriga välja. Mitme grammi võrra suurenes kolvi mass, kui kolvi maht oli 1500 ml? Arvestame, et õhu keskmine molekulmass on 29.

§ 3. ARVUTUSI GAASILISTE AINETEGA.

Teades gaasiliste ainete mooliruumala (22,4 l), on võimalik võrrelda erinevate gaaside massi ning arvutada nii reageerivate kui ka reaktsioonil tekkivate gaaside ruumalasid.

Ülesanne 1. On antud kolm gaasi — süsinikdioksiid (CO_2), süsinikoksiid (CO) ja ammoniaak (NH_3). Milline neist on a) kõige kergem, b) kõige raskem?

Lahendus.

Leiame antud gaaside molekulmassid:

$$M_{CO_2} = 12 + 2 \cdot 16 = 44$$
$$M_{CO} = 12 + 16 = 28$$
$$M_{NH_3} = 14 + 3 \cdot 1 = 17$$

Arvutusest selgub, et üks mool (22,4 l) süsinikdioksiidi kaalub 44 g, üks mool süsinikoksiidi 28 g ja üks mool ammoniaaki 17 g.

Vastus. Antud gaasidest on kõige raskem süsinikdioksiid ja kõige kergem ammoniaak.

Ülesanne 2. Leida, mitu korda süsinikdioksiid on õhust raskem, kui on teada, et õhu keskmine molekulmass on 29.

Lahendus.

Leiame süsinikdioksiidi molekulmassi:

$$M_{CO_2} = 12 + 2 \cdot 16 = 44$$

Jagame süsinikdioksiidi molekulmassi õhu keskmise molekulmassiga:

$$\frac{44}{29} = 1{,}5$$

V a s t u s. Süsinikdioksiid on õhust 1,5 korda raskem.

Ü l e s a n n e 3. Arvutada, kui palju kaalub normaaltingimustel üks liiter vääveldioksiidi.

L a h e n d u s.

Leiame vääveldioksiidi molekulmassi:

$$M_{SO_2} = 32 + 2 \cdot 16 = 64$$

Kuna ühe mooli mistahes gaasi ruumala normaaltingimustel on 22,4 l ning üks mool vääveldioksiidi kaalub 64 g, siis 64 g vääveldioksiidi ruumala on 22,4 l. Üks liiter vääveldioksiidi kaalub siis:

$$\frac{64}{22{,}4} = 2{,}86 \text{ g}$$

V a s t u s. Üks liiter vääveldioksiidi kaalub normaaltingimustel 2,86 g.

Ü l e s a n n e 4. Mitu grammi elavhõbeoksiidi kulub 5,6 liitri hapniku saamiseks?

L a h e n d u s.

Arvutame elavhõbeoksiidi molekulmassi:

$$M_{HgO} = 201 + 16 = 217$$

Kirjutame reaktsiooni võrrandi:

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

Märgime võrrandis ainete valemite alla vastavad ainekogused. Elavhõbeoksiidi võtab reaktsioonist osa 2 mooli ($2 \cdot 217 = 434$ g). Hapnikku tekib aga 1 mool (22,4 liitrit). Seega:

$$\begin{array}{lll} 2HgO = 2Hg & + & O_2 \\ 2 \cdot 217 \text{ g} & & 22{,}4 \text{ l} \end{array}$$

Hapniku kohale märgime ülesandes toodud hapniku koguse ning otsitava elavhõbeoksiidi koguse tähistame x-ga:

x g 5,6 l

$2HgO = 2Hg + O_2$

$2 \cdot 217$ g 22,4 l

Leiame otsitava suuruse:

$$x = \frac{2 \cdot 217 \cdot 5{,}6}{22{,}4} = 108{,}5 \text{ g}$$

Vastus. 5,6 liitri hapniku saamiseks tuleb lagundada 108,5 g elavhõbeoksiidi.

Ülesanne 5. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi vabanes lubjakivi kuumutamisel lubjaahjus, kui saadi 2 tonni kustutamata lupja?

Lahendus.

Leiame kaltsiumoksiidi molekulmassi:

$$M_{CaO} = 40 + 16 = 56$$

Kirjutame reaktsiooni võrrandi ja teeme arvutuse (kui aine mass on kilogrammides, s. t. grammist 1000 korda suuremates massiühikutes, siis kasutame ka ruumalaühikuna liitrist 1000 korda suuremat ühikut — kuupmeetrit):

200 kg x m³

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

56 kg 22,4 m³

$$x = \frac{200 \cdot 22{,}4}{56} = 800 \text{ m}^3$$

Vastus. 2 tonni kustutamata lubja tekkimise puhul vabaneb lubjakivi kuumutamisel 800 m³ süsinikdioksiidi.

Ülesanne 6. Mitu liitrit vesinikku eraldub 0,5 g-aatomi alumiiniumi reageerimisel väävelhappega?

Lahendus.

Kirjutame reaktsiooni võrrandi ja teeme arvutuse:

0,5 g-aatomit x l

$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

2 g-aatomit $3 \cdot 22{,}4$ l

Ülesande kohaselt võtab reaktsioonist väävelhappega osa

0,5 g-aatomit alumiiniumi, s. o. 4 korda vähem kui võrrandi järgi. Järelikult eraldub ka vesinikku 4 korda vähem:

$$\frac{3 \cdot 22{,}4}{4} = 16{,}8 \text{ l}$$

Vastus. 0,5 g-aatomi alumiiniumi reageerimisel väävelhappega eraldub 16,8 l vesinikku.

Ülesanne 7. Mitu liitrit vesinikkloriidi tekib 11,2 l kloori reageerimisel vesiniku ülehulgaga?

Lahendus.

Kuna kloori ja ka otsitava vesinikkloriidi kogus esineb liitrites, ei ole vaja nende ainete molekulmasse arvutada.

Kirjutame reaktsiooni võrrandi ning märgime kloori valemi alla võrrandi järgi kuluva kloorikoguse ja vesinikkloriidi valemi alla võrrandi järgi tekkiva vesinikkloriidi koguse liitrites:

$$\underset{22{,}4 \text{ l}}{H_2 + Cl_2} = \underset{2 \cdot 22{,}4 \text{ l}}{2HCl}$$

Võrrandi järgi reageerib kloori üks mool (22,4 l) ja vesinikkloriidi tekib 2 mooli (2 · 22,4 l).

Reageeriva kloori ja tekkiva vesinikkloriidi ruumalad suhtuvad nagu 2 : 1. Seega võime märkida, et 1 l kloori reageerimisel vesinikuga tekib 2 l vesinikkloriidi.

Kui 1 l kloori reageerimisel vesinikuga tekib 2 l vesinikkloriidi, siis 11,2 l kloori puhul tekib $2 \cdot 11{,}2 = 22{,}4$ l vesinikkloriidi.

Vastus. 11,2 l kloori reageerimisel vesinikuga tekib 22,4 l vesinikkloriidi.

Ülesandeid harjutamiseks.

1. Leida gaasi molekulmass, kui 1 liiter seda gaasi kaalub a) 1,43 g, b) 3,2 g.
2. Kui palju kaalub 1 liiter a) süsinikoksiidi, b) fosgeeni ($COCl_2$)?
3. Mitu liitrit vesinikku kulus paukgaasi reaktsioonil, kui reaktsiooni tulemusena saadi 4,5 ml vett?
4. Mitu grammi vett tekib 13,44 l vesiniku reageerimisel hapnikuga?
5. Mitu mooli vett reageeris naatriumiga, kui saadi 11 200 cm^3 vesinikku?

6. Mitu grammi naatriumhüdroksiidi tekkis naatriumi reageerimisel veega, kui reaktsiooni tulemusena vabanes 6,72 l vesinikku?
7. Mitu liitrit kloori kulus reaktsioonil pulbrilise rauaga, kui reaktsiooni tulemusena tekkis 3,25 g raud(III)kloriidi?
8. Vase põlemisel klooris tekkis 45 g vask(II)kloriidi. Mitu liitrit kloori reageeris vasega?
9. Mitu grammi fosforit põles klooris ja mitu liitrit kloori kulus, kui reaktsiooni tulemusena moodustus 1,35 g fosfortrikloriidi?
10. Tööstuslikus seadmes saadi vesiniku põlemisel klooris 89,6 m^3 vesinikkloriidi. Mitu liitrit kulus kloori?

. . .

11. Gaaside segus, mis koosnes 3 g vesinikust ja 74 g kloorist, reageeris üks gaas teisega täielikult. Milline gaas tekkis? Millises ruumalalises koguses esinesid gaasid pärast reaktsiooni?
12. Soolhappe tehase vastavas seadmes sünteesiti igas sekundis 36,5 l vesinikkloriidi. Mitu liitrit a) kloori, b) vesinikku kulub igas sekundis, kui arvestada, et vesinikku tuleb võtta 3% võrra rohkem, kui näitab reaktsiooni võrrandi järgi tehtud arvutus?
13. 0,2 g-aatomit tsinki reageeris 500 g 12%-lise soolhappega. Mitu liitrit vesinikku eraldus?
14. Kinnises nõus pandi plahvatama gaasisegu, mis koosnes 0,02 moolist vesinikust ja 0,224 l kloorist. Mis on nõus pärast plahvatust? Leida tekkinud aine kogus grammides.
15. Mitu grammi 98%-list väävelhapet kulub reaktsioonil naatriumkloriidiga, et saada 1,12 l vesinikkloriidi?

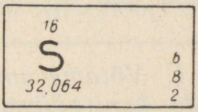
II. HAPNIKU ALARÜHMA ELEMENDID.

§ 1. HAPNIKU JA VÄÄVLI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS, NENDE AATOMITE EHITUS.

Hapnik on looduses kõige enam levinud keemiline element. Väävel on aga üks esimesi inimesele tuntud elemente. Hapniku ja väävli aatomi välises elektronikihis on kuus elektroni. Seepärast paiknevad nad perioodilisuse süsteemi kuuendas rühmas. Hapnik ja väävel on tüüpilised mittemetallid. Nende aatomite elektronilised skeemid on järgmised:

O : 8+ | 2) 6) S : 16+ | 2) 8) 6)

§ 2. VÄÄVEL — *Sulfur.*

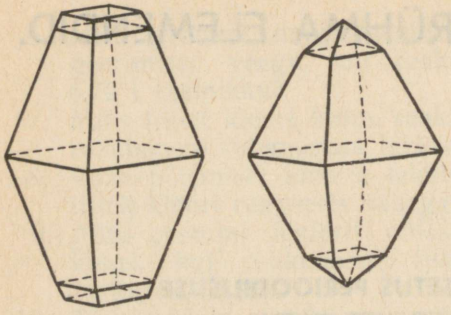


Väävel on üheks levinumaks ja tähtsamaks mittemetalliks. Teda leidub looduses nii ehedalt kui ka rohkearvulistes ühendites, mineraalides ja valkudes. Inimkond tunneb väävlit juba kaugest minevikust, kus ta oli antiikaja teadlastele põlemise võrdkujuks. Laboratooriumides ja tööstuses kasutatakse kas tükkidena esinevat kangväävlit või pulbrilist väävlit — väävliõit.

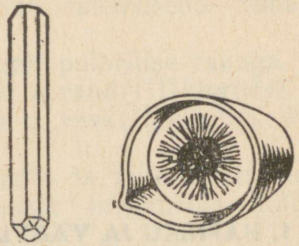
1. VÄÄVLI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

- *Väävli soojuse- ja elektrijuhtivus, rabedus, lahustuvus*
- *Väävli allotroopia*
- *Väävli molekuli ehitus*

Väävel on kollase värvusega kristalne aine. Ta on tüüpiline



Joon. 5. Rombilise väävli kristallid.



Joon. 6. Prismalise väävli kristallid.

mittemetall, halb soojuse- ja elektrijuht. Väävel on võrdlemisi rabe ja puruneb ning peenestub uhmris kergesti.

Olenevalt kristallumistemperatuurist on väävli kristallidel erinev väliskuju. Kõige levinum on rombiline väävel. Kui jälgime luubiga väävlikristalle, näeme, et kristallitahud meenutavad rombe (joonis 5), mille järgi niisugust väävlit nimetatakse rombiliseks.

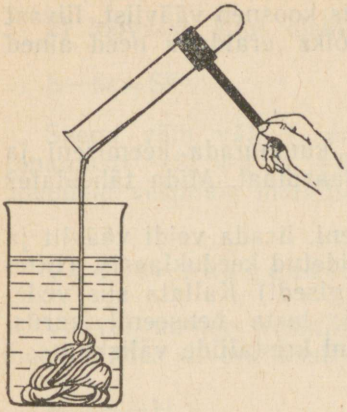
Katse 1. Võtame umbes pool katseklaasitäit väävlit ja soojendame seda, kuni väävel muutub vedelaks. Poole sellest vedelikust valame tiiglisse ja laseme jahtuda. Kui väävli pinnale on tekkinud tahke kirme, torkame selle klaaspulgaga läbi ja valame tekkinud ava kaudu vedela väävli katseklaasi tagasi. Jälgime nüüd tiigli sisemust. Sinna on tekkinud nõelataolised kristallid (joonis 6). Sellist väävlit nimetatakse vastavalt kristallide kujule prismaliseks väävliks.

Rombilise ja prismalise väävli kõrval tuntakse veel plastilist väävlit.

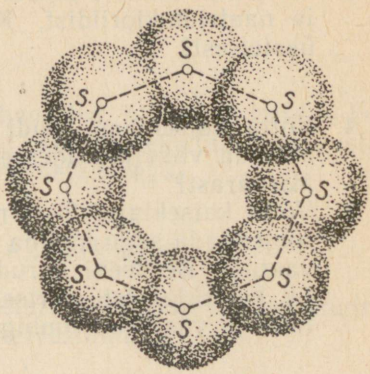
Katse 2. Kuumutame eelmisest katsest järelejäänud väävlit keemiseni ja valame ta siis külma vette (joonis 7). Seejuures moodustub pehme pruunikas veniv mass, mida on võimalik venitada nagu kummit.

Niisugust väävlit nimetatakse plastiliseks väävliks.

Lihtaine väävel võib esineda mitmel eri kujul: rombiilse, prismalise ja plastilise väävlina, olenevalt kristallide erinevast ehitusest.



Joon. 7. Plastiline väävel.



Joon. 8. Väävli molekul.

Keemilise elemendi esinemist mitme lihtainena nimetatakse allotroopiaks, vastavaid lihtaineid aga keemilise elemendi allotroopseteks modifikatsioonideks ehk teisenditeks.

Sõna *allotroopia* on tuletatud kreekakeelsetest sõnadest *allos* — teine ja *tropos* — liik.

Väävli molekul koosneb kaheksast aatomist (S_8).

Väävel ei lahustu vees, lahustub aga võrdlemisi hästi süsinikdisulfiidis, vähemal määral benseenis ja teistes orgaanilistes lahustites. Selliste lahuste aurustamisel saadakse rombiline väävel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kaasajal tuntakse nelja väävli isotoopi massiarvudega 32, 33, 34 ja 36. Mis on neil ühist ja mille poolest erinevad nad üksteisest aatomi ehituse seisukohalt?
2. Millest on tingitud väävli allotroopsete modifikatsioonide erinev väliskuju?

3. On antud tahkete ainete segu, mis koosneb väävlist, liivast ja naatriumkloriidist. Kuidas võiks eraldada need ained üksteisest?

. . .

4. Võtta katseklaasi veidi väävlit, kuumutada keemiseni ja asetada väävliaurudesse külm klaasplaat. Mida täheldate? Mispärast?
5. Võtta katseklaasi 2—3 ml benseeni, lisada veidi väävlit ja soojendada segu kuuma veega täidetud keeduklaasis. (Ettevaatust! Benseeni aurud on mürgised!) Kallata siis vedelik katseklaasist portselankaussi, lasta benseenil aurustuda ja vaadelda luubiga tekkinud kristallide väliskuju.

. . .

6. Arvutada väävli protsentuaalne sisaldus püriidis (FeS_2).
7. Mitu grammi rauda ja väävlit reageerivad, kui moodustub 50 g raud(II)sulfiidi?
8. Koostada oksiidi valem, milles väävel oleks kõrgeima positiivse valentsiga, ja arvutada väävli protsentuaalne sisaldus selles oksiidis.
9. Mitu a) liitrit ja b) mooli hapnikku kulub 8 g väävli põletamiseks?
10. Mitu liitrit õhku kulub 48 g väävli põletamiseks?

. . .

11. Mitu kilogrammi väävlit on 200 kg maagis, mis sisaldab 65% püriiti (FeS_2) ja 35% muid lisandeid?

2. VÄÄVLI KEEMILISED OMADUSED.

- *Keemiliste omaduste seos väävli aatomi ehitusega*
- *Väävli valents ühendites*
- *Väävli reageerimine vesiniku, metallide ja hapnikuga*

Keemilise sideme tundmaõppimisel nägime, et aatomid püüavad saavutada kaheksaelektronilist väliskihti. Väävli aatomi elektronilisest skeemist S : 16+ | 2) 8) 6) järeldame, et väliskihil on 6 elektroni, eelviimasel kihil aga 8 elektroni. Kaheksaelektronilise väliskihi saavutamiseks on kaks võimalust: 1) väävli aatom liidab kaks elektroni ja muutub negatiivseks iooniks:

$$S + 2e = S^{2-}$$

2) loovutab kuus elektroni:

$S - 6e = S^{6+}$

Seega võib väävli valents ühendites olla -2 kuni $+6$-ni (enamasti -2, $+4$ ja $+6$). Väävel kui mittemetall moodustab ühendeid vesiniku, metallide ja mittemetallidega.

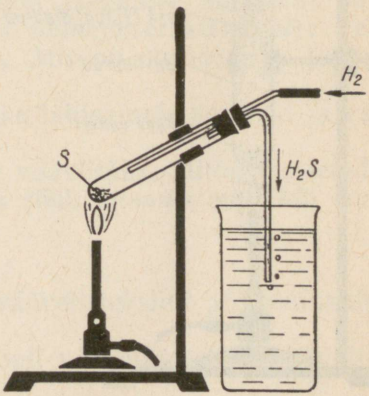
Väävli reageerimine vesinikuga.

Väävel ühineb vesinikuga vahetult kõrgemal temperatuuril, moodustades divesiniksulfiidi (väävelvesiniku):

$H_2 + S = H_2S$

Katse 1. Võtame katseklaasi väävlit, kinnitame katseklaasi statiivi külge kaldu (joonis 9) ja suleme korgiga, mida läbib kaks toru — üks vesiniku sissejuhtimiseks, teine divesiniksulfiidi väljajuhtimiseks. Soojendame väävlit keemiseni ja juhime väävliaurudesse puhta vesinikuvoolu. Väljajuhtimistoru juurde asetame vatitampooni ja tutvume divesiniksulfiidi lõhnaga. Hiljem juhime gaasi vette.

! Divesiniksulfiid on mürgine.
Divesiniksulfiid on iseloomuliku mädamunalõhnaga gaas.



Joon. 9. Divesiniksulfiidi saamine ja lahustamine vees.

Väävli reageerimine metallidega.

Kõik metallid, välja arvatud kuld, võivad otseselt ühineda väävliga, moodustades sulfiide. Reaktsioon toimub kas tavalisel temperatuuril või soojendamisel:

$2Na + S = Na_2S$
naatriumsulfiid

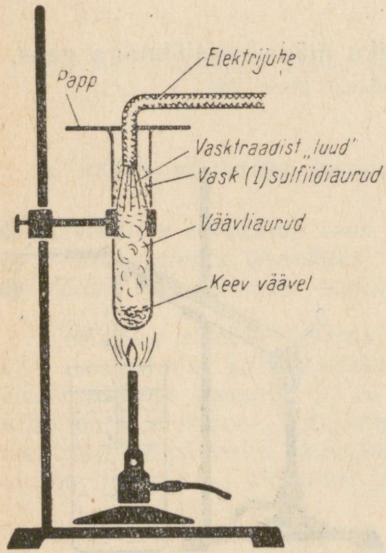
$Fe + S = FeS$
raud(II)sulfiid

$2Al + 3S = Al_2S_3$
alumiiniumsulfiid

Toatemperatuuril reageerib väävel elavhõbedaga:

$Hg + S = HgS$
elavhõbesulfiid

Kui elavhõbedapiisad satuvad põrandalaudade vahele, tuleb neile puistata väävlipulbrit. Mõne aja möödudes moodustub kahjutu elavhõbesulfiid. Seda viisi kasutatakse elavhõbeda kahjutukstegemisel. Kui aga elavhõbedapiisad jätta põrandapragudesse, siis elavhõbe aurustub ja kestval sissehingamisel kutsuvad mürgised elavhõbedaaurud esile organismi haigestumise.



Joon. 10. Vase reageerimine väävliga.

Kõrgemal temperatuuril reageerib väävliga ka vask.

K a t s e 2. Kuumutame katseklaasis väävlit (joonis 10) ning asetame väävliaurudesse vasktraadist «luuakese» (isolatsioonist vabastatud elektrijuhe). Vask hakkab hõõguma ja süttib:

$$2\,Cu + S = Cu_2S$$

vask(I)sulfiid

V ä ä v l i r e a g e e r i m i n e h a p n i k u g a.

Väävel põleb violetse leegiga. Põlemisel moodustuvad väävli oksiidid, peamiselt vääveldioksiid (SO_2) ja vähesel määral vääveltrioksiidi (SO_3):

$$S + O_2 = SO_2$$
$$2S + 3O_2 = 2SO_3$$

Vääveldioksiid on mürgine gaas.

Kõrgemal temperatuuril ühineb väävel ka teiste mittemetallidega (fosfori, kloori, süsiniku jt.).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada väävli reageerimist rauaga, vastates küsimustele: a) mis oksüdeerub ja mis redutseerub, b) milline aine on oksüdeerijaks, milline redutseerijaks.
2. Määrata väävli valents järgmistes ühendites: H_2S, CaS, SO_2, SO_3, H_2SO_3.
3. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste sulfiidide saamiseks (elemendi ja väävli ühinemiseraktsioonil): FeS, Ag_2S, ZnS, Cu_2S, CS_2, P_2S_3. Mis on oksüdeerija ja mis oksüdeerub?
4. Arvutada reaktsiooniks vajalike lähteainete kogused ja valmistada 2 g raudsulfiidi.
5. Põletada suletud kolvis väike väävlitükk. Millega seletada, et pärast jahtumist on kolvis rõhk niisama suur kui enne põletamist?

. . .

6. Arvutada vääveldioksiidi ja vääveltrioksiidi protsentuaalne koostis.
7. Väävli põlemisel tekkis 5 mooli vääveldioksiidi. Mitu liitrit hapnikku selleks kulus?

8. Põrandaprao vahele sattus 0,1 g elavhõbedat. Mitu grammi väävlit kulub selle sidumiseks, kui väävlit tuleb võtta 20-kordses hulgas võrreldes teoreetilisega?

. . .

9. Kui palju kulub vesinikku ja väävlit 10 g divesiniksulfiidi saamiseks, kui vesinikukaod on 20%? Mitu liitrit vesinikku selleks kulub?
10. Püriidimaak sisaldab 40% väävlit. Mitu grammi püriiti on 100 g püriidimaagis, kui kogu väävel on seotud ühendis FeS_2?

3. VÄÄVEL LOODUSES. VÄÄVLI KASUTAMINE.

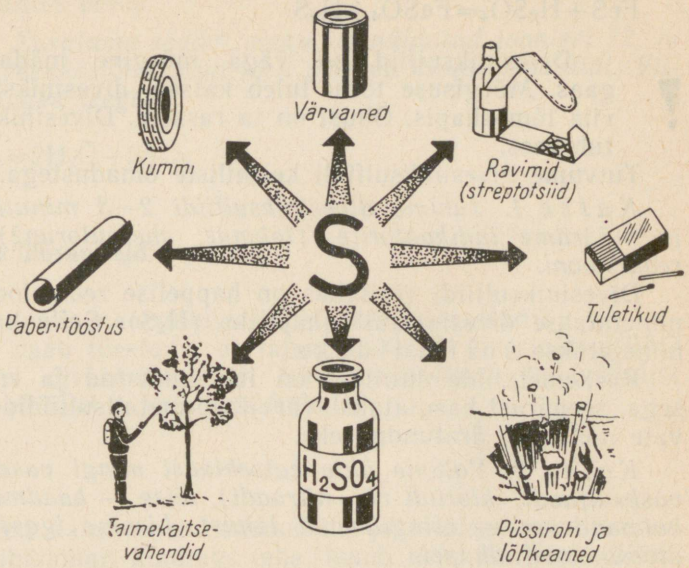
- *Väävli leidumine ehedalt ja ühenditena*
- *Väävli leiukohad*
- *Tähtsamad sulfiid- ja sulfaatmaagid*
- *Tähtsamaid väävli kasutusalasid*

Väävlit esineb looduses nii ehedalt kui ka ühenditena. Ehedat (vaba) väävlit leidub looduses üldiselt vähe. Nõukogude Liidus on suurimad väävli leiukohad Kesk-Aasias (Karakumi kõrbes ja Usbeki NSV-s), Kaukaasias, Kesk-Volga rajoonis, Kamtšatkal jm. Viimasel ajal on avastatud uued suured väävli leiukohad Ukrainas Lvovi oblastis, Kaug-Idas, Uraalis ja teistes kohtades. Selle tulemusena tõusis Nõukogude Liit uuritud väävlivarude poolest esikohale maailmas. Suuri väävlilademeid leidub ka Itaalias Sitsiilia saarel, Jaapanis, Ameerika Ühendriikides jm. Vaba väävli sadestumine toimub merede ja järvede põhjas pidevalt. Bakterite tegevuse tagajärjel on eheda väävli tekkimine võrdlemisi intensiivne Mustas meres umbes 200 m sügavusel. Kamtšatka väävel on peamiselt vulkaanilise päritoluga.

Tähtsamateks väävliühenditeks looduses on sulfiidid — väävli ühendid metallidega. Mitmetel sulfiididel on ilus metalne läige, mispärast neid nimetatakse läikudeks. Tähtsamateks sulfiidseteks mineraalideks on püriit — FeS_2, vaskpüriit ehk kalkopüriit — $CuFeS_2$, pliiläik — PbS, mis sisaldab sageli hõbedat, tsinkhelk — ZnS, kinaver — HgS, vaskläik — Cu_2S jt.

Teise loodusliku väävliühendite klassi moodustavad sulfaadid. Siia kuuluvad mineraalid kips — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, raskepagu — $BaSO_4$, mirabiliit — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, mõrusool — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ jt.

Väävel kuulub mitmete valkude koostisse. Juuste, küünte, sar-



Joon. 11. Väävli kasutamine.

vede ja villa põletamisel eralduv lõhn osutab ka väävliühendite sisaldusele neis ainetes.

Väävli kasutamisest väga erinevates rahvamajanduse harudes annab ülevaate joonis 11.

§ 3. DIVESINIKSULFIID (VÄÄVELVESINIK). H_2S

- *Divesiniksulfiidi saamine*
- *Divesiniksulfiidi füüsikalised ja keemilised omadused*
- *Divesiniksulfiidhape ja sulfiidid*

Laboratoorselt saadakse divesiniksulfiidi sulfiidide, peamiselt raudsulfiidi reageerimisel sool- või väävelhappega:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$

! Divesiniksulfiid on väga mürgine mädamunalõhnaga gaas. Mürgisuse tõttu tuleb katsed divesiniksulfiidiga läbi viia tõmbekapis. Õhust on ta raskem. Divesiniksulfiid lahustub vees.

Tutvume divesiniksulfiidi keemiliste omadustega.

K a t s e 1. Juhime divesiniksulfiidi 2—3 minuti vältel vette ja määrame indikaatorite (lakmus, metüüloranž) abil lahuse reaktsiooni.

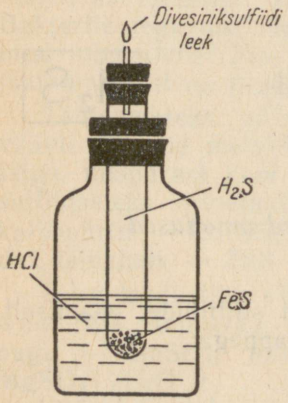
Divesiniksulfiidi vesilahus on happelise reaktsiooniga ja seda nimetatakse divesiniksulfiidhappeks (H_2S). Selle happe soolasid nimetatakse s u l f i i d i d e k s.

Raskemetallide sulfiidid on lahustumatud ja erineva värvusega, seepärast kasutatakse värviliste metallsulfiidide teket vastavate metallide äratundmiseks.

K a t s e 2. Valame ühte katseklaasi mingi vaseühendi (näit. vasksulfaadi, -kloriidi või -nitraadi), teise — kaadmiumiühendi ja kolmandasse — tsingiühendi lahust. Lisame igasse katseklaasi divesiniksulfiidhapet.

$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$
$CdCl_2 + H_2S = CdS\downarrow + 2HCl$
$ZnCl_2 + H_2S = ZnS\downarrow + 2HCl$

Vasksulfiid on musta, kaadmiumsulfiid — kollase ja tsinksulfiid valge värvusega.



Joon. 12. Divesiniksulfiidi põlemine.

Divesiniksulfiid põleb.

Katse 3. Kasutame seadet, nagu on näidatud joonisel 12, ja süütame läbi peenekstõmmatud toru väljuva divesiniksulfiidi. Viimane põleb sinaka leegiga.

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saada naatriumsulfiidist divesiniksulfiidi?
2. Kuidas saab tõestada, et lahus sisaldab divesiniksulfiidi?
3. Seletada divesiniksulfiidi teket vesinikust ja väävlist aatomi ehituse teooria seisukohalt.

. . .

4. On antud kaks ainet: tsinksulfiid ja tsinksulfaat. Kuidas kõige lihtsamalt kindlaks teha, kumb neist on tsinksulfiid?
5. Hoida divesiniksulfiidi leegi kohal märga sinist lakmuspaberit. Seletada, miks muutub lakmuspaber punaseks.
6. On antud raua- ja väävlipulber ning lahjendatud soolhape. Valmistada divesiniksulfiidi ning kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
7. Võtta katseklaasi pliikloriidi küllastunud lahust ja lisada divesiniksulfiidhapet. Mida täheldate? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

. . .

8. Looduses toimub pidevalt väävli ringkäik. Valkudes sisalduv väävel muutub kõdunemisbakterite toimel divesiniksulfiidiks. Väävlibakterid oksüdeerivad viimase aga vabaks väävliks:

   $$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

   Arvutada, kui palju tekib vaba väävlit 102 kg divesiniksulfiidi oksüdeerimisel.
9. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 10 m^3 divesiniksulfiidi põletamiseks? Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid arvutada peast.

10. Arvutada a) vääveldioksiidi, b) divesiniksulfiidi ühe liitri mass.
11. Mitu liitrit divesiniksulfiidi on võimalik saada 100 g tehnilisest raudsulfiidist, mis sisaldab 10% lisandeid?

§ 4. VÄÄVELDIOKSIID. SO_2

- *Vääveldioksiidi saamine a) väävlist, b) sulfititest*
- *Vääveldioksiidi füüsikalised ja keemilised omadused*
- *Väävlishape ja ta soolad*
- *Vääveldioksiidi ja sulfitite kasutamisalasid*

Vääveldioksiidi saadakse väävli põlemisel:

$$S + O_2 = SO_2$$

Kõrvalsaadusena moodustub seejuures vähesel määral vääveltrioksiidi. Laboratoorselt saadakse vääveldioksiidi kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel naatriumsulfitiga. Viimasest tõrjub väävelhape kui tugev hape väävlishappe välja:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3$$

Väävlishape laguneb veeks ja vääveldioksiidiks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow$$

Vääveldioksiid on värvuseta, terava lõhnaga mürgine gaas. Ta reageerib veega, moodustades väävlishappe:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Väävlishape reageerib metallide, oksiidide ja hüdroksiididega. Näiteks:

$$H_2SO_3 + Mg = MgSO_3 + H_2$$
$$H_2SO_3 + CaO = CaSO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_3 + 2H_2O$$

Kahealuselise happena moodustab ta lihtsoolasid, mida nimetatakse s u l f i t i t e k s (näiteks K_2SO_3 — kaaliumsulfit) ja

vesiniksoolasid — vesiniksulfiteid (näiteks $KHSO_3$ — kaaliumvesiniksulfit).



Joon. 13. Lille värvuse valastamine vääveldioksiidiga.

Vääveldioksiidi kasutatakse peamiselt väävelhappe tootmiseks. Kuna vääveldioksiid mõjub surmavalt pisikutele ja hallitusseentele, «vääveldatakse» põleva väävliga keldri- ja aidaruume, veinivaate, käärimisastjaid jm.

Vääveldioksiid valastab paljusid värvaineid, seepärast pleegitatakse temaga villa, paberit, siidi, õlgi jm. (joonis 13).

Naatriumsulfitit tarvitatakse tekstiilitööstuses ja fotoilmutite valmistamisel (konserveeriva ainena). Kaltsiumvesiniksulfitit [$Ca(HSO_3)_2$] kasutatakse tselluloositööstuses puidu töötlemisel sulfittselluloosiks. Puidumassi keetmisel rõhu all kaltsiumvesiniksulfiti lahusega lahustuvad ligniin ja teised puidumassi kuuluvad ained ning saadakse puhas tselluloos, mida kasutatakse paberi valmistamiseks. Seda menetlust rakendatakse paberi tootmisel V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaadis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda vääveldioksiidi omadusi divesiniksulfiidi omadustega.
2. Miks ei ole võimalik valmistada väga kontsentreeritud väävlishapet?
3. On antud naatriumsulfit ja naatriumsulfaat. Kuidas neid kindlaks määrata?
4. Asetada divesiniksulfiidi leegi kohale portselankauss, milles on külm vesi. Põlemisel moodustub osaliselt vaba väävel. Kirjutada vastava reaktsiooni võrrand ja seletada, mispärast toimub põlemine ebatäielikult.

. . .

5. Keldri desinfitseerimiseks põletati seal 64 g väävlit. Mitu liitrit vääveldioksiidi tekkis? Mitu mahuprotsenti oli ruumis vääveldioksiidi, kui keldri ruumala on 8 m^3?
6. Mitu grammi naatriumsulfitit on vaja väävelhappega reageerimiseks, kui soovitakse saada 11,2 l vääveldioksiidi?
7. 5 g vasesulamit, mis sisaldab 90% vaske, reageerib kontsentreeritud väävelhappega. Mitu liitrit vääveldioksiidi saadakse?
8. Arvutada naatriumsulfiti protsentuaalne koostis.

. . .

9. 10 g naatriumsulfitit reageeris 25 ml 88%-lise väävelhappega (tihedus 1,8). Mitu liitrit vääveldioksiidi tekkis?
10. Kaltsiumvesiniksulfiti valmistamiseks on tselluloosivabrikute juures lubjakiviga täidetud tornid. Ülalt piserdatakse torni vett, alt juhitakse sellesse aga vääveldioksiidi. Kui palju tekkis tornis kaltsiumvesiniksulfitit, kui torni juhiti 300 m^3 8%-lise vääveldioksiidi sisaldusega gaasi?

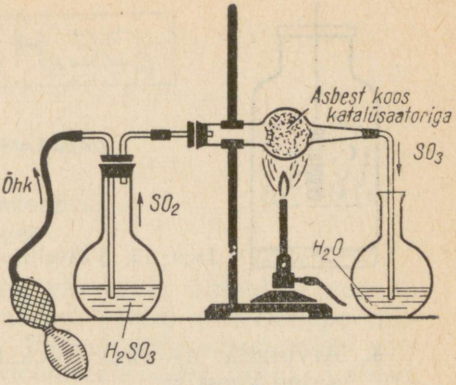
§ 5. VÄÄVELTRIOKSIID. SO_3

- *Vääveldioksiidi katalüütiline oksüdatsioon*
- *Vääveltrioksiidi füüsikalised ja keemilised omadused*
- *Väävelhape*

Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi katalüütilisel oksüdatsioonil. Reaktsioon toimub kõrgel temperatuuril katalüsaatorite (vanaadium(V)oksiidi, raudoksiidide, kroom(III)oksiidi või mangaan(IV)oksiidi) manulusel:

$$2SO_2+O_2=2SO_3$$

K a t s e 1. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 14. Võtame kolbi vääveldioksiidiga küllastunud vett (väävlishappe lahust), millesse kummiballooni abil juhime õhku. Seejuures moodustuv õhu ja vääveldioksiidi segu läheb läbi toru, mis on täidetud koheva asbestvati ja katalüsaatoriga (näiteks värskelt valmistatud kroom(III)oksiidi — Cr_2O_3 või mangaan(IV)oksiidi — MnO_2-ga). Katse algul kuumutame katalüsaatorit (450—500° C). Reaktsioonil tekkiva vääveltrioksiidi juhime vette. Vääveltrioksiidi reageerimisel veega saadakse väävelhape. Tekkinud lahuses mää-



Joon. 14. Vääveltrioksiidi saamine laboratoorselt.

rame kindlaks väävelhappe olemasolu (vt. väävelhappe ja sulfaadi kindlakstegemine lk. 34).

Vääveltrioksiidi sulamispunkt on +17° C. Veega kokkupuutumisel eraldub palju soojust ning moodustub väävelhape:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Vääveltrioksiid on happeline oksiid. Õhu käes ta «suitseb». See on tingitud väikestest väävelhappe piiskadest, mis tekivad vääveltrioksiidi reageerimisel õhuniiskusega. Vääveltrioksiid on tugev oksüdeerija. Paljud ained (näiteks fosfor) süttivad kokkupuutes temaga. Vääveltrioksiidi kasutatakse väävelhappe tootmiseks.

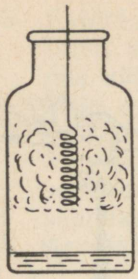
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda vääveldioksiidi ja -trioksiidi kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist ning omadusi.
2. Millega seletada valge suitsu teket väävli põlemisel?

. . .

3. Põletada anumas väike väävlitükike ja viia siis sellesse hõõguma aetud raudtraadist spiraal (joonis 15). Kuumutatud raudtraadi pinnale moodustunud oksiidikiht on antud reaktsioonis katalüsaatoriks. Täheldada vääveltrioksiidi tekkimist.

. . .



Joon. 15. Vääveltrioksiidi saamine.

4. Arvutada a) vääveldioksiidi, b) väävlishappe protsentuaalne koostis.
5. Lähtudes reaktsiooni skeemist

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4,$$

arvutada, kui palju võib saada vääveldioksiidi, vääveltrioksiidi ja väävelhapet 16 g väävlist.
6. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku on vaja 20 l vääveldioksiidi oksüdeerimiseks? (Arvutada peast!)
7. 50 m^3 vääveldioksiidi segati 50 m^3 hapnikuga ja lasti reageerida. Üks lähteainetest reageeris täielikult. Kui palju tekkis vääveltrioksiidi ja kui palju jäi teist lähteainet reageerimata? (Vastuse andmisel lähtuda reaktsiooni võrrandist, lahendada peast.)

. . .

8. Mitu liitrit vääveldioksiidi ja hapnikku kulub 160 g vääveltrioksiidi saamiseks, kui hapnikku tuleb võtta kaks korda rohkem teoreetilisest kogusest?
9. Laboratooriumis oksüdeeriti 32 g vääveldioksiidi plaatinakatalüsaatori manulusel. Seejuures saadi 38 g vääveltrioksiidi. Arvutada protsessi saagis.

§ 6. VÄÄVELHAPE. H_2SO_4

1. VÄÄVELHAPPE FÜÜSIKALISED OMADUSED.

- *Väävelhappe tihedus ja hügroskoopsus*
- *Väävelhappe lahjendamise reegel*

Kontsentreeritud väävelhape on värvuseta õlitaoline vedelik. Ta sisaldab 95—98% H_2SO_4. Kontsentreeritud väävelhappe tihedus on 1,84 ja keemispunkt 338 °C. Väävelhappe lahustamisel vees vabaneb palju soojust (hüdratatsioonireaktsiooni tõttu). Lahjendatud väävelhappe saamiseks **ei tohi** kunagi valada vett happesse. Vee valamisel väävelhappesse võib vesi soojeneda keemiseni ning tekkinud veeaur põhjustada väävelhappe väljapritsumist anumast.

! Väävelhappe lahjendamisel tuleb hapet valada vette!

Kontsentreeritud väävelhape on hügroskoopne aine. Seepärast kasutatakse väävelhapet temaga mittereageerivate gaaside kuivatamisel. Gaasi juhtimisel läbi väävelhappe seob viimane gaasis sisalduva veeauru ja gaas muutub kuivaks. Vett neelava ainena kasutatakse väävelhapet ka eksikaatorites.

Väävelтrioksiid lahustub hästi kontsentreeritud väävelhappes. Saadud lahust nimetatakse oleumiks.

2. VÄÄVELHAPPE KEEMILISED OMADUSED.

- *Väävelhappe reageerimine metallide, aluseliste oksiidide ja alustega*
- *Väävelhappe oksüdeerivad ja söestavad omadused*
- *Väävelhappe reageerimine sooladega*

Väävelhappe vesilahusel on happeid iseloomustavad omadused. Lakmuse lahus muutub selles punaseks, metüüloranž kollasest punakaks. Lahjendatud väävelhappe reageerimisel aluseliste oksiidide ja hüdroksiididega moodustuvad soolad:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + Mg(OH)_2 = MgSO_4 + 2H_2O$$

Väävelhappe toime metallidesse sõltub tema kontsentratsioonist, temperatuurist ja metalli iseloomust. Metallid (välja arvatud plii), mis asuvad pingereas vesinikust vasakul, tõrjuvad lahjendatud väävelhappest vesiniku välja:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

Peaaegu kõik metallid reageerivad soojendamisel kontsentreeritud väävelhappega. Seejuures ei eraldu vesinik, vaid väävel-dioksiid, vaba väävel või divesiniksulfiid. Milline aine eraldub, oleneb peamiselt temperatuurist.

Katse 1. Võtame katseklaasi mõned vaselaastud, lisame 2—3 ml kontsentreeritud väävelhapet ja soojendame. Hoiame katseklaasi suudme juures vatitampooni ja tutvume (ettevaatlikult) eralduva gaasi lõhnaga.

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

Katse 2. Katse teeme analoogiliselt eelmisega, võttes vase asemel aga tsingigraanuli.

Soojendamisel tunneme algul vääveldioksiidi lõhna, edasisel soojendamisel, olenevalt temperatuurist, ilmub aga mädamuna lõhn, mis viitab divesiniksulfiidi tekkele.

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Tavalistel tingimustel kontsentreeritud väävelhape rauasse ei toimi, seetõttu säilitatakse väävelhapet raudvaatides ja transporditakse raudtsisternides.

Kontsentreeritud väävelhape oksüdeerib ka mittemetalle, näiteks süsi ja väävlit:

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2SO_4 + S = 2H_2O + 3SO_2$$

Paljud orgaanilised ained nagu puit, paber, suhkur jt. söestuvad kontsentreeritud väävelhappe toimel.

Katse 3. Võtame 100-milliliitrisesse keeduklaasi umbes 10 g peenestatud suhkrut. Lisame umbes ühe milliliitri vett (et moodustuks pudrutaoline mass), 5 ml kontsentreeritud väävelhapet ja segame klaaspulgaga. Segu muutub mustaks ja hakkab kerkima (joon. 16).

Väävelhape võtab orgaanilistelt ainetelt vee koostiselemendid ära, jättes järele süsiniku, mis eraldub söe näol.



Joon. 16. Suhkru söestamine väävelhappega.

$$\underset{\text{(suhkur)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{(süsi)}}{12C} + 11H_2O$$

Osaliselt süsi oksüdeerub süsinikdioksiidiks ja väävelhape redutseerub vääveldioksiidiks. Eralduvad gaasid muudavad söe kohedaks ja urbseks.

! Samal põhjusel söestab väävelhape ka puitu jt. orgaanilisi aineid ning põhjustab nahale sattumisel raskeid põletushaavu.

Püsiva ja raskesti lenduva happena võib väävelhape reageerida sooladega, moodustades uue happe ja soola. Seda viisi kasutati varem lämmastik- ja soolhappe saamiseks nende sooladest:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$$

3. SULFAADID.

- *Väävelhappe soolade kasutusalasid*
- *Väävelhappe ja sulfaatide tõestamine*

Kahealuselise happena moodustab väävelhape kaks rida sooli: lihtsoolad — sulfaadid [K_2SO_4, $PbSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$] ja vesiniksoolad — vesiniksulfaadid ($KHSO_4$). Ülevaate tähtsamatest sulfaatidest annab järgmine tabel.

Tabel 2.

Valem	Nimetus	Kasutusalad
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	naatriumsulfaat-10-vesi (glaubrisool)	klaasi ja sooda tootmisel meditsiinis (lahtistina)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	kaltsiumsulfaat-2-vesi (kips)	ehituskipsi tootmiseks
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	vasksulfaat-5-vesi (vaskvitriol)	taimekaitsevahendite valmistamisel (bordoo vedelik), värvimistöödel
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	raud(II)sulfaat-7-vesi (raudvitriol)	taimekahjurite tõrjevahend, puidu konserveerimisvahend
$BaSO_4$	baariumsulfaat	värvipigment meditsiinis (röntgenoskoopias)
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	kaaliumalumiiniumsulfaat-12-vesi (maarjas)	värvimistööstuses, meditsiinis (veresulgurina)

Väävelhappe ja sulfaatide kindlakstegemiseks kasutatakse nii vees kui ka hapetes lahustumatu baariumsulfaadi teket. Teised baariumisoolad on aga sool- ja lämmastikhappes lahustuvad.

Katse. Võtame ühte katseklaasi mingi sulfaadi lahust (näiteks Na_2SO_4) ja teise väävelhapet. Lisame mõlemasse baariumkloriidi lahust. Mõlemal juhul moodustub valge värvusega baariumsulfaadi sade:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

Keemilisel analüüsil on vees ja hapetes lahustumatu baariumsulfaadi sademe teke tunnuseks, et uuritavas lahuses on väävelhapet või mingit sulfaati.

Küsimusi ja ülesandeid.

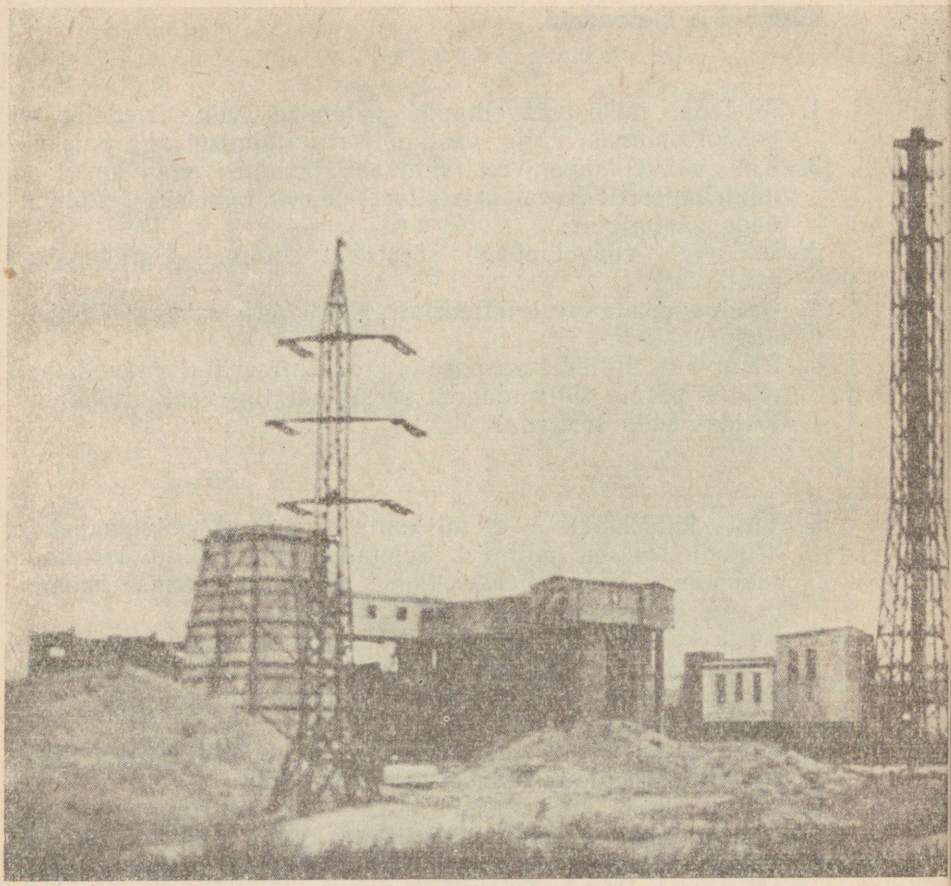
1. Seletada, miks väävelhappe valamisel vette vedelik ei paisku anumast välja, vastupidisel toimimisel aga paiskub.
2. Kas väävelhappe veit siduvaid omadusi saab kasutada naatriumsulfit-7-vee kristallvee kõrvaldamiseks? Põhjendada vastust.
3. Seletada väävelhappe söestavat toimet glükoosisse ($C_6H_{12}O_6$).
4. Kuidas saada vesinikfluoriidi kaltsiumfluoriidist? Põhjendada vastust.
5. Raudvaat, milles transporditi kontsentreeritud väävelhapet, osutus pärast tühjendamist seestpoolt tugevasti sööbinuks. Kuidas seda seletada?

. . .

6. Võtta katseklaasi 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet ja asetada sellesse puitpird. Seletada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et puidu peamise koostisosa — tselluloosi valem on $(C_6H_{10}O_5)_n$.
7. Võtta katseklaasi mõned kaalium- või naatriumnitraadi kristallid, lisada umbes 0,5 ml kontsentreeritud väävelhapet ja soojendada nõrgalt. Seletada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand.
8. Ühes katseklaasis on soolhape, teises väävelhape. Tõestada, millises katseklaasis on väävelhape.
9. Võtta ühte katseklaasi 1—2 ml naatriumkarbonaadi lahust, teise katseklaasi niisama palju naatriumsulfaadi lahust. Lisada mõlemasse baariumkloriidi lahust. Mida täheldate? Kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid. Siis lisada mõlemasse katseklaasi soolhapet. Seletada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

. . .

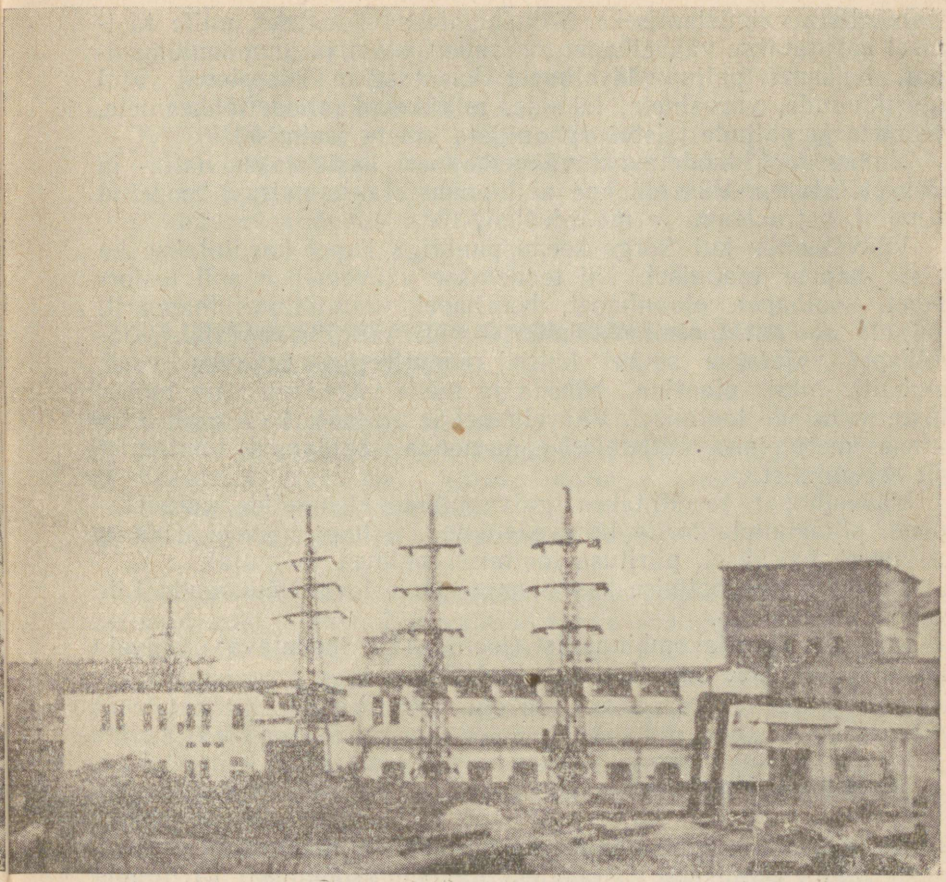
10. Mitme protsendiline on väävelhape, kui ühe mooli väävelтrioksiidi kohta on kaks mooli vett?
11. Arvutada väävelhappe lahuse protsentuaalne kontsentratsioon, kui segati 20 ml 40%-list väävelhapet (tihedusega 1,3) 100 ml veega.
12. Mitu milliliitrit 70%-list väävelhapet (tihedusega 1,61) ja



Joon. 17. Vaade Maardu Keemiakombinaadi väävelhappetsehhile.

vett kulub 250 ml 30%-lise väävelhappe (tihedus 1,22) valmistamiseks?

13. Mitu grammi 10%-list baariumnitraadi lahust kulub 20 ml 40%-lise väävelhappega (tihedus 1,3) reageerimiseks?



§ 7. VÄÄVELHAPPE TÄHTSUS RAHVAMAJANDUSES.

- *Väävelhappe kasutamine rahvamajanduses*
- *Väävelhappe kasutamine teiste hapete tootmisel*
- *Happed, mida toodetakse väävelhappe abil*

Väävelhape on üheks tähtsamaks keemiatööstuse tooteks. Teda kasutatakse kõikides rahvamajandusharudes.

Väga palju väävelhapet (40% toodangust) kasutatakse mine-

raalväetiste valmistamiseks. Tähtsamateks väetisteks, mille tootmisel kasutatakse väävelhapet, on superfosfaat ja ammooniumsulfaat. Niisama palju väävelhapet kasutatakse käesoleval ajal kunstkiudude, värvainete, lakkide, mürkkemikaalide, lõhkeainete, ravimite ja paljude teiste orgaaniliste ainete tootmisel.

Umbes 10% toodetavast väävelhappest kasutatakse nafta- ja kütusetööstuses. Väävelhappe abil puhastatakse naftast toodetud bensiini, petrooleumi ja määrdeõlisid.

Väävelhapet kui kõrge keemispunktiga hapet kasutatakse ka teiste hapete tootmisel. Nii toodetakse väävelhappe abil fosforhapet, soolhapet, etaanhapet, boorhapet, vesinikfluoriidhapet jt. Paljude soolade tootmine toimub samuti väävelhappe abil. Väävelhapet vajatakse suurel hulgal metallurgias, näiteks vase, koobalti, nikli, plaatina, hõbeda ja teiste värviliste ning haruldaste metallide tootmisel. Väävelhapet ja sulfaate kasutatakse ka terasesemete pinna töötlemisel enne nende nikeldamist, tinatamist või kroomimist.

Väävelhapet tarvitatakse galvaaniliste elementide valmistamisel, pliiakumulaatorite täitevedelikuna, nahaparkimisel, suhkru ja siirupi tootmisel, piirituse tootmisel puidust ja mujal.

Väävelhappe tootmise kasvutempo poolest on Nõukogude Liit esikohal maailmas.

Maardu Keemiakombinaadis (joonis 17). toodetavat väävelhapet kasutatakse superfosfaadi tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Põhjendada väävelhappe kasutamist vesinikkloriidi ja -bromiidi saamiseks vastavatest naatriumisooladest. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
2. Miks ei ole võimalik saada väävelhapet kontsentreeritud lämmastikhappe toimel naatriumsulfaadisse?

. . .

3. Mitu liitrit vääveldioksiidi moodustub 12,7 g vase käsitlemisel kontsentreeritud väävelhappega, kui vask reageerib täielikult?
4. Arvutada tekkinud väävelhappe protsentuaalne kontsentratsioon, kui 20 g vääveltrioksiidi absorbeerida 100 ml vees.

5. Mitu liitrit vesinikkloriidi võib saada 585 g naatriumkloriidi reageerimisel väävelhappega?
6. Arvutada, kui palju väävelhapet oleks võimalik saada 8 g väävlist, kui kadusid ei esine.
7. Millist gaasi ja kui palju tekib 6,5 g tsingi reageerimisel a) lahjendatud, b) kontsentreeritud väävelhappega?
8. Mitu grammi väävelhapet on 150 ml-s 60%-lises väävelhappes (tihedus 1,50)?

§ 8. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KIIRUS JA SEDA MÕJUTAVAD TEGURID.

- *Keemilise reaktsiooni kiirus*
- *Näiteid erineva kiirusega kulgevatest reaktsioonidest*
- *Keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvus ainete iseloomust ja kokkupuutepinna suurusest*
- *Kontsentratsiooni ja temperatuuri mõju*

Reaktsiooni kiirus iseloomustab ühes ajaühikus reaktsiooni astunud aine kogust. Kui valame kokku soolhapet ja naatriumhüdroksiidi lahust, toimub reaktsioon silmapilkselt, lõhkeaine plahvatamisel kulgeb reaktsioon sekundi murdosa vältel, raua roostetamine saab ilmsiks aga alles mõne päeva jooksul. Seega võivad reaktsioonid kulgeda väga erineva kiirusega. Mida suurem on keemilise reaktsiooni kiirus, seda kiiremini vastav aine tekib. Alljärgnevalt peatume teguritel, mis mõjutavad keemilise reaktsiooni kiirust.

Reageerivate ainete iseloom. Igapäevasest elust teame, et puit põleb õhus, klaas aga ei põle; raud kattub õhus oksiidikihiga (roostetab), kuld aga ei korrodeeru.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi 1—2 ml soolhapet, teise niisama palju lämmastikhapet. Paneme mõlemasse katseklaasi ühe vaselaastu.

Katsest järeldub, et üks ja sama aine suhtub mitmesugustesse reaktiividesse erinevalt. Soolhappega vask ei reageeri, lämmastikhappega kulgeb aga reaktsioon energiliselt.

1. REAGEERIVATE AINETE KOKKUPUUTEPINNA SUURUS.

Katse 2. Võtame kahte katseklaasi lahjendatud soolhapet. Ühte asetame tsingigraanuli, teise aga niisama palju tsingipulbrit.

Samal tsingikogusel on peenestatult palju suurem pind kui tükilisena. Tsingipulbriga kulgeb reaktsioon intensiivsemalt, sest reageerivate ainete kokkupuutepind on suurem. Samale järeldusele jõuame ka siis, kui võrdleme kriiditüki ja -pulbri reageerimist soolhappega. Ka raudsulfiidi valmistamisel väävlist ja rauast peenestatakse lähteained eelnevalt. Mida suurem on reageerivate ainete kokkupuutepind, seda suurem on reaktsiooni kiirus.

2. REAKTSIOONI KIIRUSE SÕLTUVUS KONTSENTRATSIOONIST.

Katse 3. Valmistame kontsentreeritud soolhappe ja vee segamisel lahused, milles kontsentreeritud soolhappe ja vee mahuvahekord oleks 1:1, 1:4 ja 1:8.

Niiviisi saame lahused, milles soolhappe protsentuaalne kontsentratsioon on vastavalt umbes 20%, 8% ja 4%. Võtame nelja katseklaasi igasse 3 ml lahust: esimesse kontsentreeritud soolhapet (37%-list, teise — 20%-list, kolmandasse 8%-list ja neljandasse 4%-list soolhapet). Asetame igasse katseklaasi tsingigraanuli ja jälgime reaktsioonide kulgemist.

Katsest järeldub, et mida suurem on soolhappe kontsentratsioon, seda intensiivsemalt eraldub vesinikku, s. t. seda suurem on reaktsiooni kiirus. Meenutame söe, väävli või fosfori põletamise katseid õhus ja hapnikus. Ained põlevad hapnikus energilisemalt seepärast, et seal on hapniku kontsentratsioon mitu korda suurem kui õhus. Kõik need näited kinnitavad, et mida suurem on reageerivate ainete kontsentratsioon, seda suurem on ka reaktsiooni kiirus.

3. REAKTSIOONI KIIRUSE SÕLTUVUS TEMPERATUURIST.

Katse 4. Võtame kahte katseklaasi 3—4 ml 8—10%-list soolhapet. Ühe katseklaasi jätame toatemperatuurile, teist soojendame 60—70°-ni, ja asetame siis mõlemasse katseklaasi tsingigraanuli.

Katsest järeldub, et temperatuuri tõusmisel reaktsiooni kiirus kasvab. See on tingitud asjaolust, et kõrgemal temperatuuril on

lahustunud aine osakestel suurem energia ja liikumiskiirus. Et temperatuuri tõstmisel keemilise reaktsiooni kiirus suureneb, teostatakse paljud keemilised reaktsioonid nii laboratooriumis kui ka tööstuses kõrgel temperatuuril.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid erineva kiirusega kulgevatest reaktsioonidest.
2. Tuua näiteid, kuidas reageerivate ainete iseloom mõjutab reaktsiooni kulgemist.
3. Võrrelda söe põlemist õhus ja hapnikus ning seletada toimuvat.

. . .

4. Võtta ühte katseklaasi 1—2 ml soolhapet, teise etaanhapet (äädikhapet), asetada mõlemasse tsingigraanul. Jälgida reaktsiooni käiku ja seletada toimuvat.
5. Võtta kaks hernetera suurust kriiditükki, üks neist peenestada uhmris. Võtta kahte katseklaasi 2—3 ml soolhapet ja asetada ühte kriiditükk, teise kriidipulber. Seletada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand.
6. Puhastada kaks raudtraaditükki liivapaberiga. Ühte neist kuumutada põleti leegis, võrrelda seejärel traatide pindu, seletada toimunut ja kirjutada reaktsiooni võrrand. Miks ühel juhul oksüdeerub raud kiiremini?

. . .

7. Kontsentreeritud 38%-lisest soolhappest (tihedusega 1,19) valmistati lahused, lahjendades soolhapet destilleeritud veega mahuvahekorras 1:1, 1:2 ja 1:4. Arvutada soolhappe protsentuaalne kontsentratsioon nendes lahustes.
8. Arvutada eraldunud vesiniku mass ja maht, kui 3,25 g tsinki reageerib soolhappega.
9. Mitu liitrit lämmastikdioksiidi tekib 6,3 g vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega? Reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi järgi:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$$

10. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 150 g marmori reageerimisel soolhappega, kui marmor sisaldab 90% kaltsiumkarbonaati?

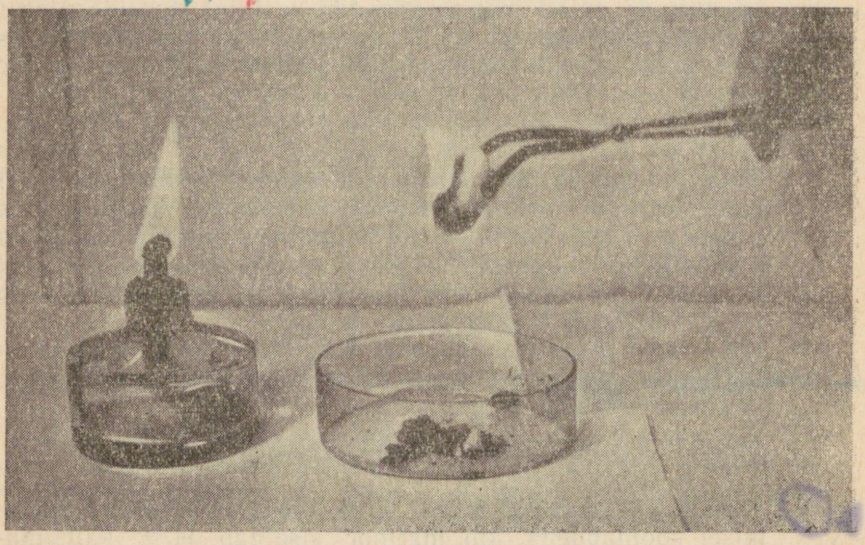
§ 9. KATALÜÜS.

- *Katalüsaatori mõiste*
- *Katalüsaatori toime selgitus*
- *Katalüsaatorite iseloomulikud omadused*
- *Näiteid katalüütiliste protsesside kohta*

Paljud keemilised reaktsioonid kulgevad väga aeglaselt. Teatud ainete lisamisel reaktsioon kiireneb, kusjuures pärast reaktsiooni lõppemist on nende ainete koostis ja hulk samasugune kui enne reaktsiooni.

Katalüsaatoriks nimetatakse ainet, mis muudab reaktsiooni kiirust ning mille keemiline koostis ja kogus on reaktsiooni lõpul sama kui reaktsiooni algul; nähtust ennast nimetatakse katalüüsiks.

Katse 1. Püüame suhkrutükki süüdata. See ei õnnestu. Puistame nüüd suhkrutükile veidi kroom(III)oksiidi (Cr_2O_3) või sigaretituhka ja proovime teda uuesti süüdata. Suhkur süttib ja põleb (joonis 18).



Joon. 18. Suhkrutüki põletamine.

Suhkru põlemisreaktsiooni katalüsaatoriks on antud katses kas kroom(III)oksiid või tuhas sisalduvad liitiumiühendid.

Varem arvati, et katalüsaator kiirendab reaktsiooni ainult oma juuresolekuga, sest katalüsaatori kogus reaktsiooni lõpul jääb endiseks. Nii oleks katalüsaatoril nagu mingi imevõim. Põhjalike uurimistega selgitati, et katalüsaator võtab keemilisest reaktsioonist aktiivselt osa, moodustades reaktsiooni käigus ühendeid, kuid reaktsiooni lõpul vabaneb. Keemilise reaktsiooni võrrandisse ei kirjutata teda seepärast, et reaktsiooni lõpus omandab ta esialgse koostise.

Katalüsaatoreid iseloomustavad järgmised omadused:

1) juba väike katalüsaatori kogus (võrreldes lähteainete hulgaga) kiirendab reaktsiooni käiku;
2) katalüsaator võtab reaktsioonist küll osa, kuid reaktsiooni lõpuks omandab ta esialgse koostise;
3) katalüsaator muudab ainult reaktsiooni kiirust;
4) kui mingi reaktsioon üldse ei kulge, siis katalüsaatoriga teda esile kutsuda ei saa.

Katalüütilised reaktsioonid on väga levinud. Kooli laboratooriumis kasutame kaaliumkloraadi ($KClO_3$) lagunemisreaktsiooni kiirendamiseks katalüsaatorina mangaan(IV)oksiidi (MnO_2). Katalüsaatoritel on suur tähtsus nii looduses kui ka tehnikas. Taimede ja loomade organismides toimuvaid keerukaid ainevahetusprotsesse katalüüsivad bioloogilised katalüsaatorid — *fermendid*. Katalüsaatoreid kasutatakse hapete (väävel- ja lämmastikhape), plastmasside (polüetüleen), sünteetilise kautšuki, ravimite, värvainete, toiduainete (margariin) jpt. ainete valmistamisel. Katalüsaatorite rakendamine võimaldab läbi viia tööstuses neid keemilisi protsesse, mis muidu oleksid praktiliselt teostamatud.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millega seletada, et katalüsaatori toime on efektiivsem siis, kui katalüsaator on hästi peenestatud, võrreldes sellega, kui katalüsaator oleks kompaktse tükina (näiteks metallplaat või metallipulber)?
2. Kuidas seletada katalüsaatori osavõttu keemilisest reaktsioonist?
3. Tuua näiteid katalüütiliste reaktsioonide kohta (lisaks tekstis esitatuile).

. . .

4. Võtta kahte katseklaasi 2—3 ml vesinikperoksiidi lahust, lisada ühte katseklaasi mangaan(IV)oksiidi, teise liiva ja võrrelda hapniku eraldumist. Seletada toimunut, kui vesinikperoksiidi lagunemisreaktsiooni võrrand on järgmine:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

. . .

5. Arvutada, mitu liitrit hapnikku eraldub 150 g 15%-lise vesinikperoksiidi katalüütilisel lagunemisel (reaktsiooni võrrand vt. eelmisest ülesandest).
6. Üle plaatinakatalüsaatori juhiti 10 m^3 kuuma vääveldioksiidi ja õhu segu, milles oli 6% SO_2. Kui palju tekkis vääveltrioksiidi, kui 90% vääveldioksiidist reageeris?

. . .

7. Segati 10 ml 28%-list väävelhapet (tihedus 1,2) ja 20 ml 40%-list väävelhapet (tihedus 1,3). Arvutada tekkinud lahuse väävelhappe sisaldus.

§ 10. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE PÖÖRDUVUS. KEEMILINE TASAKAAL.

- *Pöörduvad ja pöördumatud reaktsioonid*
- *Keemilise tasakaalu mõiste*
- *Keemilise tasakaalu nihkumine temperatuuri ja ainete kontsentratsiooni muutmisel*

Keemilised reaktsioonid jaotatakse pöördumatuteks ja pöörduvateks. Pöördumatud reaktsioonid kulgevad ainult ühes suunas. Sellisteks on näiteks söe põlemisreaktsioon:

$$C + O_2 = CO_2$$

või kaaliumkloraadi lagunemisreaktsioon:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Need reaktsioonid on pöördumatud sellepärast, et vastupidises suunas nad ei kulge, s. t. süsinikdioksiid ei lagune süsinikuks ja hapnikuks:

$$CO_2 \neq C + O_2$$

ning hapnikust ja kaaliumkloriidist ei teki kaaliumkloraat:

$$2KCl + 3O_2 \not\rightleftarrows 2KCl$$

Pöörduva reaktsiooni puhul reaktsiooniproduktid reageerivad omavahel ja moodustavad uuesti lähteaine. Näitena käsitleme vesiniku ja hapniku ühinemisreaktsiooni. Vesiniku ja hapniku segu kuumutamisel (1000° C) toimub plahvatus ning tekib veeaur:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Kui kuumutame aga veeauru 5000° C juures, siis laguneb ta plahvatusega vesinikuks ja hapnikuks:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Reaktsiooni pöörduvust tähistatakse kahe vastassuunalise noolega: $\rightleftarrows$. Seega võime eelmise reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmiselt:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

See näitab, et reaktsioon võib kulgeda nii vasakult paremale kui ka paremalt vasakule.

See reaktsioon kulgeb temperatuuril ~ 1000 °C vasakult paremale, kõrgemal temperatuuril (5000° C) aga paremalt vasakule.

Kui 1000 °C juures vesinikust ja hapnikust tekib veeaur, siis kõrgemal temperatuuril hakkab tekkinud veeaur osaliselt lagunema vesinikuks ja hapnikuks. Teatud temperatuuril on veeauru lagunemisreaktsiooni kiirus niisama suur kui vesinikust ja hapnikust veeauru tekkimisreaktsiooni kiirus. Sel juhul on meil tegemist keemilise tasakaaluga.

Keemiline tasakaal iseloomustab olukorda, kui pöörduvate reaktsioonide kiirused on võrdsed. Antud näite puhul see tähendab, et ühes ajaühikus tekkis ja lagunes võrdne arv vee molekule.

Arvestades eespoolset, võime vee tekke-lagunemisreaktsiooni kohta öelda, et temperatuuri muutmisega saame tasakaalu nihutada. Temperatuuril 4000—5000 °C muutub peamiseks vee lagunemisreaktsioon, temperatuuril 1000—2000 °C on ülekaalus aga vesiniku ja hapniku ühinemisreaktsioon.

Seega temperatuuri muutmisega saab nihutada tasakaalus oleva reaktsiooni tasakaalu.

Tasakaalu saab nihutada ka teisiti.

K a t s e. Võtame katseklaasi 15 ml vett ja lisame ühe tilga küllastunud raud(III)kloriidi ja kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi (KSCN või NH_4SCN) lahust. Segame. Saadud punase värvusega lahuse jaotame võrdselt nelja katseklaasi.

Esimese katseklaasi jätame võrdluseks, teise lisame mõne tilga küllastunud raud(III)kloriidi lahust, kolmandasse niisama palju küllastunud kaaliumtiotsüanaadi lahust ja neljandasse tahket kaaliumkloriidi. Segame kõiki lahuseid ja võrdleme värvusi.

Kirjutame reaktsiooni võrrandi:

$$FeCl_3 + 3KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

Raudtiotsüanaat $[Fe(SCN)_3]$ on punase värvusega. Võrreldes teise, kolmanda ja neljanda katseklaasi sisu värvust esimesega, näeme, et teises ja kolmandas katseklaasis olevad vedelikud on võrdluslahusest punasemad, neljanda katseklaasi sisu aga heledam.

Järelikult nii raud(III)kloriidi kui ka kaaliumtiotsüanaadi lisamine nihutas reaktsiooni tasakaalu paremale (raudtiotsüanaadi tekke suunas), kaaliumkloriidi lisamine nihutas aga tasakaalu vasakule (raud(III)kloriidi ja kaaliumtiotsüanaadi tekke suunas).

Praktiline järeldus tasakaalureaktsioonide kohta: l ä h t e a i n e l i s a m i s e l n i h k u b t a s a k a a l r e a k t s i o o n i s a a d u s t e t e k k e s u u n a s; r e a k t s i o o n i s a a d u s e l i s a m i s e l a g a l ä h t e a i n e t e t e k k e s u u n a s.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Vääveltrioksiidi tekke- ja lagunemisreaktsioon on tasakaalus:

   $$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

   Seletada, kuidas ja milliste ainete kontsentratsiooni muutmisega saab nihutada tasakaalu vääveltrioksiidi tekke suunas.
2. Kui suur on a) ühe grammi, b) ühe gramm-aatomi väävli põlemisel tekkiva vääveldioksiidi maht normaaltingimustel?
3. Mitu liitrit divesiniksulfiidi kulub vasksulfiidi sadestamiseks lahusest, mis sisaldab 0,1 mooli vasksulfaati?

4. Divesiniksulfiidi juhiti 20 g 0,2%-lise pliinitraadi lahusesse. Kui palju moodustus pliisulfiidi?
5. Leida püriidi põlemisreaktsiooni võrrandi koefitsiendid ja arvutada, kui suur on 1 kg püriidi põletamisjääk:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

6. Mitu liitrit vääveldioksiidi on võimalik saada 6 g söe oksüdeerimisel kontsentreeritud väävelhappega?
7. Arvutada, mitme protsendi võrra väheneb naatriumsulfaat-10-vee mass kuumutamisel.

. . .

8. Mitu grammi 0,2%-list väävlishapet on võimalik valmistada ühe grammaatomi väävli oksüdeerimisel kontsentreeritud väävelhappega moodustunud vääveldioksiidi lahustamisel vees?

§ 11. VÄÄVELHAPPE TOOTMISE KONTAKTMENETLUS.

- *Vääveldioksiidi tööstuslikud saamisviisid*
- *Vääveldioksiidi oksüdeerimine*
- *Oksüdatsioonireaktsiooni soojuse kasutamine lähteainete ettesoojendamiseks*
- *Vääveltrioksiidi absorbeerimine*
- *Oleumi moodustumine*

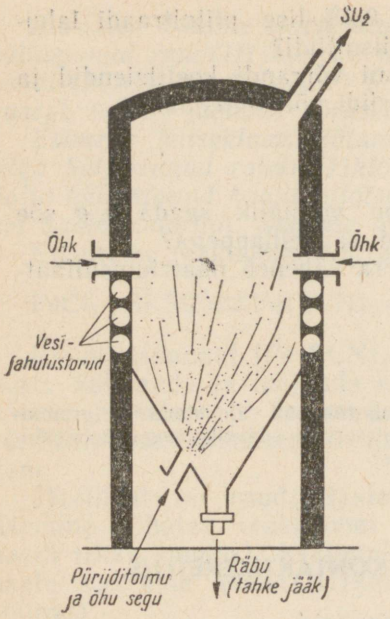
Väävelhappe tootmine kontaktmenetlusel toimub kolmes astmes: 1) vääveldioksiidi saamine, 2) vääveldioksiidi oksüdeerimine vääveltrioksiidiks ja 3) vääveltrioksiidi absorbeerimine.

Vääveldioksiidi tootmise toorainetena kasutatakse peamiselt ehedat väävlit või püriiti (FeS_2). Nii väävli kui ka püriidi põletamisel (särdamisel) moodustub vääveldioksiid:

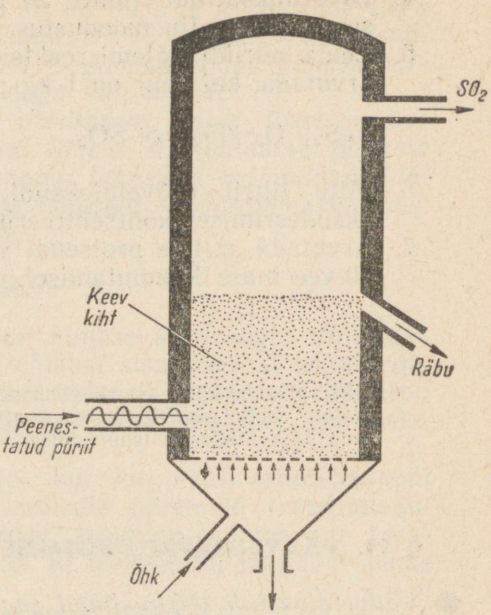
$$S + O_2 = SO_2$$
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Mõlemad reaktsioonid on eksotermilised.

Maardu Keemiakombinaadis saadakse vääveldioksiidi püriiditolmu põletamisel särdamisahjudes. Püriiditolm paisatakse kompressori abil koos põlemiseks vajaliku õhuga läbi vastava pihusti ahju koldesse. Eriavade kaudu juhitakse koldesse veel lisaõhku.



Joon. 19. Püriidi särdamisahi.



Joon. 20. Püriidi särdamine keevas kihis.

Põlemisel tekkiv tahke jääk — räbu — lastakse välja ahju alaosast (joonis 19).

Viimasel ajal kasutatakse püriidi särdamist nn. keevas kihis. Selleks juhitakse alt läbi restil oleva püriidikihi suruõhku, mis paneb püriiditerakesed hõljuma. Väliselt sarnaneb see keemisele, millest ongi tuletatud nimetus — põlemine keevas kihis. Põlemisprotsess toimub seejuures väga intensiivselt (joonis 20).

Püriidi särdamisprotsessi parendamiseks kasutatakse hapnikuga rikastatud õhku. Põlemisreaktsioon toimub seejuures kiiremini, sest hapniku kontsentratsioon on püriidiga kokkupuutuvas gaasis suurem kui tavalises õhus.

Väävli põletamisel tekib võrdlemisi puhas vääveldioksiid, püriidi särdamisel saadakse aga mitmesuguseid lisandeid sisaldav vääveldioksiid. Kuna lisandid nõrgestavad katalüsaatori toi-

met, kõrvaldatakse need gaasi puhastusseadmetest (elektrifiltritest) läbi juhtides.

Vääveldioksiidi oksüdeeritakse katalüsaatoriga täidetud seadmetes, nn. kontaktaparaatides.

Puhastatud vääveldioksiidi ja õhu segu soojendatakse eelnevalt ning juhitakse siis läbi katalüsaatori, mille manulusel vääveldioksiid oksüdeerub vääveltrioksiidiks:

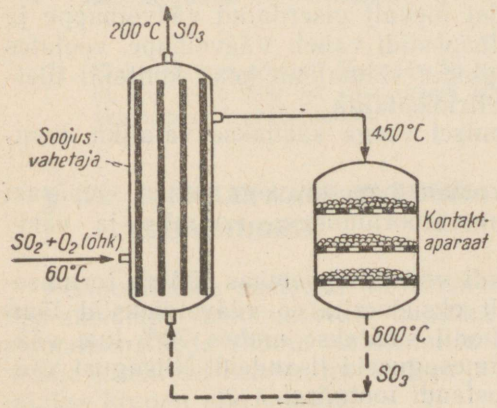
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Katalüsaatorina kasutati varem plaatina, nüüd aga vanaadium(V)oksiidi (V_2O_5).

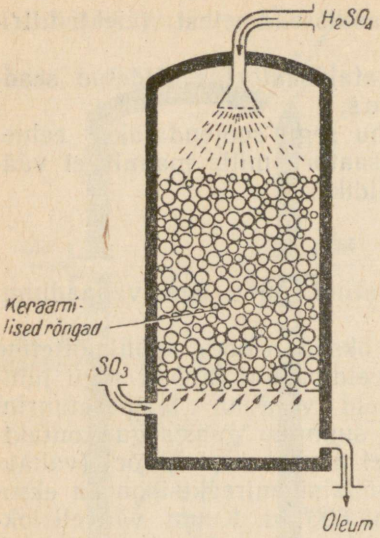
Vääveldioksiidi katalüütilise oksüdatsiooni põhimõtteline skeem on esitatud joonisel 21. Vääveldioksiidi ja õhu segu juhitakse läbi soojusvahetaja, et aineid vajaliku temperatuurini (450°) ette soojendada. Järgnevalt suundub gaasisegu kontaktaparaati, mille restikujulistel riiulitel asub katalüsaator (vanaadium(V)oksiid). Vääveldioksiidi oksüdatsioonireaktsioon on eksotermiline ja temperatuur tõuseb kuni 600°-ni. Kuum vääveltrioksiid juhitakse nüüd uuesti soojusvahetajasse, kus ta soojendab ette kontakteerimisele suunduvat gaasi ning ise jahtub. Vaadeldud tehnoloogilises skeemis kasutatakse reaktsioonisaaduste soojust lähteainete ettesoojendamiseks.

Vääveltrioksiid lahustub hästi kontsentreeritud väävelhappes. Tema absorbeerimiseks ei saa tarvitada vett, sest vääveltrioksiid lahustub vees aeglaselt ja reaktsioon on väga eksotermiline.

Vääveltrioksiidi lahustumisel väävelhappes reageerib väävel-



Joon. 21. Vääveldioksiidi katalüütilise oksüdatsiooni skeem.



Joon. 22. Vääveltrioksiidi absorbeerimine.

trioksiid algul väävelhappes sisalduva veega (kontsentreeritud väävelhappes on tavaliselt kuni 5% vett):

$SO_3 + H_2O$ (väävelhappes) $= H_2SO_4$

ja moodustab 100%-lise väävelhappe. Ülejäänud vääveltrioksiid lahustub viimases, tekitades oleumi.

Vääveltrioksiidi absorbeerimine toimub piserdusabsorberis (joonis 22). Absorber kujutab endast happekindlast materjalist valmistatud silindrit, mis on täidetud keraamiliste rõngastega, et soodustada kokkupuutumist ülevalt piserdatud väävelhappe ja alt juhitava gaasilise vääveltrioksiidi vahel. Väävelhape, voolates mööda keraamiliste torude pinda, võimaldab head kontakti ülespoole tõusva gaasilise vääveltrioksiidiga.

Saadud oleumi lahjendamisel veega saadakse vajaliku kontsentratsiooniga väävelhape.

Kontaktmeetodil toodetav väävelhape on väga puhas, seepärast kasutatakse teda keemialaboratooriumides, ravimite ja värvainete valmistamisel jm.

Maardu Keemiakombinaadi väävelhappetehas töötab tornmeetodil. Selle meetodi kohaselt oksüdeeritakse vääveldioksiid lämmastikoksiididega. Tornmeetodil saadakse umbes 70%-line väävelhape ning ta sisaldab mitmesuguseid lisandeid. Niisugust väävelhapet kasutatakse superfosfaadi tootmisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuletada meelde reaktsioonide kulgemise tingimusi ning seletada, mispärast püriidi särdamisahjus tolmukujuline püriit põleb palju intensiivsemalt kui püriiditükid.
2. Millised toorained väävelhappe tootmiseks on kõige kasulikumad ja mispärast?
3. Kasutada skeemi joonisel 21 ja seletada, kuidas on korraldatud väävelhappe katalüütilise oksüdatsiooni temperatuurirežiim.
4. Võrrelda vääveltrioksiidi lahustumist vees ja kontsentreeritud väävelhappes.

. . .

5. Mitu grammi vääveltrioksiidi peab reageerima 100 ml 95%-lise väävelhappega (tihedus 1,83), et saada 100%-list väävelhapet?
6. Kui palju väävelhapet on võimalik laboratoorselt valmistada 100 g väävlist, kui saagise protsent on 85?
7. 100 kg püriidimaagi särdamisel saadi 90 kg vääveldioksiidi. Arvutada, mitu protsenti sisaldas püriidimaak lisandeid.
8. Mitu liitrit õhku kulub 200 kg püriidimaagi põletamiseks, kui maak sisaldab 45% FeS_2?
9. Mitu kuupmeetrit hapnikku reageerib 10 m^3 vääveldioksiidiga? (Arvutada peast!)
10. Reaktsiooni tulemusena moodustus üks mool vääveltrioksiidi. Mitu liitrit kulus selleks vääveldioksiidi ja hapnikku, kui kadusid ei esinenud? (Arvutada peast!)

. . .

11. Elektrijaamas põletati iga päev 50 tonni sütt, mis sisaldas 1,2% väävlit. Kui palju 98%-list väävelhapet võiks toota ühes kuus tekkinud vääveldioksiidi ärakasutamisel?

§ 12. LÜHIÜLEVAADE VI RÜHMA PEA-ALARÜHMA ELEMENTIDEST.

Perioodilisuse süsteemi VI rühm koosneb kahest alarühmast. Pea-alarühma moodustavad hapnik, väävel, seleen, telluur ja poloonium. Seda rühma nimetatakse hapnikurühmaks. Kõrvalalarühma kuuluvad kroom, molübdeen ja volfram. Seda rühma nimetatakse kroomi alarühmaks.

TRU Raamatukogu

Koostiselt sarnased on hapnikurühma vesinikuühendid (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te). Vesinikuühendid (välja arvatud vesi) on värvuseta, mürgised, ebameeldiva lõhnaga gaasid. Nende vesilahused on nõrgad happed, sooli nimetatakse vastavalt sulfiidideks, seleniidideks ja telluriidideks.

Hapnikurühma elementide aatomid sisaldavad kuus valentselektroni. See tingib nende elementide mittemetallilisi omadusi. Võttes juurde kaks elektroni, muutuvad nende elementide aatomid negatiivselt kahevalentseteks ioonideks. Sellistena esinevadki hapnikurühma elemendid ühendites vesiniku ja metallidega.

Sarnaseid omadusi on ka hapnikurühma elementide hapnikuühendeil (SO_2, SeO_2, TeO_2). Nii nagu vääveldioksiid, tekivad ka seleen- ja telluurdioksiid põlemisel. Nende vesilahused on nõrgad happed (väävlishape — H_2SO_3, seleenishape — H_2SeO_3, telluurishape — H_2TeO_3). Tugevate oksüdeerijate toimel ja vee juuresolekul oksüdeeruvad SeO_2 ja TeO_2 vastavalt seleenhappeks H_2SeO_4 ja telluurhappeks H_2TeO_4. Metallidega moodustavad need happed soolasid (Na_2SeO_4, $BaSeO_4$ jne.).

Ühendites hapnikuga on hapnikurühma elementide valents +4 või +6. Näiteks

$\overset{+4}{H_2SO_3}$, $\overset{+6}{H_2SO_4}$, $\overset{+4}{H_2SeO_3}$, $\overset{+6}{H_2SeO_4}$ jne.

Hapnikurühma elementidel on ka olulisi erinevusi. Hapnik on värvuseta gaas, väävel aga kollane tahke aine. Ka seleen ja telluur on mittemetallid, kuigi neil ilmneb ka metallilisi omadusi. Seleen on tahke, kristalne, metalse läikega aine. Metallidega sarnaneb ta ka oma elektrijuhtivuse poolest. Seleeni elektrijuhtivus suureneb tunduvalt tema valgustamisel. See võimaldab seleeni kasutada valgussignaalaparaatide valmistamisel ning televisioonis. Ka telluuril on metalne läige ning ta juhib hästi soojust ja elektrit.

Järjenumbri suurenemisel rühmas muutuvad seaduspäraselt elementide omadused. Igal järgmisel elemendil on aatomi raadius suurem ning valentselektronid seetõttu kergemini loovutatavad. Metallilised omadused suurenevad ülalt alla.

Viimane hapnikurühma element — poloonium — on radioaktiivne. Järgnevas tabelis on toodud hapnikurühma elementide tähtsamad konstandid ja ühendid.

Tabel 3.

	Hapnik	Väävel	Seleen	Telluur
Sümbol	O	S	Se	Te
Aatommass	16	32	79	128
Agregaatolek harilikul temperatuuril	gaas	tahke aine	tahke aine	tahke aine
Tihedus	1,12 (vedel)	2,07	4,80	6,24
Sulamispunkt (°C)	— 216,6	112,8	220	452
Valents vesiniku suhtes	2	2	2	2
Vesinikuühendite valemid	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Valents hapniku suhtes	—	+4 ja +6	+4 ja +6	+4 ja +6
Tähtsamad oksiidid	—	SO_2 SO_3	SeO_2 SeO_3	TeO_2 TeO_3
Happed	—	H_2SO_3 H_2SO_4	H_2SeO_3 H_2SeO_4	H_2TeO_3 H_2TeO_4

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest väävel ja hapnik a) erinevad, b) sarnanevad?
2. Iseloomustada hapnikurühma elementide füüsikalisi omadusi ja nende muutumist rühmas.

. . .

3. Mitu liitrit divesiniksulfiidi on võimalik valmistada 32 g

väävlist ja mitu liitrit vesinikku selleks kulub? (Arvutada peast!)

4. Kirjutada divesiniksulfiidi põlemisreaktsiooni võrrand ja leida, mitu kuupmeetrit vääveldioksiidi tekib 25 m^3 H_2S põlemisel. (Arvutada peast!)

. . .

5. 10 ml kontsentreeritud 96%-lisele väävelhappele (tihedus 1,84) lisati 10 ml 50%-list väävelhapet (tihedus 1,3). Arvutada väävelhappe protsendiline sisaldus tekkinud lahuses.
6. 60 g püriidimaaki, mis sisaldas 60% FeS_2, põletati ja tekkinud vääveldioksiid lahustati 20 l vees. Arvutada väävlishappe protsentuaalne sisaldus selles lahuses.
7. Laboratoorselt valmistati väävelhapet. Selleks põletati 3,2 g väävlit, tekkinud vääveldioksiid oksüdeeriti kroom(III)oksiid katalüsaatori manulusel vääveltrioksiidiks, kusjuures reageeris 35% vääveldioksiidist. Arvutada tekkinud vääveltrioksiidi hulk. Kui palju saaks sellest valmistada 1%-list väävelhapet?

III. ELEKTROLÜÜTILISE DISSOTSIATSIOONI TEOORIA.

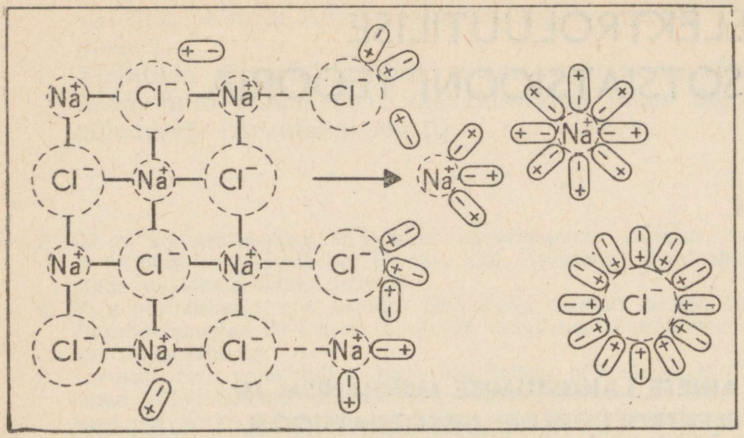
§ 1. AINETE LAHUSTUMISE MEHHANISM JA ELEKTROLÜÜTILINE DISSOTSIATSIOON.

- *Kristallivõre lagunemine*
- *Ioonide hüdratatsioon*
- *Polaarsete molekulide hüdratatsioon*
- *Dissotsiatsioon ja molarisatsioon*
- *Elektrolüüdid ja mitteelektrolüüdid*
- *Elektrolüütilise dissotsiatsiooni põhjused*

Ioonilise sidemega ühendid on tahkes olekus kristalsed ained, mille kristallivõre sõlmedes on erinimeliselt laetud ioonid. Ioonidevaheline külgetõmbejõud põhjustab kristallivõre püsimise tahkes olekus. Kui viime aga kristalli vette, toimub aine lahustumine.

Lahustumisprotsessi seletame naatriumkloriidi lahustumise näitel. Naatriumkloriidi kristalli pinnal asetsevad naatrium- ja kloriidioone ümbritsevad polaarsed vee molekulid. Seejuures orienteeruvad vee molekulid nii, et osa neist pöördub positiivsete poolustega kloriidiooni suunas ja teine osa pöördub oma negatiivsete poolustega naatriumioonide poole. Kui iooni ja vee dipoolide vaheline side muutub tugevamaks ioonidevahelisest külgetõmbest kristallivõres, siis ioon eemaldub kristallivõrest. Selle protsessi mehhanismi iseloomustab joonis 23. Ioonilise sidemega ainete (soolade, aluste) lahustumisel vees eralduvad ioonid kristallivõrest lahusesse. Naatriumkloriidi lahustumisel vees kulgeva reaktsiooni võime üles kirjutada järgmiselt:

$$NaCl + (m+n)H_2O \rightarrow Na^+(H_2O)_n + Cl^-(H_2O)_m$$



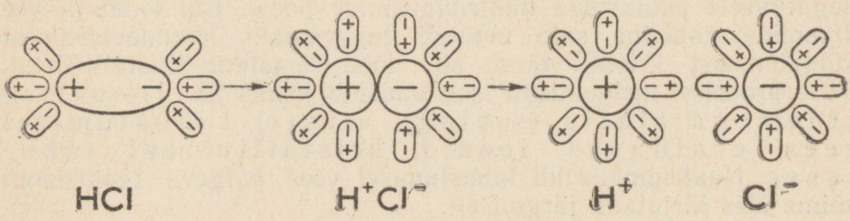
Joon. 23. Naatriumkloriidi kristalli lahustumine vees.

n tähistab vee molekulide arvu, mis ümbritseb lahuses naatriumiooni, *m* — vastavalt kloriidiiooni.

Vee molekulidega ümbritsetud iooni nimetatakse hüdratiseeritud iooniks (*hydor* — kreeka keeles *vesi*). Joonisest nähtub, et antud juhul $n=8$ ja $m=12$. Tegelikult võivad *n* ja *m* väärtused olla väga erinevad, sõltuvalt katse tingimustest. Seepärast väljendatakse reaktsiooni võrrand tavaliselt lihtsustatult:

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

Polaarse ehitusega ühendite (näiteks gaasilise vesinikkloriidi) lahustamisel vees polaarse molekuli otste külge tõmbunud vee molekulid nagu venitaksid molekuli pikemaks. Kui polaarse mole-



Joon. 24. Vesinikkloriidi molekuli lahustumine vees.

kuli erinimelised poolused on teineteisest küllalt kaugel, laguneb polaarne molekul ioonideks (joonis 24).

Ioonide tekkimist polaarsete molekulide lahustumisel vees võib lihtsustatult väljendada järgmiste võrranditega:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$HF \rightarrow H^+ + F^-$$

Ioonide eraldumist ioonivõrest või ioonide tekkimist polaarse ühendi molekulide lahustumisel vees nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks (*dissociatio* — lagunemine).

Kuna vesilahuses on ioonid ja vee molekulid alatises korrapäratus liikumises, võivad ioonid kokku põrgates moodustada molekule, mis hiljem võivad uuesti ioonideks laguneda. Ioonide ühinemist molekulideks võib avaldada reaktsiooni võrrandiga:

$$H^+ + F^- \rightarrow HF$$

Ioonide ühinemist molekulideks nimetatakse molarisatsiooniks. Molarisatsiooniprotsess on vastupidine dissotsiatsiooniga.

Seega kulgeb lahuses kaks vastupidist protsessi — dissotsiatsioon ja molarisatsioon. Vesinikfluoriidi elektrolüütilist dissotsiatsiooni võib väljendada tasakaalu võrrandiga:

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

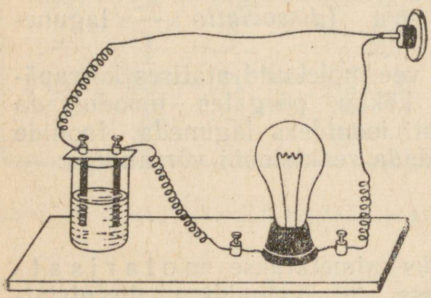
Elektrolüütiline dissotsiatsioon toimub elektrivoolu kasutamiseta, sest ioonid olid ioonilise ehitusega aine kristallivõres juba enne lahustumist või siis moodustuvad polaarse molekuli lagunemisel. Seejuures jääb ka vesilahus elektriliselt neutraalseks, sest positiivsete ioonide laengute üldarv võrdub negatiivsete ioonide laengute üldarvuga.

Vesinikfluoriidi dissotsiatsioon kujutab endast pöörduvat reaktsiooni. Lahuse lahjendamisel suureneb dissotsiatsioon, kontsentreeritud lahuses toimuvad aga ioonide kokkupõrked sagedamini, s. t. molarisatsioonireaktsioon on ülekaalus:

$$HF \underset{\text{molarisatsioon}}{\overset{\text{dissotsiatsioon}}{\rightleftarrows}} H^+ + F^-$$

Proovime elektrijuhtivuse määramise seadmega (joonis 25)

järgmiste lahuste elektrijuhtivust: destilleeritud vesi, suhkru lahus, vesinikkloriidhape, väävelhape, naatriumkloriidi lahus, kaaliumhüdroksiidi lahus. Lambi süttimine osutab, et *hapete, soolade ja aluste vesilahused juhivad elektrit.* Neid aineid nimetatakse *elektrolüütideks*. Destilleeritud vesi, samuti ka paljude orgaaniliste ainete (suhkru, piirituse jt.) vesilahused elektrivoolu ei juhi. Need on *mitteelektrolüüdid*.



Joon. 25. Lahuste elektrijuhtivuse määramine.

Elektrolüüdid on ained, mis vesilahustes dissotsieeruvad ioonideks. Ioonid võivad lahuses moodustuda kahel eri viisil: 1) ioonilise struktuuriga ainete lahustumisel vees (soolad, hüdroksiidid); 2) mõned ained, mis gaasilises, vedelas või tahkes olekus ioone ei sisalda, võivad lahustumisel tekitada ioone. Näiteks gaasiline vesinikkloriid ja vedel kontsentreeritud väävelhape koosnevad molekulidest, lahustumisel vees tekivad aga ioonid.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria püstitas nimekas rootsi teadlane *Svante Arrhenius* 1887. aastal.

Elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks ei ole vaja kasutada elektrivoolu. Mis on siis selle protsessi põhjuseks? Füüsikast on teada, et kahe erinimelise elektrilaengu vaheline külgetõmbejõud ei sõltu ainult laengute suurusest ja nendevahelisest kaugusest, vaid ka *keskkonnast*. Külgetõmbejõud on kõige suurem õhuta ruumis ja gaasides, eetris on see 4 korda, piirituses 25 korda ja vees 81 korda väiksem kui õhuta ruumis. See tähendab, et vesilahuses on elektrolüüdi erinimeliste ioonide vahelised külgetõmbejõud 81 korda väiksemad kui kristallides ja vee dipoolid, mis ümbritsevad ioone kristallivõres, lõhestavadki kristalli.



S. Arrhenius (1859—1927).

Elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks nimetatakse aine lagunemist ioonideks lahusti molekulide toimel. Lahusteid, milles toimub dissotsiatsioon, nimetatakse ioniseerivateks ja aineid, mis lagunevad ioonideks, nimetatakse elektrolüütideks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjeldada kaaliumkloriidi kristallivõre ehitust ja seletada tema lahustumisprotsessi mehhanismi.
2. Mille poolest erineb naatriumkloriidi ja vesinikkloriidi dissotsiatsioon?

3. Arvestades, et elektrolüütiline dissotsiatsiooniprotsess kujutab endast tasakaalureaktsiooni, ja meenutades tingimusi, millega saab nihutada tasakaalureaktsioonide suunda, seletada, mis toimub a) vesinikfluoriidhappe lahjendamisel, b) vesinikfluoriidhappe kontsentreerimisel.
4. Kuidas moodustuvad vesilahusesse hüdratiseeritud ioonid?
5. Millised alljärgnevatest ainetest kuuluvad a) elektrolüütide, b) mitteelektrolüütide hulka: kaaliumkloriid, piiritus, naatriumhüdroksiid, glütseriin, väävelhape, glükoos?

. . .

6. Mitu liitrit vesinikku reageerib 20 l hapnikuga? Arvutada peast.
7. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 2 mooli kaltsiumkarbonaadi reageerimisel soolhappega? Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid lahendada peast.
8. 6,3 g vasepulbrit reageeris klooriga. Reaktsioonisaadus lahustati 100 g vees. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.
9. Arvutada kaaliumkloriidi protsentuaalne koostis.
10. Suhkrupeeditaimi pritsiti kahjurite tõrjeks 3,5%-lise baariumkloriidi lahusega. Mitu grammi baariumkloriidi kulub 25 kg pritsimislahuse valmistamiseks?

. . .

11. Segati 10 g 10%-list soolhapet 10 g 10%-lise kaaliumhüdroksiidi lahusega. Arvutada tekkinud lahuse protsendiline koostis.
12. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 200 g lubjakivi põletamisel, kui viimases on 85% kaltsiumkarbonaati?
13. Mitu liitrit hapnikku võib saada 50 g kaaliumkloraadi ja mangaan(IV) oksiidi segu kuumutamisel, kui segus on 5% mangaan(IV)oksiidi?

§ 2. HAPETE, ALUSTE JA SOOLADE DISSOTSIATSIOON.

- *Hapete, aluste ja soolade defineerimine elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria alusel*
- *Astmeline dissotsiatsioon*

1. HAPETE DISSOTSIATSIOON.

Hapete vesilahustel on palju ühiseid omadusi. Reageerimisel metallide, aluseliste oksiidide ja alustega moodustavad nad sooli. Hapete vesilahused muudavad indikaatorite värvust ja on hapu

maitsega. Kõik need omadused avalduvad ainult vesilahuses, sest selles toimub elektrolüütiline dissotsiatsioon. Kirjutame soola lämmastikhappe elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrandi:

$$HCl \rightarrow \underset{\text{vesinik-ioon}}{H^+} + \underset{\text{kloriid-ioon}}{Cl^-}$$

$$HNO_3 \rightarrow \underset{\text{vesinik-ioon}}{H^+} + \underset{\text{nitraat-ioon}}{NO_3^-}$$

Võrranditest selgub, et hapete dissotsiatsioonil tekivad positiivsed vesinikioonid ja negatiivsed happejääkioonid.

Mitmealuseliste hapete dissotsieerumine toimub astmeliselt. Esmalt eraldub üks vesinikioon:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

Happejäägist — vesiniksulfaatioonist — eraldub teine vesinikioon:

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

Väävelhappe üldist dissotsiatsiooni võime avaldada järgmise võrrandiga:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Ortofosforhape kui kolmealuseline hape dissotsieerub kolmes astmes ehk järgus:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows \underbrace{H^+ + H_2PO_4^-}_{\text{I järk}} \rightleftarrows \underbrace{2H^+ + HPO_4^{2-}}_{\text{II järk}} \rightleftarrows \underbrace{3H^+ + PO_4^{3-}}_{\text{III järk}}$$

Ortofosforhappe üldist dissotsiatsiooni võiksime kirjutada järgmiselt:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$$

Mitmealuseliste hapete dissotsiatsioon toimub peamiselt ainult esimeses järgus ja alles happe lahuse tugeval lahjendamisel veega suureneb dissotsiatsioon järk-järgult. Näiteks fosforhappe puhul toimub esimese järgu dissotsiatsioon 26% ulatuses,

teises järgus 0,11% ja kolmandas järgus 0,001%, s. t. et praktiliselt fosforhappe lahuses puuduvad fosfaatioonid (PO_4^{3-}). Esimeses järgus dissotsieeruvad ka divesiniksulfiidhape ja süsihape. Väävelhape kui tugev hape dissotsieerub ka teises järgus.

Hapete dissotsiatsioonivõrrandite võrdlemisest järeldub:

kõikide hapete dissotsiatsioonil tekivad vesinikioonid (H^+).

Ainete lahustumisprotsessi kirjeldamisel nägime, et lahusesse tekivad mitte ioonid, vaid hüdratiseeritud ioonid. Ka hapete dissotsiatsioonil tekkinud vesinikioonid on hüdratiseerunud:

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Vesinikiooni ümber võib olla ka rohkem vee molekule. Hüdratiseeritud vesinikiooni nimetatakse hüdrooniumiooniks. Kuigi reaktsiooni võrrandites kirjutame vesinikiooni (H^+) sümboli, mõistame selle all tegelikult hüdrooniumiooni.

2. ALUSTE DISSOTSIATSIOON.

Aluste vesilahustel on rida ühiseid keemilisi omadusi. Aluste reageerimisel hapete või happeliste oksiididega tekib sool, aluste vesilahuste toimel muutub indikaatorite värvus jne. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria annab seletuse, miks on see nii. Võrdleme järgmiste aluste dissotsiatsiooni võrrandeid:

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

Kaltsiumhüdroksiid dissotsieerub astmeliselt:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow \underbrace{Ca(OH)^+ + OH^-}_{\text{I aste}} \rightleftarrows \underbrace{Ca^{2+} + OH^- + OH^-}_{\text{II aste}}$$

Kaltsiumhüdroksiidi üldine dissotsiatsioon on avaldatav järgmiselt:

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

Kõikidel juhtudel tekib negatiivselt laetud ioonidena ainult hüdroksiidioon (OH^-). Seega võime aluseid defineerida elektrolüütilise dissotsiatsiooni kohaselt järgmiselt:

aluste elektrolüütilisel dissotsiatsioonil tekivad hüdroksiidioonid.

Joonisel 23 näeme lihtsoola (naatriumkloriidi) lahustumise ja hüdratatsiooni kemismi.

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

Analoogiliselt dissotsieeruvad ka teised lihtsoolad:

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Vesiniksoolad dissotsieeruvad järgmiselt:

$$NaHCO_3 \rightarrow \underbrace{Na^+ + HCO_3^-}_{\text{I aste}}$$

$$KHSO_4 \rightarrow \underbrace{K^+ + HSO_4^-}_{\text{I aste}} \rightleftarrows \underbrace{K^+ + H^+ + SO_4^{2-}}_{\text{II aste}}$$

Paljud vesiniksoolad dissotsieeruvad praktiliselt ainult esimeses astmes.

Võrreldes neid reaktsiooni võrrandeid, võime anda sooladele elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria järgi järgmise definitsiooni.

Lihtsoolad dissotsieeruvad vesilahustes positiivselt laetud metallioonideks ja negatiivselt laetud happejääkioonideks.

Nii hapete, aluste kui ka soolade dissotsiatsioonil tekkinud ioonide positiivsete laengute arv võrdub alati ioonide negatiivsete laengute arvuga. Seda tuleb alati meeles pidada dissotsiatsiooni võrrandite koostamisel.

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{+3} + 3SO_4^{2-}$$

Alumiiniumsulfaadi dissotsiatsioonil tekib 2 alumiiniumiooni:
$2 \cdot (+3) = +6$ laenguühikut
ja 3 sulfaatiooni:
$3 \cdot (-2) = -6$ laenguühikut.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda hapete, aluste ja soolade elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrandeid. Mis on neis ühist ja mille poolest nad erinevad?
2. Lahuses sisalduvad naatrium-, kaalium-, vesinik- ja sulfaatioonid. Millise reaktsiooniga on lahus (kas happeline, aluseline või neutraalne)?
3. Lahuses on naatrium-, baarium-, kloriid-, nitraat- ja hüdroksiidioonid. Millise reaktsiooniga on lahus?
4. Seletada hüdrooniumioonide teket, kui vesinikioon hüdratiseerub nelja vee molekuliga.

. . .

5. Mitu liitrit hapnikku tekib 0,5 mooli kaaliumkloriidi lagunemisel? Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid arvutada peast.
6. Plahvatas segu, mis koosnes 22,4 l vesinikust ja 20 l hapnikust. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja vastata siis peast küsimustele: a) mitu grammi tekkis vett; b) missugust gaasi ja kui palju mahuliselt jäi reageerimata?
7. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 100 g tehnilise kaaliumkarbonaadi reageerimisel väävelhappega, kui kaaliumkarbonaat sisaldab 10% lisandeid?
8. 5 g vääveltrioksiidi lahustati 50 g vees. Leida, mitme protsendiline väävelhape seejuures moodustub.
9. Mitu grammi 10%-list soolhapet kulub 0,25 mooli kaltsiumoksiidiga reageerimiseks?

. . .

10. 6 g vääveltrioksiidi juhiti 150 ml 96%-lisse väävelhappesse (tihedus 1,84). Arvutada tekkinud lahuse väävelhappe protsendiline sisaldus.

§ 3. IOONIDE OMADUSED.

- *Aatomi ja iooni elektronkatte erinevus*
- *Aatomite ja ioonide omaduste erinevus*
- *Hüdratiseeritud ioonide värvus*
- *Ioonide liikumine lahustes*
- *Anioonid ja katioonid*

Ioonid erinevad vastavate elementide aatomitest elektronide arvu poolest. Aatomis kui neutraalses osakeses tasakaalustub tuuma laeng aatomi kõikide elektronide laenguga. Elektronide juurdevõtmisel moodustub negatiivne ioon ja loovutamisel positiivne ioon. Võrdleme näiteks naatriumi ja kloori aatomi ja iooni elektroniisi valemeid:

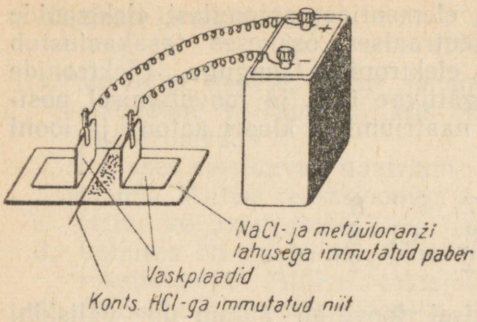
	1		0		7		8
Na	8	Na^+	8	Cl	8	Cl^-	8
	2		2		2		2

Naatriumiooni moodustamisel loovutab aatom ühe väliskihi elektroni, tema tuuma laeng on +11, elektronide kogulaeng −10, järelikult on ioon positiivselt ühevalentne: Na^+. Taoliselt arutledes jõuame järeldusele, et kloriidiooni valents on −1 (Cl^-), kaltsiumioonil +2 (Ca^{2+}) jne.

Ioonid erinevad aatomitest mitte ainult elektroniliselt struktuurilt ja laengu olemasolu tõttu, vaid ka keemilistelt omadustelt. Kloori molekul koosneb kahest aatomist. Ta on kollakasrohelise värvusega mürgine gaas, mille vesilahus on terava lõhnaga ja mürgine. Kloriidioonid on värvuseta, lõhnata ja võivad esineda ainult ühendite koostises ning dissotsieerunult lahuses (näit. keedusoola lahuses). Kui keemilise reaktsiooni tulemusena tekivad lahusesse vesiniku aatomid, siis ühinevad need kiiresti molekulideks ja eralduvad gaasilise ainena. Vesinikioonid aga lahusest ei eraldu, kuid põhjustavad happelist keskkonda. Naatriumi aatomid reageerivad veega energiliselt, naatriumioonid, mis on eraldunud vette naatriumisoolade dissotsiatsioonil, liiguvad vees rahulikult.

Järelikult on elektronide arvu muutumine uute omaduste ilmnemise põhjuseks.

Ioonidel võib olla erinev värvus. K^+, Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- jpt. ioonid ei anna lahusele värvust. Ka hüdratiseerimata vaskioonid Cu^{2+}on värvuseta (võrrelda veevaba $CuSO_4$ värvust kristallhüdraadiga), hüdratiseeritud vaskioonid on aga sinise värvusega. Lahustades veevaba vasksulfaati (värvuseta) vees, moodustub vaskioonide hüdratiseerumise tõttu sinise värvusega lahus. Kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lahustamisel vees saadakse hüdratiseeritud manganaatioonide (MnO_4^-) tõttu lillaka värvusega lahus, kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) lahus on oranž hüdratiseeritud dikromaatioonide (Cr_2O_7) ja raud(III)kloriidi lahus on pruunikaskollane hüdratiseeritud raud(III)ioonide (Fe^{3+}) tõttu.



Joon. 26. Ioonide liikumise demonstreerimise seadme skeem.

Hüdratiseeritud ioonid on lahuses väga liikuvad, seepärast toimuvad ka ioonidevahelised reaktsioonid lahuses väga kiiresti. Vesinikioonide liikumist võib demonstreerida järgmise katsega.

K a t s e. Lisame 4—5 ml küllastunud naatriumkloriidi lahusele 3—4 tilka metüüloranži; saadud lahuses immutame filterpabeririba (laius 3—4 cm, pikkus 6—7 cm). Koostame seadme vastavalt joonisele 26. Filterpaberi keskele asetame pintsettide abil kontsentreeritud soolhappes immutatud niidi (niit peab olema sirgelt) ja niidist võrdsetele kaugustele paneme vaskplaadid (vaskplaadid on vastu paberit asetatud pinna poolt märjastatud küllastunud naatriumkloriidi lahusega). Vesinikkloriidi dissotsiatsioonil tekkinud vesinikioonide tõttu värvub niidi ümbrus roosakaks. Voolu sisselülitamisel hakkab roosa värvus levima selle vaskplaadi poole, mis on ühendatud akumulaatori «—» klemmiga (katoodiga). Vesinikioonid liiguvad katoodi suunas. Samas suunas liiguvad ka metallioonid, seepärast nimetatakse neid katioonideks.

«+»-elektroodi — anoodi — suunas liikuvaid negatiivse laenguga ioone (näiteks kloriidioon Cl^-, hüdroksiidioon OH^- jt.) nimetatakse anioonideks.

P o s i t i i v s e l a e n g u g a i o o n e n i m e t a t a k s e k a t i o o n i d e k s, n e g a t i i v s e l a e n g u g a i o o n e — a n i o o n i d e k s.

Lahuses on ioonid pidevas korrapäratus liikumises, kuid elektrivoolu toimel muutub ioonide liikumine korrapäraseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda järgmiste aatomite ja ioonide ehitust ning omadusi: a) kaalium, kaaliumioon, b) jood, jodiidioon, c) broom, bromiidioon.
2. Kuidas erinevad teineteisest vastava elemendi iooni ja aatomi massid?

. . .

3. Võtta kuiva katseklaasi mõned vasksulfaat-5-vee kristallid ja kuumutada, kuni katseklaasi sisu muutub valgeks (vältida liigset kuumutamist, et vasksulfaadi lagunemisel ei moodustuks musta värvusega vask(II)oksiid). Pärast katseklaasi jahtumist lisada tilkhaaval vett ja jälgida värvuse muutumist. Millised muutused toimusid vaskiooonidega?
4. Võtta ühte katseklaasi kaaliumjodiidi lahust, teise joodi lahust. Lisada mõlemasse tärklise lahust. Mida täheldate? Seletada katse sisu.

. . .

5. Arvutada kristallvee sisaldus vask(II)sulfaat-5-vees.
6. Valmistatakse 50 g 5%-list vasksulfaadi lahust. Kui palju kulub selleks a) vasksulfaati, b) vasksulfaat-5-vett?
7. Mitu liitrit hapnikku ja vääveldioksiidi kulub 4 mooli vääveltrioksiidi saamiseks? Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid arvutada peast.
8. Mitu liitrit õhku kulub 1 kg söe põletamiseks, kui süsi sisaldab 92% süsinikku?

. . .

9. 150 g 3%-lisele naatriumkloriidi lahusele lisati 30 g 5%-list naatriumkloriidi lahust ja 80 g vett. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne koostis.
10. Mitu liitrit süsinikdioksiidi eraldub, kui 10 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) reageerib kontsentreeritud väävelhappega ja 30% süsinikust oksüdeerub?
11. 6,3 g vaske reageeris kontsentreeritud väävelhappega. Tekkinud gaas oksüdeeriti plaatinakatalüsaatori manulusel ja saadusel lasti reageerida 100 g veega. Millise aine lahus saadi? Kui suur on selle lahuse kontsentratsioon?
12. Kumb on raskem, kas kuiv või niiske õhk? Miks?

§ 4. DISSOTSIATSIOONIASTE. TUGEVAD JA NÕRGAD ELEKTROLÜÜDID.

- *Elektrolüütilise dissotsiatsiooni määra sõltuvus lahuse kontsentratsioonist*
- *Dissotsiatsiooniaste*
- *Tugevad, keskmised ja nõrgad elektrolüüdid*
- *Lahustuvate soolade dissotsiatsiooniaste*
- *Vesi kui amfoteerne elektrolüüt*

Elektrolüütilise dissotsiatsiooniprotsessi selgitamisel (vt. § 1) nägime, et lahuses võib kulgeda kaks vastassuunalist reaktsiooni: dissotsiatsioon ja molarisatsioon. Seepärast tekibki küsimus, kui suurel määral kumbki neist reaktsioonidest kulgeb, sest see määrab, kui palju on mingi ühend dissotsieerunud ioonideks.

K a t s e. Võtame elektrijuhtivuse määramise seadmesse kontsentreeritud etaanhapet (äädikhapet) ja lülitame sisse elektrivoolu.

Kontsentreeritud etaanhape on halb elektrijuht, sest ta on vähe dissotsieerunud ioonideks.

Nüüd lisame etaanhappesse vähehaaval vett, segades lahust samaaegselt klaaspulgaga. Lambi hõõgniidi helendumisest järeldame, et lahuse elektrijuhtivus kasvab. Järelikult suureneb etaanhappe dissotsiatsioon.

Võrreldes kontsentreeritud ja lahjendatud väävelhappe elektrijuhtivust, täheldame samuti, et lahuse lahjendamisel elektrijuhtivus suureneb.

E l e k t r o l ü ü d i l a h j e n d a m i s e l d i s s o t s i a t s i o o n s u u r e n e b.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni määra iseloomustatakse d i s s o t s i a t s i o o n i a s t m e g a ja tähistatakse tähega α.

Ioonideks dissotsieerunud molekulide arvu suhet lahustunud aine molekulide üldarvusse nimetatakse dissotsiatsiooniastmeks.

$$\alpha = \frac{\text{ioonideks dissotsieerunud molekulide arv}}{\text{molekulide üldarv}} \cdot 100\%$$

Kui käsitleda vesinikfluoriidhappe dissotsiatsiooni

$$HF = H^+ + F^-$$

ja kui on teada, et igast sajast HF molekulist on dissotsieerunud ioonideks 7, siis vesinikfluoriidhappe dissotsiatsiooniaste on 7%.

Erinevad ained dissotsieeruvad erineval määral. Kui võrdleme

lahuste elektrijuhtivuse määramise seadmes ühesuguse kontsentratsiooniga vesinikkloriid- ja etaanhapet, siis näeme, et vesinikkloriidhape juhib elektrivoolu paremini.

Elektrolüütide lahuste erinev elektrijuhtivus näitab, et erinevatel ainetel on isesugune dissotsiatsiooniaste. Dissotsiatsiooniastme järgi jaotatakse elektrolüüdid: 1) tugevateks, α on üle 30%, 2) keskmise tugevusega, $\alpha = 3-30\%$, ja 3) nõrkadeks elektrolüütideks, α on alla 3%.

Järgnevas tabelis on esitatud tähtsamate hapete ja aluste dissotsiatsiooniastmed lahjendatud lahuses (umbes 0,1 mooli ainet liitri lahuse kohta).

Tabel 4.

Nimetus	Dissotsiatsiooni võrrand	Dissotsiatsiooniaste α	Elektrolüüdi iseloom
Vesinikkloriidhape	$HCl = H^+ + Cl^-$	90—95%	tugev elektrolüüt
Lämmastikhape	$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$	90—95%	„
Väävelhape	$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$ $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	60%	„
Väävlishape	$H_2SO_3 = H^+ + HSO_3^-$ $HSO_3^- = H^+ + SO_3^{2-}$	20—30%	Keskmine elektrolüüt
Fosforhape	$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$	26% 0,11% 0,001%	„
Etaanhape	$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$	1,5%	nõrk elektrolüüt
Süsihape	$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$	0,02% 0,0002%	„

1	2	3	4
Divesiniksulfiidhape	$H_2S = H^+ + HS^-$ $HS^- = H^+ + S^{2-}$	0,1% 0,000001%	nõrk elektrolüüt
Kaaliumhüdroksiid	$KOH = K^+ + OH^-$	85—90%	tugev elektrolüüt
Naatriumhüdroksiid	$NaOH = Na^+ + OH^-$	80—85%	„
Baariumhüdroksiid	$Ba(OH)_2 = Ba(OH)^+ + OH^-$ $Ba(OH)^+ = Ba^{2+} + OH^-$	80%	„

Vees lahustuvad soolad dissotsieeruvad kõik peaaegu täielikult, sest ioonid lähevad kristallivõrest lahusesse. Soolade dissotsiatsiooniastme väärtus on 100%. Seepärast naatriumkloriidi dissotsiatsiooni võrrandit ei ole õige kirjutada kujul:

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

sest dissotsiatsioon on praktiliselt suunatud paremale ning molarisatsiooni ei toimu. Järelikult tuleb dissotsiatsiooni võrrand kirjutada järgmiselt:

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

ehk

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

Uurides elektrijuhtivuse määramise seadmega destilleeritud vee elektrijuhtivust, selgub, et vesi on mitteelektrolüüt. Täpsete ja tundlike uurimismeetoditega aga tõestati, et 556 miljonist vee molekulist dissotsieerub toatemperatuuril vaid üks molekul, seepärast on ka vee dissotsiatsiooniaste väga väike.

Vee dissotsiatsiooni määra iseloomustab järgmine näide. Tallinna linna varustab veega Ülemiste järv, milles on umbes 24 miljonit kuupmeetrit vett. Sellest vee hulgast on dissotsieerunud ioonideks aga ainult 3,3 kg vett.

Vee dissotsiatsioonireaktsiooni võrrandist

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

nähtub, et vesi dissotsieerub üheaegselt kui hape ja alus. Seega on vesi amfoteerne. Tal on võrdselt nii happelised kui ka aluselised omadused; vesi on neutraalne.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mispärast kontsentreeritud lämmastikhape juhib halvasti elektrivoolu? Kuidas ja mispärast muutub lahuse elektrijuhtivus lahuse lahjendamisel?
2. Eksperimentaalselt selgitati, et igast tuhandest etaanhappe molekulist on ioniseerunud 12 molekuli. Kui suur on etaanhappe dissotsiatsiooniaste?
3. Mispärast on destilleeritud vesi neutraalse reaktsiooniga?

. . .

4. Võrrelda elektrijuhtivuse määramise seadmega kontsentreeritud ja lahjendatud fosforhappe elektrijuhtivust. Mis sellest järeldub?
5. On teada, et ühes pudelis on baariumkloriidi, teises väävelhappe ja kolmandas kaaliumkarbonaadi lahus. Pudelitel puuduvad etiketid. Kuidas kindlaks määrata, millises pudelis mingi lahus on, kui analüüsimiseks ei ole kasutada muid reaktiive?
6. Võtta ühte katseklaasi 2 ml vett, teise niisama palju etanooli. Seejärel lisame mõlemasse katseklaasi ühe tilga metüüloranži lahust ja ühe tilga fosforhapet. Arvestades indikaatorite värvust, öelda, milline keskkond on kummaski katseklaasis ja mispärast.

. . .

7. Kirjutada metaani (CH_4) põlemisreaktsiooni võrrand, teades, et reaktsioonisaadusteks on süsinikdioksiid ja veeaur. Arvutada peast, mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi tekib 5 m^3 metaani põlemisel.
8. Segati 100 g 12%-list väävelhapet 10 g 3%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega. Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus tekkinud lahuses.
9. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib, kui 20 g 10%-list naatriumkarbonaadi lahust reageerib soolhappe ülehulgaga?

10. Kui palju vesinikkloriidi reageerib 100 g kaltsiumkarbonaadiga, kui viimane sisaldab 10% lisandeid?
11. Mitu grammi kaaliumhüdroksiidi kulub 50 g 4%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?

• • •

12. 0,5 g uuritava metalli põletamisel tekkis 0,83 g oksiidi. Mis metall see on, kui on teada, et oksiidis on ta kahevalentne?

§ 5. IOONIVAHETUSREAKTSIOONID.

Ühesuunaliste keemiliste reaktsioonide kulgemise tingimused

Keemilised reaktsioonid elektrolüütide — soolade, hapete ja aluste lahustes kulgevad reaktsioonidena ioonide vahel.

Käsitleme vasksulfaadi reageerimist naatriumhüdroksiidiga. Lahuste kokkuvalamisel sadestub vask(II)hüdroksiid:

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

Lähteained on dissotsieerunud, sest nii vasksulfaat kui ka naatriumhüdroksiid on tugevad elektrolüüdid, ka naatriumsulfaat kuulub tugevate elektrolüütide hulka. Reaktsioonil sadeneb raskesti lahustuva ühendina vask(II)hüdroksiid. Seega võime kirjutada, arvestades dissotsiatsiooni, järgmise ioonireaktsiooni võrrandi:

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

Kui neid ioone, mille vahel keemilist reaktsiooni ei toimunud (mis esinevad muutumatult võrrandi vasakul ja paremal pool) mitte arvestada, võime reaktsiooni võrrandi kirjutada lühendatult:

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

Analoogiliselt kulgevad reaktsioonid, mille puhul moodustub üks sademena eralduv aine:

a) $K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + K_2SO_4$

$2K^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4\downarrow + 2K^+ + 2Cl^-$

ehk $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$

b) $NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$

$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

ehk $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$

Vaatleme reaktsiooni, milles üks reaktsioonisaadustest on gaasiline aine:

$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow$

$2Na^+ + S^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + H_2S\uparrow$

ehk $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$

Eelmiste näidete puhul kulgeb reaktsioon lõpuni, sest üks reaktsioonisaadustest eraldub reaktsiooni keskkonnast sademena või gaasina. Reaktsioon läheb pärisuunas (vasakult paremale) ka siis, kui üheks reaktsioonisaaduseks on vähedissotsieeruv ühend, näiteks vesi.

a) $NaOH + HCl = NaCl + \boxed{H_2O}$

$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + \boxed{H_2O}$

b) $H_2SO_4^{2-} + 2KOH = K_2SO_4 + \boxed{2H_2O}$

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

c) $NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + \boxed{H_2O}$

$Na^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- = Na^+ + NO_3^- + \boxed{H_2O}$

ehk $H^+ + OH^- = \boxed{H_2O}$

Seega elektrolüütide vahelised vahetusreaktsioonid lahustes kulgevad lõpuni, kui üks reaktsioonisaadustest eraldub sademena, gaasina või on vähedissotsieeruv (näiteks vesi).

Kui segame aga naatriumkloriidi ja kaaliumnitraadi lahust, siis keemilist reaktsiooni ei toimu:

$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- = Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$,

sest ei teki raskesti lahustuvat, gaasilist ega vähedissotsieeruvat ainet.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua naiteid elektrolüütide lahustes toimuvate vahetusreaktsioonide kohta, mis kulgevad lõpuni.
2. Kuidas kulgeb reaktsioon, kui segada kaltsiumnitraadi ja baariumkloriidi lahused?

. . .

3. Võtta ühte katseklaasi 1 ml vesinikkloriidi lahust, teise niisama palju naatriumkloriidi lahust. Lisada kummassegi paar tilka hõbenitraadi lahust. Mida täheldate, mispärast? Kirjutada ioonireaktsiooni võrrandid.
4. Ühes katseklaasis on lahjendatud väävelhape, teises kaaliumsulfaadi ja kolmandas kaaliumhüdroksiidi lahus. Kuidas määrata kindlaks, millises katseklaasis on mingi lahus, kui määramiseks on kasutada fenoolftaleiini lahus?

. . .

5. Kui palju 5%-list väävelhapet reageerib 10 g 2%-lise baariumkloriidi lahusega?
6. Mitu grammi vask(II)hüdroksiidi tekib, kui 25 g 3%-list vasksulfaadi lahust reageerib kaaliumhüdroksiidi lahusega?
7. Segati 50 g 2%-list baariumkloriidi lahust 25 g 3%-lise naatriumsulfaadi lahusega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne koostis.
8. Mitu grammi kaltsiumkloriid-6-vett ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) kulub 50 g 5%-lise kaltsiumkloriidi lahuse valmistamiseks?
9. On antud 10 g veevaba kaltsiumkloriidi. Mitme protsendi võrra suurenes aine mass, kui õhus seismisel tekkis veevabast soolast kaltsiumkloriid-6-vesi?
10. Mitu grammi vett ja naatriumkarbonaat-10-vett on vaja 50 g 5%-lise naatriumkarbonaadi lahuse valmistamiseks?

. . .

11. Mitu liitrit eraldub vääveldioksiidi, kui 15 g naatriumsulfitile, milles on 5% lisandeid, lisada kontsentreeritud väävelhapet liias?
12. Mitu grammi väävelhapet oleks võimalik saada 100 g püriidist, mis sisaldab 90% FeS_2, kui kaod protsessil on 30%?
13. Mitu liitrit divesiniksulfiidi on võimalik saada 20 g tehnilise baariumsulfiidi reageerimisel soolhappega, kui tehnilises baariumsulfiidis on 65% BaS?

§ 6. OKSÜDATSIOONI-REDUKTSIOONI- EHK REDOKSREAKTSIOONID.

- *Redoksreaktsioonide erinevus vahetusreaktsioonidest*
- *Oksüdeerimine ja redutseerimine*
- *Oksüdeerija ja redutseerija mõiste*
- *Tähtsamad oksüdeerijad ja redutseerijad*
- *Redoksreaktsiooni võrrandite koostamine*

Eelmises paragrahvis käsitletud reaktsiooni võrrandites jääb elementide valents muutumatuks. Oksüdatsiooni-reduktsiooni-reaktsiooni võrrandites aga oksüdeerija liidab ning redutseerija loovutab elektrone.

K a t s e. Võtame ühte katseklaasi vask(II)sulfaadi lahust ja lisame sellesse liivapaberiga puhastatud raudnaela; teise katseklaasi võtame pliinitraadi lahust ja tsingitükikese.

Mõne aja möödumisel näeme, et raudnael kattub vasekihiga ja tsingitükk pliiga.

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

iooniliselt:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Fe = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu$$

ehk lühendatult:

$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$$

$$Pb(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Pb$$

$$Pb^{2+} + 2NO_3^- + Zn = Zn^{2+} + 2NO_3^- + Pb$$

$$Pb^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Pb$$

Elektroniteooria seisukohalt nimetatakse o k s ü d a t s i o o n i k s ehk o k s ü d e e r u m i s e k s e l e k t r o n i d e l o o v u t a m i s e p r o t s e s s i ja r e d u k t s i o o n i k s ehk r e d u t s e e r u m i s e k s e l e k t r o n i d e l i i t m i s e p r o t s e s s i. Kuna üks element või ioon loovutab elektrone, siis peab esinema teine element või ioon, mis liidab elektrone.

Antud näidetel:

$$\overset{2e}{\overline{\downarrow \quad |}}$$
$$Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+}$$

Raud oksüdeerub, olles ise redutseerijaks, ja vaskioonid redutseeruvad, olles ise oksüdeerijaks.

$$\overset{2e}{\overline{| \quad \downarrow}}$$
$$Zn + Pb^{2+} = Zn^{2+} + Pb$$

Tsink on redutseerija, plii-ioonid on oksüdeerijaks. Tsink oksüdeerub, plii-ioonid redutseeruvad.

Märgime elektronide ülemineku redutseerijalt oksüdeerijale järgmistes redoksreaktsioonides:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$$

$$\overset{2e}{\overline{| \quad \downarrow}}$$
$$Mg + 2H^{+} + 2Cl^{-} = Mg^{2+} + 2Cl^{-} + H_2$$

$$\overset{2e}{\overline{| \quad \downarrow}}$$
$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

Tüüpiliste metalli aatomite väliskihil on tavaliselt 1, 2 või 3 valentselektroni, mida nad võivad kergesti ära anda, seega on vabad metallid tavaliselt redutseerijaks. *Redutseerijateks on veel vesinik, süsinik, süsinikoksiid jt.* Mittemetalli aatomite väliskihil on enamasti 4 kuni 7 elektroni, elektronilise okteti moodustamiseks liidavad nad elektrone, olles oksüdeerijaks. (Teatud tingimustel võivad mittemetallid ka elektrone loovutada, võttes reaktsioonist osa redutseerijana.) *Oksüdeerijateks on hapnik, kloor, broom, lämmastikhape jt.*

Redoksreaktsioonid on väga levinud nii looduses kui ka tehnikas. Siia kuuluvad hingamise, käärimise, mädanemise ja ainevahetusprotsessid, metallide tootmine maakidest, vääveldioksiidi ja -trioksiidi saamine, põlemisprotsessid jpt.

Eespool toodud redoksreaktsioonides oli lähteainete ja reaktsioonisaaduste koefitsientide määramine lihtne. Enamasti ei ole aga võrrand kergesti tasakaalustatav ja siis kasutatakse koefitsientide määramisel allpool esitatavat viisi.

Meeles tuleb pidada järgmist.

A. Tuleb määrata nende elementide valents, mis oksüdeeruvad ja redutseeruvad.

Valentsi määramisel arvestame:

1. Kui element esineb lihtainena, siis on tema valents null.
2. Ühendites on vesiniku valents +1 ja hapnikul −2.
3. Leelismetallide (Na, K) valents on ühendites +1.
4. Leelismuldmetallide (Ca, Sr, Ba), magneesiumi ja tsingi valents on ühendites +2.
5. Soolades on metall nii mitme valentne, kui mitu vesiniku aatomit ta ühendis asendab. Näiteks ühendis $Fe_2(SO_4)_3$ asendab 2 raua aatomit 6 vesiniku aatomit (kolmes väävelhappe molekulis on 6 vesiniku aatomit).

   Järelikult on raua valents $\frac{+6}{2} = +3$.

6. Ühendis võrdub kõikide aatomite valentside summa nulliga. Märkides valemis elemendi sümboli kohale elemendi valentsi ja sümboli alla valentsiühikute üldarvu, saame leida teise elemendi valentsi. Näiteks:

$$\overset{+1\ -2}{H\,N\,O_3}$$
$$+1\ -6$$

   Et kõikide valentside summa võrduks nulliga, peab lämmastiku valents olema +5.

B. Redutseerija poolt loovutatud elektronide arv võrdub oksüdeerija poolt juurdevõetud elektronide arvuga.

C. Vee molekulide arv määratakse redoksvõrrandi lõplikul tasakaalustamisel (kui teiste ühendite koefitsiendid on selgitatud).

Näide 1. Koostame tsingi ja kontsentreeritud väävelhappe vahelise redoksreaktsiooni võrrandi, teades, et reaktsioonisaadusteks on tsinksulfaat ja divesiniksulfiid.

1. Kirjutame reaktsiooni skeemi ja määrame elementide valentsid:

$$\overset{+2+6-8}{Zn + \overset{+1\ -2}{H_2\,S\,O_4} \longrightarrow \overset{+2}{Zn}\overset{+6-8}{S\,O_4} + \overset{+1-2}{H_2\,S}}$$
$$\qquad\qquad\qquad

$$\begin{array}{l|l} Zn - 2e = Zn^{+2} & 8 \\ S^{+6} + 8e = S^{-2} & 2 \end{array}$$

ehk taandades kahega

$$\begin{array}{l|l} Zn - 2e = Zn^{+2} & 4 \\ S^{+6} + 8e = S^{-2} & 1 \end{array} \quad \text{ehk} \quad \begin{array}{l} 4Zn - 8e = 4Zn^{+2} \\ S^{+6} + 8e = S^{-2} \end{array}$$

$$4Zn + H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S$$

Võrrandist näeme, et nelja mooli tsinksulfaadi saamiseks kulub neli mooli väävelhapet ja ühe mooli divesiniksulfaadi saamiseks üks mool väävelhapet. Üldse kulub väävelhapet $4+1=5$ mooli:

$$4Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S$$

Võrrandi vasakul poolel on 10 vesiniku aatomit, paremal 2. Tasakaalustamiseks tuleb paremale lisada 4 mooli vett:

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Lõpuks kontrollime hapniku aatomite võrdsust võrrandi vasakul ja paremal poolel ($5 \times 2 = 2 + 4 \times 2$).

N ä i d e 2. Koostame vase ja kontsentreeritud väävelhappe vahelise redoksreaktsiooni võrrandi, teades, et reaktsioonisaadusteks on vasksulfaat ja vääveldioksiid.

1. Kirjutame reaktsiooni skeemi ja määrame elementide valentsid:

$$Cu + \overset{+1+6-2}{\underset{+2+6-8}{H_2SO_4}} \longrightarrow \overset{+2}{CuSO_4} + \overset{+4-2}{\underset{+4-4}{SO_2}}$$

Oksüdeerijaks on väävelhape, redutseerijaks — vask.

2. Koostame võrrandid, mis näitavad elektronide üleminekut

$$\begin{array}{l|l} Cu - 2e = Cu^{+2} & 2 \\ S^{+6} + 2e = S^{+4} & 2 \end{array} \quad \text{ehk} \quad \begin{array}{l|l} Cu - 2e = Cu^{+2} & 1 \\ S^{+6} - 2e = S^{+4} & 1 \end{array}$$

Reaktsiooni tulemusena tekib üks mool vääveldioksiidi ja üks mool vasksulfaati, kokku kulub selleks $1+1=2$ mooli väävelhapet:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2$$

Võrrandi vasakul poolel on 4 vesiniku aatomit, järelikult tasakaalustamiseks tuleb paremale poolele lisada 2 mooli vett:

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

Kontrollime hapniku aatomite võrdsust.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest erinevad redoksreaktsioonid vahetusreaktsioonidest?
2. Mis on a) oksüdeerija, b) redutseerija, c) oksüdatsioon, d) reduktsioon?
3. Tuua näide redoksprotsessi kohta, seletada elektronide üleminekut ja näidata, mis on oksüdeerijaks ja redutseerijaks.
4. Kas võib valmistada vask(II)sulfaadi lahust a) raudplekist, b) tsinkplekist ämbris? Põhjendada vastust.
5. Lahuses on vask(II)sulfaat ja raud(II)sulfaat. Kuidas toimida, et lahus sisaldaks ainult raud(II)sulfaati? Kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.

. . .

6. Katseklaasides on järgmised lahused: esimeses — naatriumsulfaat, teises — vask(II)sulfaat, kolmandas — kaltsiumkloriid, neljandas — pliinitraat, viiendas — hõbenitraat. Asetada igasse tsingitükike. Mõne aja möödumisel jälgida, millistes katseklaasides reaktsioon kulgeb. Kirjutada reaktsiooni võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

. . .

7. On antud järgmised gaasid: süsinikoksiid (CO), süsinikdioksiid (CO_2), vääveldioksiid (SO_2), divesiniksulfiid (H_2S), ammoniaak (NH_3). Milline nimetatud gaasidest on kõige kergem ja milline kõige raskem? Anda vastus ilma gaaside ühe liitri massi arvutamiseta. Arvutada kõige kergema ja kõige raskema gaasi ühe liitri mass.
8. Arvestades, et õhu keskmine molekulmass on 29, öelda, millised ülesandes 7 toodud gaasidest on õhust kergemad ja millised on õhust raskemad.

9. Segati 30 g 5%-list kaaliumbromiidi lahust ja 25 g 3%-list hõbenitraadi lahust. Lahus filtriti. Arvutada filtraadi protsentuaalne koostis.
10. 50 g sulapaole, mis sisaldas 30% kaltsiumfluoriidi, lisati liias kontsentreeritud väävelhapet. Mitu liitrit vesinikfluoriidi tekkis, kui kaod protsessil olid 20%?
11. 2 tonnist lubjakivist eraldus lubja põletamisel 0,7 tonni süsinikdioksiidi. Mitu protsenti sisaldas lubjakivi lisandeid?

. . .

12. Mitu liitrit vääveldioksiidi tekib 6,4 g vase reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega?
13. Mitu liitrit divesiniksulfiidi on võimalik saada 7 g tsingipulbri reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega?
14. Magneesiumi reageerimisel teatud protsendilise lämmastikhappega moodustub gaas (N_2O), mille sissehingamisel tekib lõbus meeleolu (naerugaas). Mitu grammi magneesiumi kulub 10 l lämmastik(I)oksiidi saamiseks?
15. Lämmastikhappe reageerimisel divesiniksulfiidiga moodustub väävelhape ja lämmastik(II)oksiid (NO). Kirjutada redoksreaktsiooni võrrand.

§ 7. IONIIDID.

- *Kationiit ja anioniit*
- *Demineraliseeritud vesi*
- *Ioniitide regenereerimine*
- *Ioniitide kasutamine*
- *Ioniidid looduses*

Ioniidid ehk ioonivahetajad on tahked ained, mis võivad lahusest vahetada ioone. Positiivseid ioone (katioone) vahetab kationiit, negatiivseid ioone (anioone) vahetab anioniit. Kationiitidena kasutatakse vesinik- või naatriumkationiiti, anioniidina — hüdroksiidanioniiti.

Ioniidid kujutavad endast vees ja teistes lahustites praktiliselt mittelahustuvaid tahkeid aineid. Kationiiti võime tinglikult tähistada valemiga R—H. See valem osutab, et kationiidi koostisse kuuluv vesinikioon on asendatav teiste positiivsete ioonidega. Kui sellisest kationiidist juhtida läbi kaaliumkloriidi lahust, siis vesinikioonid asenduvad kaaliumioonidega:

$$R-H+KCl=R-K+HCl$$

Analoogiliselt saab kõrvaldada lahusest ka kaltsiumioone:

$$2R—H + CaCl_2 = R_2—Ca + 2HCl$$

Anioniiti võib tinglikult tähistada R—OH. Kaaliumkloriidi lahuse juhtimisel läbi anioniitide kulgeb reaktsioon järgmise võrrandi kohaselt:

$$R—OH + KCl = R—Cl + KOH$$

Kui juhtida magneesiumsulfaadi lahust esialgu läbi kationiidi

$$2R—H + MgSO_4 = R_2—Mg + H_2SO_4$$

ja siis saadud väävelhappelist lahust läbi anioniidi

$$2R—OH + H_2SO_4 = R_2—SO_4 + 2H_2O,$$

kõrvalduvad lahusest magneesiumioonid ja sulfaatioonid ning saame puhta vee.

Teatavasti sisaldab looduslik vesi mitmesuguseid lahustunud sooli [$CaSO_4$, $MgSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$], mis muudavad vee karedaks. Juhtides vett läbi kationiidi ja anioniidi, kõrvalduvad kõik lahustunud ained ja saadakse täiesti puhas, nn. *demineraliseeritud vesi*. Kui varem kasutati puhta vee saamiseks ainult destilleerimist, siis nüüd kasutatakse ka ioniite. Nii võib saada vee, milles on vaid miljondik protsenti lisandeid ning mis on destilleeritud veest puhtam. Demineraliseeritud vee tootmine on destilleerimisega võrreldes ka palju odavam, kuna vett ei ole siin vaja kuumutada aurustumiseni. Vee demineraliseerimisseadme skeem on esitatud joonisel 27.

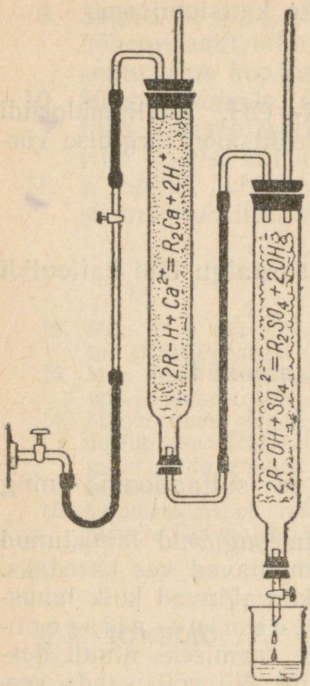
Kui ioniidi koostisse kuuluvad ioonid on asendunud, kaotab ioniit oma ioonivahetusvõime. Selle taastamiseks tuleb ioniit *regenereerida*. Ioonivahetusvõime taastamiseks regenereeritakse kationiiti (R_2Ca), juhtides temast läbi sool- või väävelhappe lahust:

$$R_2—Ca + 2HCl = 2R—H + CaCl_2$$

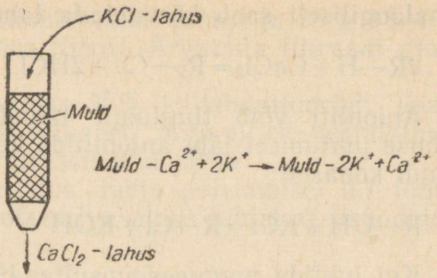
Naatriumkationiiti regenereeritakse naatriumkloriidi lahusega. Anioniidi regenereerimiseks juhitakse temast läbi leelise lahust:

$$R—Cl + NaOH = R—OH + NaCl$$

Ioniidid leiavad rakendamist paljudes rahvamajandusharudes.



Joon. 27. Vee demineraliseerimisseadme skeem.



Joon. 28. Muld ioonivahetajana.

Lahjendatud väärismetallide (kulla, hõbeda jt.) lahustest saab kationiitidega eraldada väärismetalle. Demineraliseeritud vett kasutatakse aurukatelde toiteveena ja ravimite valmistamisel.

Ioniite leidub looduses. Nendeks on paljud mineraalid (alumosilikaadid) ning ka muld. Juhtides läbi poorse mullakihi (joonis 28) kaaliumkloriidi lahust, eraldub alt kaltsiumkloriidi lahus. See tähendab, et muld seob lahusest kaaliumioonid, vabastades ekvivalentse koguse kaltsiumioone.

Mulla kui kationiidi ioonivahetustoime seletub järgmise võrrandiga:

$$Muld\text{-}Ca + 2KCl = Muld\text{-}K_2 + CaCl_2$$

Seepärast seob muld kaaliumioone ja pinnaveed ei uhu kaaliumiühendeid pinnasest. Taimejuured eritavad happelisi eritisi, mis sisaldavad vesinikioone; viimased asendavad mullas kaaliumioone ning sel teel omastab taim talle vajalikku toiteelementi kaaliumi.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada muutusi, mida võib täheldada, kui vask(II)sulfaadi lahus juhitakse läbi a) vesinik-, b) naatriumkationiidi. Kuidas muutub lahuse värvus? Millise reaktsiooniga on kationiiti läbinud lahus?
2. Kare vesi, milles on lahustunud magneesiumsulfaati ja kaltsiumvesinikkarbonaati, juhitakse läbi kationiitfiltri. Missugused protsessid toimuvad seejuures?

. . .

3. Arvutada ühe liitri divesiniksulfiidi mass.
4. Mitu korda on vesinikkloriid (gaasina, normaaltingimustel) õhust raskem, kui õhu keskmine molekulmass on 29?
5. Mitu mooli naatriumhüdroksiidi kulub reageerimiseks lahusega, milles on lahustunud 2 mooli raud(III)kloriidi? Arvutada peast!
6. Mitu grammi 5%-list kaaliumhüdroksiidi lahust kulub 20 g 3%-lise väävelhappe neutraliseerimiseks?
7. Katseklaasi, milles on 5 ml 17,1%-list lämmastikhapet (tihedus 1,10), lisati 5 g 10%-list kaaliumhüdroksiidi. Millise reaktsiooniga on tekkinud lahus?
8. 15 g väävelhappe neutraliseerimiseks kulus 15 ml 0,5%-list naatriumhüdroksiidi lahust (tihedus 1,0). Mitme protsendiline väävelhape oli võetud katseks?
9. Arvutada vesinikkloriidhappe dissotsiatsiooniaste, teades, et lahuses on 40 molekulist dissotsieerumata 3 molekuli.
10. Kui palju tuleb võtta 0,5%-list hõbe(I)sulfaadi lahust, et selle reageerimisel 10 ml 0,5%-lise baariumkloriidi lahusega (tihedus 1,01) saaksime praktiliselt puhta vee?
11. Mitu grammi vaske on võimalik välja sadestada, kui 20 g 5%-list vasksulfaadi lahust reageerib rauaga?
12. Kui suur on gaaside ruumala, mis tekib 10 g söe ja 5 g väävli segu põlemisel?

. . .

13. Mitu grammi 2%-list baariumhüdroksiidi lahust kulub 20 ml 0,1%-lise vasksulfaadi lahusega (tihedus 1,0) reageerimiseks?
14. Mangaan(IV)oksiidi reageerimisel kontsentreeritud soolhappega saadakse kloor ja mangaan(II)kloriid. Kirjutada redoksvõrrand ja arvutada, mitu grammi mangaan(IV)oksiidi reageerib, kui reaktsiooni tulemusena saadakse 11,2 l kloori.
15. Mitu grammi sütt reageerib lämmastikhappega, kui reaktsiooni tulemusena tekib 7 mooli süsinikdioksiidi ja lämmastikoksiidi segu?

§ 8. SOOLADE HÜDROLÜÜS.

- *Lihtsoolade vesilahuste keskkonna reaktsioon*
- *Soolade hüdrolüüs ja selle põhjused*
- *Soolade hüdrolüüsi selgitamine*

K a t s e. Võtame kuude katseklaasi ühe milliliitri neutraalse lakmuse (lilla) lahust. Esimese katseklaasi jätame võrdluseks, teise lisame 0,5 ml naatriumsulfiidi, kolmandasse niisama palju kaaliumkarbonaadi, neljandasse — tsinkkloriidi, viiendasse — raud(II)sulfaadi ja kuuendasse — naatriumkloriidi lahust.

Võrreldes lahuste värvusi esimese katseklaasi sisu värvusega, järeldame, et teises ja kolmandas katseklaasis on aluseline keskkond, neljandas ja viiendas — happeline ja kuuendas — neutraalne keskkond. Katsetest järeldame, et lihtsoolade lahused võivad olla kas happelise, aluselise või neutraalse reaktsiooniga. Naatriumsulfiidi lahuses on dissotsiatsiooni tulemusel järgmised ioonid: S^{2-}, Na^+, H^+, OH^-. Sulfiid- ja vesinikioonide ühinemisel moodustub vähedissotsieeruv vesiniksulfiidioon $H^+ + S^{2-} = HS^-$.

Vesinikioonide sidumisega jääb lahusesse hüdroksiidioonide liig, mis tingib aluselise keskkonna. Skemaatiliselt võiks seda protsessi väljendada järgmiselt:

$$\begin{array}{ccc} Na_2S & + & H_2O \\ \downarrow & & \downarrow\uparrow \\ 2Na^+ + S^{2-} & & H^+ + OH^- \\ \quad\quad\quad\

astet lk. 69). Lahusesse jääb hüdroksiidioonide liig (võrreldes vesinikioonidega), mis põhjustab aluselise keskkonna.

Soolad, mis on tekkinud tugevast alusest ja nõrgast happest (näiteks Na_2S, K_2CO_3, Na_2SiO_3, CH_3COONa), hüdrolüüsuvad. Nende lahused on aluselise reaktsiooniga.

Neljandas ja viiendas katseklaasis on keskkond happeline.

$$\begin{array}{ccc} ZnCl_2 & + & H_2O \\ \downarrow & & \downleftarrows \\ Zn^{2+} + 2Cl^- & & H^+ + OH^- \end{array}$$

Lahuses olevatest ioonidest moodustavad tsink- ja hüdroksiidioonid vähedissotsieeruva $Zn(OH)^+$:

$$Zn^{2+} + OH^- = Zn(OH)^+$$

Hüdroksiidioonide sidumise määral jääb lahusesse vesinikioonide ülehulk, mis põhjustab lahuses happelise keskkonna.

$$\begin{array}{ccc} FeSO_4 & + & H_2O \\ \downarrow & & \downleftarrows \\ 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} & & H^+ + OH^- \end{array}$$

Lahuses olevatest ioonidest kuuluvad raud- ja hüdroksiidioonid vähedissotsieeruva $Fe(OH)^+$ koostisse. Hüdroksiidioonide sidumise määral jääb lahusesse vesinikioonide liig, mis põhjustab lahuses happelise reaktsiooni.

Nõrgast alusest ja tugevast happest moodustunud soolad (näiteks $ZnCl_2$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $FeCl_3$, NH_4Cl, $Al(NO_3)_3$) hüdrolüüsuvad, nende lahused on happelise reaktsiooniga.

Kuuendas katseklaasis, mis sisaldas naatriumkloriidi lahust, jäi reaktsiooni keskkond muutumatuks, neutraalseks.

$$\begin{array}{ccc} NaCl & + & H_2O \\ \downarrow & & \downleftarrows \\ Na^+ + Cl^- & & H^+ + OH^- \end{array}$$

Reaktsioonil ei saa moodustada tugevat alust (NaOH) ega tugevat hapet (HCl), sest mõlemad dissotsieeruvad täielikult ning vesinik- ja hüdroksiidioonide tasakaal lahuses jääb muutumatuks.

Tugevast happest ja tugevast alusest tekkinud soolad (näiteks NaCl, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$) ei hüdro-

lüüsu, nende lahused on neutraalse reaktsiooniga.

Võrreldes hüdrolüüsireaktsiooni võrrandeid, näeme, et hüdrolüüsil moodustuvad tugev hape ja nõrk alus või nõrk hape ja tugev alus. Hüdrolüüsireaktsioon on seega vastupidine neutraliseerimisreaktsioonile.

Soolade hüdrolüüsiks nimetatakse dissotsieerunud soola koostisse kuuluvate ioonide reageerimist vee vesinik- ja hüdroksiidioonidega, mille tulemusena muutub lahuse keskkonna reaktsioon.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas seletada, et kõikide lihtsoolade lahused ei ole neutraalse reaktsiooniga?
2. Milliste lihtsoolade vesilahused on a) aluselise, b) happelise, c) neutraalse reaktsiooniga?

. . .

3. Võtta kolme katseklaasi 0,5 ml neutraalse lakmuse lahust. Esimesse lisada üks milliliiter naatriumkarbonaadi, teise alumiiniumkloriidi lahust ja võrrelda lahuste värvusi neutraalse lakmuse lahuse värvusega. Teha järeldus ja kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.
4. Võtta nelja katseklaasi 0,5 ml neutraalse lakmuse lahust. Esimese katseklaasi jätame võrdluseks. Teise lisame 0,5 ml tsinksulfaadi, kolmandasse niisama palju kaaliumsulfaadi ja neljandasse niisama palju kaaliumsulfiidi lahust. Võrrelda lahuste värvusi, teha järeldus, millise keskkonnaga on nimetatud soolade lahused ja kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.

. . .

5. Segatakse 10 g 5%-list väävelhapet 10 g 5%-lise kaaliumhüdroksiidi lahusega. Millise keskkonna reaktsiooniga on tekkinud lahus?
6. Põletati veegaasi, mis sisaldab 50% süsinikoksiidi ja 50% vesinikku. Mitu kuupmeetrit õhku kulub 2 m^3 veegaasi põletamiseks?

7. 100 g tehnilise kaltsiumkarbonaadi kuumutamisel eraldus 20 l süsinikdioksiidi. Mitu protsenti lisandeid oli tehnilises kaltsiumkarbonaadis?
8. Mitu liitrit kloori kulub 20 g 3%-lise kaaliumjodiidi lahusega reageerimiseks?
9. Mitu grammi tehnilist alumiiniumi kulub 12,9 g joodiga reageerimiseks, kui tehniline alumiinium sisaldab 5% lisandeid?
10. Mitu liitrit hapnikku eraldub 100 g kaaliumkloraadi ($KClO_3$) kuumutamisel mangaan(IV)oksiidi kui katalüsaatori manulusel?
11. 10 g 5%-list naatriumkarbonaadi lahust reageeris baariumkloriidi lahusega. Arvutada tekkinud sademe mass. Kirjutada ioonireaktsiooni võrrand.

. . .

12. Fosfori oksüdeerimisel lämmastikhappega moodustub fosforhape ja lämmastikoksiid. Kirjutada redoksreaktsiooni võrrand.
13. Mitu liitrit divesiniksulfiidi tekib 0,5 grammaatomi tsingi reageerimisel väävelhappega, kui reaktsioonisaaduseks on veel tsinksulfaat?
14. Alumiiniumi reageerimisel väävelhappega tekib alumiiniumsulfaat ja vääveldioksiid. Mitu grammi alumiiniumi kulub 22,4 l vääveldioksiidi saamiseks?

§ 9. ÜHENDITE OMADUSTE SÕLTUVUS AATOMI EHITUSEST.

- *Omaduste sõltuvus aatomi tuuma laengust, raadiusest ja elektronikihi struktuurist*
- *Omaduste muutumine perioodis ja rühmas*
- *Hüdroksiidide dissotsiatsiooni sõltuvus metalliooni raadiusest*
- *Hapete tugevuse sõltuvus happejäägi raadiusest*

Elemendi kõrgeim valents hapniku suhtes võrdub selle rühma numbriga, milles element asub perioodilisuse süsteemis. Erandeid on siin suhteliselt vähe (vask, kuld, fluor, broom ja kaheksanda rühma elemendid). Näiteks vask paikneb esimeses rühmas, tema kõrgeima valentsiga oksiidi valem peaks olema Cu_2O. Enam on levinud aga kahevalentse vase ühendid ja oksiid CuO. Kuld on paljudes ühendites kolmevalentne, kuid paikneb esimeses rühmas.

Neutraalse aatomi üleminekul iooniks toimub selle elemendi laengu, raadiuse ja välise elektronikihi struktuuri muutumine. Nii sõltub oksiidi happeline või aluseline iseloom elemendi iooni laengust ja iooni raadiusest.

Ühe ja sama perioodi elementidel on ühesugune elektronikihtide arv, kuid tuumalaengu kasvu tõttu vasakult paremale tõmmatakse elektronikihte tugevamini tuuma suunas ja aatomi ning iooni raadiused vähenevad. Seepärast muutuvadki perioodis elementide omadused: perioodi alguses on metallid (väiksema tuumalaengu tõttu hoitakse valentselektrone kinni nõrgemini ja element võib neid loovutada), perioodi lõpul aga mittemetallid (suurema tuumalaengu tõttu hoitakse elektrone tugevamini ja element võib elektroni liita).

Vaatleme kolmanda perioodi elemente.

Tabel 5.

Elemendi sümbol	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Tuumalaeng	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
Aatomi raadius (Å)	1,92	1,60	1,43	1,17	1,10	1,04	0,99	
Elemendi iseloomustus	metalliliste omaduste → vähenemine		metall, ühendites amfoteerne	mittemetalliliste omaduste → suurenemine				

Tabelist järeldub, et perioodis vasakult paremale mittemetallilised omadused kasvavad ja metallilised omadused nõrgenevad.

Võrdleme perioodilisuse süsteemi kolmanda perioodi elementide oksiidide ja neile vastavate hüdroksiidide või hapete omadusi (vt. tabel 6).

Seega perioodis vasakult paremale elementide oksiidide aluselised omadused vähenevad ja happelised omadused suurenevad. Perioodide alguse elemendid moodustavad tugevaid aluseid, keskmiste elementide hüdroksiidid on amfoteersed ja perioodi lõpul asuvad elemendid kuuluvad tugevate hapete koostisse.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria kohaselt sõltub hüdroksiidi tugevus hüdroksiidiooni eraldumise määrast. Perioodilisuse süsteemi rühmas kasvavad elementide iooni raadiused ülevalt alla. Kuna hüdroksiidiooni kaugus metallioonist suureneb rühmas ülevalt alla, siis nõrgeneb ka ioonilise sideme tugevus ja elektrolüütiline dissotsiatsioon soodustub.

Tabel 6.

Element	Oksiidi valem	Oksiidile vastava hüdroksiidi või happe valem ja iseloom	Elemendi valents ühendites
Na	Na_2O	NaOH, tugev alus	1
Mg	MgO	$Mg(OH)_2$, alus	2
Al	Al_2O_3	$Al(OH)_3$, amfoteerne hüdroksiid	3
Si	SiO_2	$Si(OH)_4 = H_4SiO_4$, nõrk hape	4
P	P_2O_5	H_3PO_4, hape	5
S	SO_3	H_2SO_4, tugev hape	6
Cl	Cl_2O_7	$HClO_4$, tugev hape	7

Näiteks tseesiumhüdroksiidis (CsOH) on tseesiumiooni Cs^+ ja hüdroksiidiooni OH^- vaheline kaugus üle kahe korra suurem kui on liitiumhüdroksiidis ioonide Li^+ ja OH^- vaheline kaugus, sest tseesiumiooni raadius on enam kui 2 korda suurem liitiumiooni raadiusest. Vastasnimeliste ioonide vahelise kauguse suurenemine kristallivõres aga soodustab ionisatsiooni. Järelikult on tseesiumhüdroksiid (CsOH) paremini dissotsieeruv ja tugevam alus kui liitiumhüdroksiid (LiOH).

Järgnevalt võrdleme omavahel hüdroksiide, mille metalliooni raadiused on võrdsed, näiteks naatriumhüdroksiidi (Na^+ raadius 0,95 Å) ja kaltsiumhüdroksiidi (Ca^{2+} raadius 0,95 Å). Iooni laengu suurenemisel külgetõmbejõud vastasnimeliste ioonide vahel kasvab, seega dissotsiatsioon väheneb ning hüdroksiidi aluselised omadused nõrgenevad. Seepärast on naatriumhüdroksiid tugevam alus kui kaltsiumhüdroksiid.

Võrreldes elementide hüdroksiidide omadusi perioodis, näiteks reas NaOH, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, selgub, et iooni raadiuse vähenemisel ja iooni laengu suurenemisel kasvab ka metalliooni ja hüdroksiidioonide vaheline külgetõmme ja hüdroksiidide aluselised omadused nõrgenevad. Eespool märgitud hüdroksiididest on kõige tugevam naatriumhüdroksiid, alumiiniumhüdroksiidi aluselised omadused on aga niivõrd väikesed, et ta loetakse amfoteersete hüdroksiidide hulka.

Iooni raadius mõjutab ka hapete aktiivsust. Võrdleme halogeenide rühma elementide iooni raadiusi, vesinikhalogeniidhappeid ja nende dissotsiatsiooniastet.

Tabel 7.

Element	Aatomi raadius	Iooni raadius	Happe valem	Happe dissotsiatsiooniaste (lahjendatud lahuses)
F	0,72 Å	1,36 Å	HF	8%
Cl	0,99 Å	1,81 Å	HCl	92%
Br	1,14 Å	1,95 Å	HBr	94%
I	1,33 Å	2,16 Å	HI	97%

Siit järeldub, et mida suurem on vastasnimeliselt laetud ioonide kaugus happe molekulis (sest seda suurem on raadius), seda kergemini toimub elektrolüütiline dissotsiatsioon ja seda tugevam on hape.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks elemendi kõrgeim valents ei võrdu alati tema rühma numbriga? Tuua näiteid.
2. Kuidas muutuvad elementide omadused teises perioodis?
3. Mispärast kaaliumhüdroksiid on tugevam alus kui naatriumhüdroksiid?
4. Laboratooriumis uuriti järgmiste 10%-liste lahuste elektrijuhtivust: vesinikfluoriidhape, vesinikkloriidhape, vesinikbromiidhape. Milline neist juhib elektrit kõige paremini, milline kõige halvemini? Miks?
5. Kirjutada lämmastikoksiidi (NO) oksüdatsioonireaktsiooni võrrand lämmastikdioksiidiks (NO_2). Arvutada peast, mitu liitrit hapnikku kulub 10 l lämmastikoksiidi oksüdeerimiseks ja mitu liitrit lämmastikdioksiidi moodustub.
6. 2,3 g naatriumi reageeris 50 g veega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon. Mitu liitrit vesinikku eraldus?
7. Kaaliumitükikese reageerimisel veega eraldus 0,6 l vesinikku. Arvutada kaaliumitükikese mass.
8. Mitu grammi 2%-list raud(III)kloriidi lahust kulub 0,4 g naatriumhüdroksiidiga reageerimiseks?
9. Arvutada vesinikkloriidhappe protsentuaalne kontsentratsioon, kui 10 ml kontsentreeritud soolhapet (37%-line, tihedus 1,19) lahustati 50 ml vees.

10. 2,7 g alumiiniumi reageeris täielikult klooriga. Saadus lahustati 50 ml vees ja käsitleti 10 ml 1,2%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.
11. Mitu grammi 10%-list baariumhüdroksiidi lahust kulub 20 g 5%-lise väävelhappega reageerimiseks? Milline on lahuse koostis?
12. 8,5 g tehnilist magneesiumkarbonaati kuumutati, kuni süsinikdioksiid oli täielikult eraldunud. Katsel eraldus 2,24 l süsinikdioksiidi. Mitu protsenti sisaldas tehniline magneesiumkarbonaat lisandeid?

. . .

13. Kirjutada redoksreaktsiooni võrrand vesinikjodiidi reageerimise kohta lämmastikushappega (HNO_2), kui reaktsioonisaadusteks on vaba jood (I_2) ja lämmastikoksiid (NO).
14. 5-grammine vaskplaat asetati hõbetamisvedelikku. Mõne aja möödumisel oli plaat kattunud hõbedakihiga ja kaalus 5,5 g. Mitu grammi hõbedat sadestus plaadile? Reaktsiooni võrrandi kirjutamisel võtta hõbetamislahuse koostiseks $AgNO_3$.

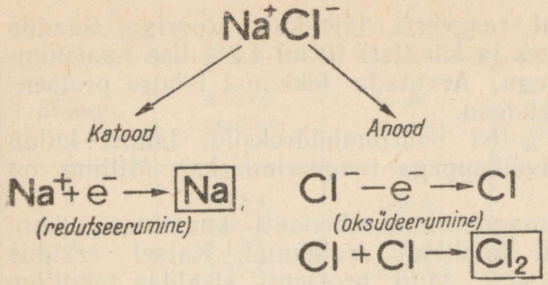
§ 10. LAHUSTE JA SULATATUD SOOLADE ELEKTROLÜÜS.

- *Elektrolüüsiprotsess*
- *Katood ja anood, nendel toimuvad protsessid*
- *Elektrolüüs kui redoksprotsess*
- *Elektrolüüsiprotsess ja elektrolüütiline dissotsiatsioon*
- *Elektrolüüsi kasutusalasid*

Elektrivoolu juhtimisel läbi sulatatud soolade hakkavad sulanud massis olevad ioonid liikuma vastasnimeliste elektroodide suunas. Elektroodi, mis on ühendatud vooluallika miinusklemmiga (—) nimetatakse katoodiks, plusselektroodi (+) aga anoodiks. Elektrostaatiliste jõudude tõttu liiguvad positiivsed ioonid (katioonid) katoodi suunas ja negatiivsed ioonid (anioonid) — anoodi poole.

Skemaatiliselt on sulatatud naatriumkloriidi elektrolüüs kujutatud joonisel 29.

Naatriumioon liidab katoodil elektroni ja moodustab neutraalse aatomi. Järelikult toimub katoodil redutseerumine. Kloriidioonid liiguvad anoodi suunas. Anoodiga kokku puutudes annab iga kloriidioon viimasele ühe elektroni ja muutub neutraal-



Joon. 29. Sulatatud naatriumkloriidi elektrolüüsi skeem.

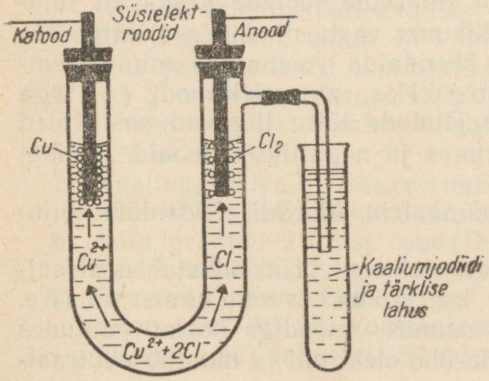
seks kloori aatomiks. Seega toimub anoodil oksüdatsiooniprotsess. Kloori aatomid ühinevad paarikaupa ja moodustavad kloori molekuli.

Elektrolüüsiprotsessis toimuvad elektrivoolu toimel redoksreaktsioonid (katoodil — redutseerimine, anoodil — oksüdeerimine).

Redoksreaktsioonid toimuvad elektrivoolu toimel ka elektrolüütide vesilahustes.

Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 30. U-torusse võtame vaskkloriidi lahust, katseklaasi aga kaaliumjodiidi lahust, millele on lisatud mõni tilk tärklise lahust. U-toru otsad on suletud korkidega, mida läbivad süsi- või grafiitelektroodid. Ühendame need alalisvooluallikaga.

Mõne minuti pärast moodustub katoodile punane vasekiht, anoodil eraldub aga kloor (lõhn!), mis tõrjub kaaliumjodiidist välja vaba joodi. Viimase reageerimisel tärklisega ilmub sinine värvus.



Joon. 30. Seadis vaskkloriidi lahuse elektrolüüsiks.

Katsest järeldub, et vaskkloriidi lahuse elektrolüüsil eraldub katoodil metalne vask ja anoodil gaasiline kloor.

$$CuCl_2 \xrightarrow{\text{elektrolüüs}} Cu + Cl_2$$

Eespool kirjutasime vaskkloriidi elektrolüüsiprotsessi summaarse reaktsiooni võrrandi. Üksikasjalisem seletus on aga järgmine.

Vaskkloriidi lahustamisel vees laguneb kristalli iooniv̆õre vee polaarsete molekulide toimel. Toimub elektrolüütiline dissotsiatsiooniprotsess ja lahusesse ilmuvad positiivsed vask(II)ioonid ja negatiivsed kloriidioonid.

Kuna vees lahustuvad soolad dissotsieeruvad praktiliselt täielikult, siis võime kirjutada:

$$CuCl_2 \longrightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Seega sisaldab siis lahus enne elektrivoolu läbijuhtimist kaootiliselt liikuvaid vask(II)ioone ja kloriidioone.

Voolu sisselülimisel muutub ioonide liikumine korrapäraseks. Vastasmärgiliste laengute külgetõmbejõu tõttu hakkavad positiivsed vask(II)ioonid liikuma negatiivse elektroodi, katoodi suunas. Katoodil saab iga vask(II)ioon kaks elektroni juurde ja moodustab neutraalse vase aatomi.

$\boxed{\text{Katoodil}}$: $Cu^{2+} + 2e = Cu$ (redutseerimine)

Negatiivsed kloriidioonid suunduvad positiivse elektroodi, anoodi poole. Kloriidioon annab liigse elektroni anoodile ja muutub neutraalseks kloori aatomiks.

$\boxed{\text{Anoodil}}$: $Cl^- - e = Cl$ (oksüdeerimine)

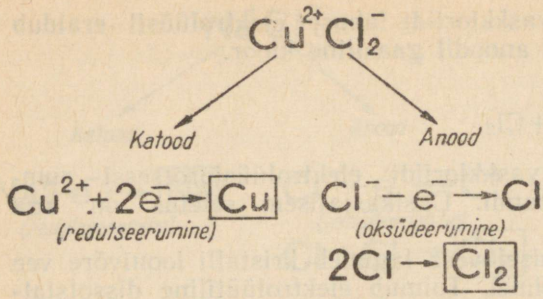
Kloori aatomite ühinemisel tekib kloori molekul:

$$2Cl = Cl_2$$

Vaskkloridi elektrolüüsiprotsessi iseloomustab skeem joonisel 31.

Elektrolüüsiprotsessil liiguvad anoodile anioonid (negatiivsed ioonid) ja katoodile — katioonid (positiivsed ioonid).

Järjest suureneva elektrienergia tootmisega kasvab ka elektrolüüsiprotsesside tähtsus tööstuses. Elektrolüüsi rakendatakse leelis- ja leelismuldmetallide, magneesiumi, alumiiniumi, vase jt.



Joon. 31. Vaskkloriidi lahuse elektrolüüsi skeem.

tootmiseks. Vee elektrolüüsil saadakse vesinikku ja hapnikku, naatriumkloriidi lahuse elektrolüüsil aga vesinikku, kloori ja naatriumhüdroksiidi.

Elektrolüüsi rakendatakse metallipindade katmiseks korrosioonikindlama metalli õhukese kihiga. Lennuki- ja autotööstuses kaetakse metalle kroomikihiga (kroomimine), et anda neile nägusat välimust ja korrosioonikindlust. Seepärast on autode «Moskvitš» ja «Volga» iluliistud, -võred, kaitserauad ja muud detailid kaetud kroomikihiga. Varem kasutati autotööstuses nikeldamist (esemete katmist niklikihiga). Kroomitud pind aga ei tuhmu nii kergesti ja on vastupidav kulumisele.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest erinevad a) elektrolüütiline dissotsiatsioon, b) elektrolüüs?
2. Mis on a) anood, b) katood, c) anioon, d) katioon?
3. Millised protsessid toimuvad anoodil ja katoodil sulatatud a) kaaliumkloriidi, b) pliikloriidi elektrolüüsil?
4. Millised protsessid toimuvad anoodil ja katoodil a) tsinkkloriidi, b) vaskbromiidi lahuse elektrolüüsil?

. . .

5. Kasutades katses esitatud elektrolüüsiseadme skeemi, elektrolüüsida tsinkkloriidi lahust. Koostada elektrolüüsi skeem ja kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.

. . .

6. Valati kokku 5 ml 2%-list soolhapet ja 5 ml 2%-list naatriumhüdroksiidi lahust. Millise reaktsiooniga on tekkinud lahus?
7. Lasti reageerida 5 l vääveldioksiidi 10 l divesiniksulfiidiga, reaktsiooni tulemusena tekkis vaba väävel ja vesi. Mitu grammi väävlit moodustus?
8. Üks mool vääveldioksiidi oksüdeeriti plaatinakatalüsaatori manulusel hapnikuga. Saadus reageeris veega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon, kui vett oli 2 mooli.
9. Mitu grammi raud(II,III)oksiidi (Fe_3O_4) moodustub ühe grammaatomi raua põletamisel küllaldases hulgas hapnikus?
10. Arvutada elementide protsentuaalne sisaldus vask(II)sulfaadis.
11. Mitu liitrit õhku kulub 10 g tehnilise väävli põletamiseks, kui tehnilises väävlis on 3% lisandeid?
12. Segati 10 g 3%-list ja 20 g 5%-list vasksulfaadi lahust. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne koostis.

* * *

13. Hõbeda reageerimisel lämmastikhappega moodustuvad hõbenitraat ja lämmastikdioksiid. Kirjutada redoksreaktsiooni võrrand.
14. Mitu grammi väävelhapet tekib 16 g väävli oksüdeerimisel lämmastikhappega, kui reaktsioonisaaduseks on ka lämmastikdioksiid?

IV. LÄMMASTIK JA FOSFOR.

§ 1. LÄMMASTIKU JA FOSFORI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS, NENDE AATOMITE EHITUS.

Lämmastik ja fosfor paiknevad perioodilisuse süsteemis samas rühmas. Koos arseeni (As), antimoni (Sb) ja vismutiga (Bi) moodustavad nad viienda rühma pea-alarühma. Lämmastiku ja fosfori aatomite välises elektronikihis on viis elektroni, mis tingibki sarnasuse nende elementide keemilistes omadustes. Elektroniliste skeemide abil võib lämmastiku ja fosfori aatomite ehitust kujutada järgmiselt:

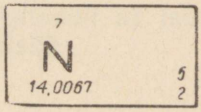
N : 7+ | 2) 5) P : 15+ | 2) 8) 5)

Lämmastik ja fosfor on mittemetallid.

Lämmastiku ja fosfori aatomid võivad kolm elektroni juurde võtta või viis loovutada, moodustades nii stabiilse väliselektronikihi. Vesiniku suhtes on lämmastik ja fosfor kolmevalentsed, hapniku suhtes maksimaalselt viievalentsed.

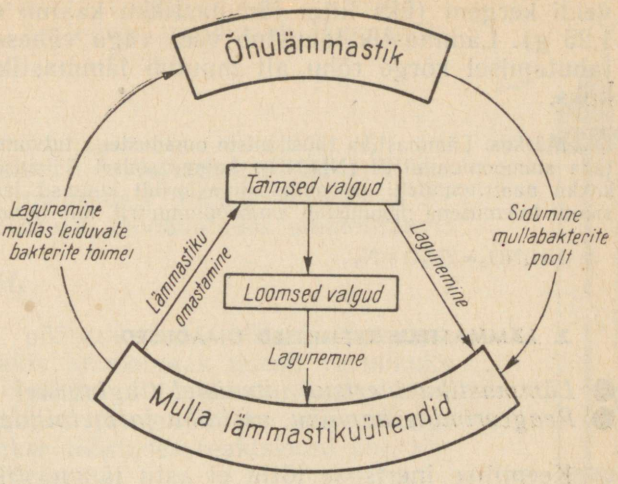
Lämmastiku ja fosfori aatomite poolt liidetakse elektrone nõrgemini kui väävli ja kloori aatomite poolt, mistõttu nende mittemetallilised omadused on nõrgemad.

§ 2. LÄMMASTIK — *Nitrogenium.*



Lämmastik on õhu peamiseks koostisosaks. Mahuliselt leidub teda õhus ligikaudu 78%. Lämmastikku sisaldavad mitmed ühendid ($NaNO_3$, NH_3 jt.) ning valkude koostisosana ka elusorganismid.

Lämmastiku ühendeid — salmiaaki (NH_4Cl), salpeetrit



Joon. 32. Lämmastiku ringkäik looduses.

(KNO_3), lämmastikhapet jt. tuntakse juba aastasadu. Vaba lämmastikku saadi aga alles 1772. a. *D. Rutherfordi* poolt, kes andis ka selle gaasi kirjelduse.

Kaua oli lämmastikuühendite peamiseks tarbijaks lõhkeainete tööstus. Tänapäeval on see loovutanud esikoha põllumajandusele.

Enamik taimi ei saa kasutada õhulämmastikku. Normaalselt kasvada ja areneda võivad nad vaid siis, kui mullas leidub lahustuvaid toitesoolasid, nende hulgas lämmastikuühendeid. Loomad ja inimene saavad neile vajaliku lämmastiku ainult taimede vahendusel. Surnud organismide ja loomade väljaheidete bakteriaalse lagunemise tagajärjel saab muld pidevalt osa lämmastikust tagasi. Osa sellest vabaneb lihtainena ja satub õhku. Liblikõieliste taimede (ristik, lupiin jt.) juurtel asuvad mügarbakterid on võimelised õhulämmastikku omakorda lämmastikuühenditeks muutma. Neid kasutavad nimetatud taimed. Ka mullas leiduvad nn. mullabakterid võivad siduda õhulämmastikku.

Nii toimub looduses lämmastiku pidev ringkäik (joonis 32). Sellesse lämmastiku ringkäiku segab viimasel ajal õige aktiivselt vahele inimene, kes valmistab õhulämmastikust lämmastikväetisi.

1. LÄMMASTIKU FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Lämmastik on toatemperatuuril gaas ja tema molekul koosneb kahest aatomist. Lämmastiku molekulivalemiks on seega N_2. Lämmastikul puudub värvus, lõhn ja maitse. Õhust on lämmastik

veidi kergem (üks liiter lämmastikku kaalub normaaltingimustel 1,25 g). Lämmastik lahustub vees väga vähesel määral. Tugeval jahutamisel kõrge rõhu all muutub lämmastik värvuseta vedelikuks.

Märkus. Lämmastiku füüsikaliste omadustega tutvumiseks võib teda valmistada ammooniumnitriti (NH_4NO_2) kuumutamisel. Viimase puudumisel valatakse kokku naatriumnitriti ja ammooniumkloriidi kuumad lahused. Toimuva reaktsiooni tulemusena moodustub ammooniumnitrit, mis laguneb:

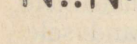
$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

2. LÄMMASTIKU KEEMILISED OMADUSED.

- *Lämmastiku inertsus tavalistel tingimustel*
- *Reageerimine hapniku, vesiniku ja metallidega*

Keemilise inertsuse tõttu ei astu lämmastik tavalistel tingimustel reaktsioonidesse. Puhta lämmastiku keskkonnas loomad lämbuvad. Sellest on tingitud ka lämmastiku eestikeelne nimetus.

Lämmastiku inertsust (passiivsust) põhjustab kovalentne kolmikside tema molekulis (joonis 33). See aatomitevaheline side



Joon. 33. Kovalentne kolmikside lämmastiku molekulis.

on väga tugev. Omaduse tõttu mitte põleda ja mitte toetada põlemist kasutatakse lämmastikku mõnda tüüpi elektrihõõglampide täitmiseks. Samal põhjusel kasutatakse lämmastikku bensiini ja teiste tuleohtlike vedelike pumpamisel ning metallitööstuses. Aatomaarne lämmastik — monolämmastik — aga reageerib energiliselt mitmete ainetega. Aatomaarse lämmastiku teke on seotud suure energiakuluga, mis läheb molekulide lagundamiseks.

$$N_2 \rightleftarrows N + N$$

Taoline protsess kulgeb looduses näiteks välgu toimel. Tehnikas kasutatakse selleks elektrikaarleegi temperatuuri (joonis 34).

Lämmastik reageerib mitmete ainetega üksnes väga kõrgel temperatuuril.

Kõrgel temperatuuril reageerib lämmastik hapnikuga, kusjuures moodustub lämmastikoksiid:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

Kõrgel temperatuuril ja katalüsaatorite (näiteks raudkatalüsaatori) manulusel reageerib lämmastik vesinikuga, moodustades ammoniaagi:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Reaktsioon on pöörduv, sest kõrgel temperatuuril laguneb tekkiv ammoniaak uuesti vesinikuks ja lämmastikuks. Selleks et tasakaal nihkuks ammoniaagi tekke suunas (et suureneks ammoniaagi saagis), rakendatakse tööstuses reaktsiooni ühe tingimusena kõrget rõhku.



Joon. 34. Lämmastiku reageerimine hapnikuga elektrikaarleegi toimel.

Mõlemad ained, nii lämmastikoksiid kui ka ammoniaak on tehniliselt väga tähtsad produktid, mida kasutatakse lämmastikhappe ja lämmastikväetiste tootmiseks.

Kuumutamisel reageerib lämmastik ka mõnede metallidega, moodustades ühendeid — nitriide (Mg_3N_2, Ca_3N_2 jt.).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda lämmastikku ja fosforit mittemetalliliste omaduste tugevuse poolest.
2. Mis põhjustab lämmastiku inertsust? Miks reageerib lämmastik kõrgel temperatuuril mitmete ainetega?
3. Kuidas määrata, millistes antud purkides on lämmastik, hapnik, süsinikdioksiid ja vesinik?
4. Kuidas on võimalik a) laboratoorsetes tingimustes, b) tööstuslikult saada õhust lämmastikku?

. . .

5. Arvutada, mitu grammi kaalub üks liiter lämmastikku (normaaltingimustel).

6. Mitu grammi kaalub normaaltingimustel 38 liitrit lämmastikku?
7. Kui suure ruumala võtab normaaltingimustel enda alla 42 g lämmastikku?
8. Kui suure ruumala võtab normaaltingimustel enda alla a) 3 mooli, b) 0,5 mooli lämmastikku?
9. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus järgmistes ühendites: NO, NH_3 ja Mg_3N_2.
10. Mitu grammi ammooniumnitritit tuleb lagundada selleks, et saada 2240 ml lämmastikku?

. . .

11. Vedela lämmastiku tihedus keemistemperatuuril ja rõhul 5 at on 0,81 kg/l. Kui suurt ruumala õhku (normaaltingimustel) on vaja, et sellest saadud vedela lämmastikuga täita 25-liitrine nõu? Tootmiskadusid mitte arvestada.

§ 3. AMMONIAAK. NH_3

Katsetel ammoniaagi ja tema vesilahusega tuleb olla väga ettevaatlik!

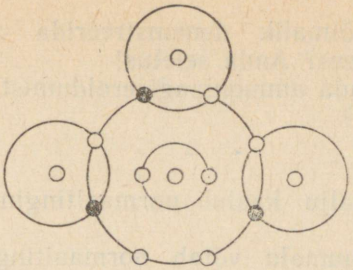
Ammoniaagi lõhnaga ei tohi tutvuda kontsentreeritud (25%-lisest) vesilahusest. Esmaabiks kasutatakse ammoniaagi 10%-list lahust. Vastasel korral võib tekkida hingamislihaste kramp. Ammoniaagi vesilahus võib silma sattudes põhjustada nägemise nõrgenemist või raskemal juhul pimedaksjäämist.

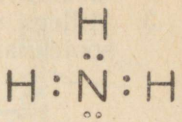
1. AMMONIAAGI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

- *Ettevaatusabinõusid ammoniaagi ja tema vesilahusega ümberkäimisel*
- *Nuuskpiiritus*
- *Vedel ammoniaak külmutusagendina*

Ammoniaak on tähtsaimaks lämmastiku ühendiks vesinikuga. Tema molekuli elektroniline valem on kujutatud joonisel 35.

Ammoniaak on iseloomuliku terava lõhnaga värvuseta gaas.





Joon. 35. Ammoniaagi molekuli elektroniline skeem.

Õhust on ammoniaak ligi kaks korda kergem, seepärast kogutakse teda nõusse, mille suue on pööratud allapoole (nii kogutakse ka vesinikku). Ammoniaak lahustub vees väga hästi. Ühes ruumalas vees lahustub normaaltingimustel 700 ruumala ammoniaaki.

10%-list ammoniaagi vesilahust tuntakse meditsiinis nuuskpiirituse nime all.

Müügil on ammoniaagi vesilahus tavaliselt kontsentreeritud lahusena (25%-lise lahusena). Soojendamisel eraldub ammoniaagi vesilahusest ammoniaaki, seetõttu on võimalik taolisel viisil valmistada laboratoorseks tarbeks väikseid ammoniaagikoguseid.[1]

Ammoniaagi vesilahus on nõrk leelis, mistõttu muudab vastavalt indikaatorite värvust. Ammoniaak veeldub −33° C juures. Toatemperatuuril piisab ammoniaagi veeldamiseks üsna väikesest rõhust — 7—8 atmosfäärist. Kuna vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub hulgaliselt soojust, leiab ta kasutamist külmutusseadmetes külmutusagendina.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks on vaja ammoniaagi ja tema vesilahusega töötamisel olla eriti ettevaatlik?

---

[1] Laboratoorselt saadakse ammoniaaki ka ammooniumkloriidist (NH_4Cl) ja kaltsiumhüdroksiidist koosneva segu soojendamisel (võetakse võrdsed kogused):

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

2. Kuidas on võimalik demonstreerida ammoniaagi head lahustuvust vees? Anda seletus!
3. Millega seletada ammoniaagi eraldumist tema vesilahusest soojendamisel?

. . .

4. Leida, kui palju kaalub normaaltingimustel 10 l ammoniaaki.
5. Kui suure ruumala võtab normaaltingimustel enda alla 85 g ammoniaaki?
6. Mitu milliliitrit ammoniaaki eraldub 10 g 34%-lise ammoniaagi vesilahuse kuumutamisel?
7. Mitu milliliitrit ammoniaaki tekib 2,14 g ammooniumkloriidi reageerimisel kustutatud lubjaga?
8. Ammooniumkloriidi reageerimisel kustutatud lubjaga eraldus 6,72 l ammoniaaki. Mitu mooli ammooniumkloriidi ja kaltsiumhüdroksiidi võttis reaktsioonist osa?

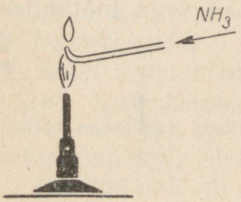
. . .

9. Kui palju ammoniaaki võib saada 7,5 g tehnilise kustutatud lubja reageerimisel ammooniumkloriidiga, kui kustutatud lubi sisaldab 98,2 protsenti kaltsiumhüdroksiidi?
10. Ammoniaagi saamiseks segati 4 g ammooniumkloriidi ja niisama palju kustutatud lupja. Mitu liitrit ammoniaaki eraldus?

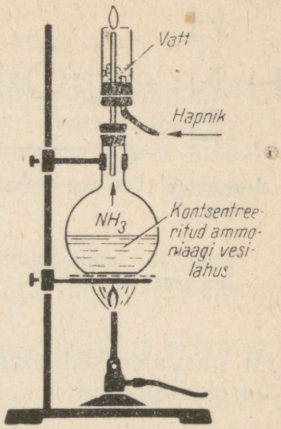
2. AMMONIAAGI KEEMILISED OMADUSED.

- *Põlemine õhus ja hapnikus*
- *Katalüütiline oksüdatsioon*
- *Ammoniaagi vesilahuse reaktsioon*

Ammoniaak on toatemperatuuril püsiv ühend. Soojendamisel ning katalüsaatorite juuresolekul võib ta aga reageerida mitmete



Joon. 36. Ammoniaagi põlemine õhus.



Joon. 37. Ammoniaagi põlemine hapnikus.

ainetega. Ammoniaak põleb. Põletamiseks õhus tuleb teda kuumutada (joon. 36). Kui lõpetada ammoniaagi kuumutamine, siis põlemine lakkab. Puhtas hapnikus põleb ammoniaak kahvatukollase leegiga.

Katse. Soojendame kolvis ammoniaagi vesilahust (joonis 37). Kui on tunda teravat ammoniaagi lõhna, juhime klaassilindrisse hapnikuvoolu ja süütame ammoniaagi. Hoides leegi kohal külma klaasi, kattub see uduga, sest reaktsiooni ühe produktina tekib vesi. Teise produktina eraldub vaba lämmastik:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Katalüsaatorite toimel ammoniaak põleb, moodustades lämmastikoksiidi (NO):

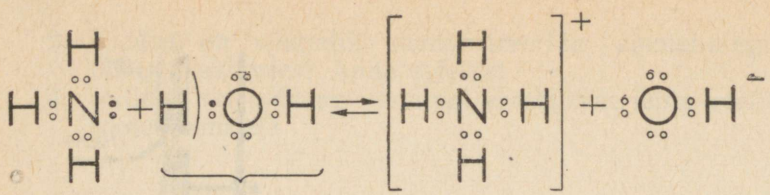
$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO$$

Reaktsioonil on suur tähtsus, sest lämmastikoksiid on aluseks lämmastikhappe tootmisele.

Ammoniaagi vesilahuses värvub lakmus siniseks ja fenoolftaleiin punaseks. See viitab hüdroksiidioonide olemasolule lahuses. Ammoniaagi reageerimisel veega tekib ammoniaakhüdraat ($NH_3 \cdot H_2O$):

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O$$

Ammoniaakhüdraadi dissotsieerumisel moodustuvad positiiv-



Joon. 38. Ammoonium- ja hüdroksiidioonide teke ammoniaagi vesilahuses.

selt ühevalentsed ammooniumioonid ja negatiivselt ühevalentsed hüdroksiidioonid:

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Ammoonium- ja hüdroksiidioonide tekke elektronilist skeemi kujutab joonis 38.

Nagu skeemist nähtub, liidetakse prooton ammoniaagi molekuli elektronipaari abil, mille tulemusena tekib positiivse laenguga ammooniumioon ja vabaneb hüdroksiidioon. Selle reaktsiooni tasakaal on nihutatud tugevasti vasakule. Hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahuses on seetõttu väike ning ammoniaagi vesilahusel on väga nõrk aluseline reaktsioon.

Ammoniaagi moodustumine hüdroksiid- ja ammooniumioonidest toimub ka leeliste reageerimisel ammooniumisooladega, näiteks kaltsiumhüdroksiidi reageerimisel ammooniumkloriidiga (NH_4Cl).

Ammoniaak reageerib väävel-, sool-, lämmastikhappe ja teiste hapetega, moodustades ammooniumisoolasid. Näiteks:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

ammooniumsulfaat

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis erinevus on ammoniaagi põlemisel ja katalüütilisel oksüdatsioonil?
2. Seletada, miks ammoniaagi vesilahusel on leeliseline reaktsioon.

. . .

3. Saada ammoniaagi vesilahusest lähtudes ammoniaaki ja demonstreerida selle head lahustuvust vees.
4. On antud ühesuguse kontsentratsiooniga naatriumhüdroksiidi ja ammoniaagi vesilahused ning lahuste elektrijuhtivuse demonstreerimise seade (taskulambi patarei baasil). Võrrelda nende lahuste elektrijuhtivust ja anda seletus.

. . .

5. Arvutada 4 mooli ammoniaagi ruumala normaaltingimustel.
6. Mitu liitrit hapnikku kulub 44,8 l ammoniaagi põlemisel katalüsaatorite juuresolekul?
7. Ammoniaagi katalüütilisel oksüdatsioonil kulutati kindlas ajaühikus 134,4 m^3 hapnikku. Mitu liitrit lämmastikoksiidi moodustus seejuures?

. . .

8. Magneesiumi põlemisel järelejäänud produkt kaalus 26 g ja sisaldas 30% magneesiumnitriidi. Mitu milliliitrit ammoniaaki tekib selle nitriidikoguse reageerimisel veega, kui teise produktina eraldub magneesiumhüdroksiid?

§ 4. AMMOONIUMISOOLAD.

1. AMMOONIUMISOOLADE SAAMINE.

● *Ammoniaagi reageerimine hapete aurudega*
● *Ammoniaagi juhtimine hapete lahustesse*

Ammooniumisoolad tekivad ammoniaagi või ammoniaagi vesilahuse reageerimisel hapetega.

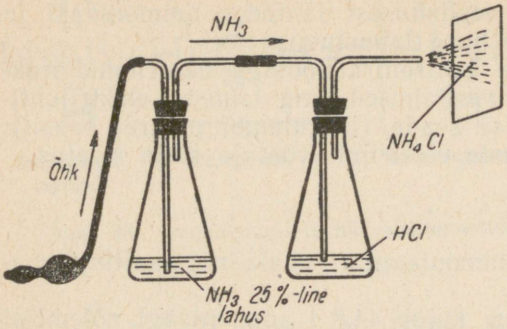
Kui juhtida õhku läbi katseseadme (joonis 39), mille ühes kolvis on ammoniaagi vesilahus ja teises soolhape, paiskub torust klaasekraanile valget suitsu.

Suitsu moodustavad reaktsioonil tekkivad ammooniumkloriidi (NH_4Cl) osakesed:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

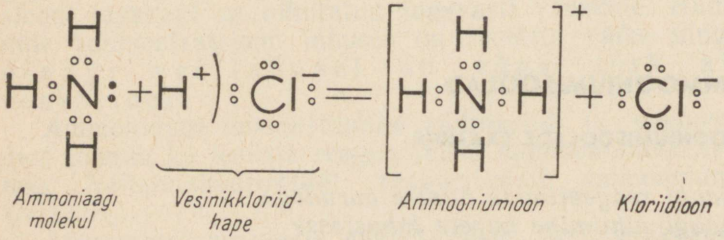
Siit tuleb otsida põhjust, miks keemialaboratooriumides kattuvad klaasesemed mõnikord hallikasvalge kihiga.

Ammoniaagi juhtimisel soolhappesse liituvad vesinikioonid



Joon. 39. Ammooniumkloriidi tekkimine ammoniaagi ja vesinikkloriidi reageerimisel.

(prootonid) ammoniaagi molekulidega, moodustades positiivse laenguga ammooniumioone. Vee aurustamisel lahusest eraldub kristalse ioonivõrega aine — ammooniumkloriid. Ammooniumkloriidi tekke elektronilist skeemi vt. jooniselt 40.



Joon. 40. Ammooniumkloriidi tekke elektroniline skeem.

Ammoniaagi juhtimisel väävelhappesse moodustub ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$.

Lämmastikhappe reageerimisel ammoniaagiga saadakse ammooniumnitraat:

$$NH_3 + HNO_3 = \underset{\text{ammooniumnitraat}}{NH_4NO_3}$$

Ammooniumsulfaati ja ammooniumnitraati kasutatakse lämmastikväetistena.

2. AMMOONIUMISOOLADE OMADUSED.

- *Olek ja värvus*
- *Lahustuvus*
- *Ammooniumisoolade käitumine kuumutamisel*
- *Ammooniumiooni tõestamine*

Ammooniumisoolad on valged, vees hästi lahustuvad ioonivõrega kristalsed ained. Vesilahustes dissotsieeruvad nad positiivselt ühevalentseteks ammooniumioonideks (NH_4^+) ning happejääkioonideks. Näiteks:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$(NH_2)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Ammoonium-, kaalium- ja naatriumioonide raadiused on peaaegu ühesuurused. Sellest tingituna on ammooniumisoolad sarnased leelismetallide sooladega. Tugevatest hapetest moodustunud ammooniumisoolade lahustel on hüdrolüüsi tõttu nõrgalt happeline reaktsioon:

$$\begin{array}{ccc} (NH_4)_2SO_4 & + & 2H_2O \\ \downarrow & & \downarrow \\ 2NH_4^+ + SO_4^{2-} & & 2H^+ + 2OH^- \end{array}$$

Ammoonium- ja hüdroksiidioonidest moodustub vähedissotsieeruv ammoniaakhüdraat ($NH_3 \cdot H_2O$). Seotud hüdroksiidioonidega võrdses koguses jäävad lahusesse vesinikioonid (H^+), mis annavad sellele happelise reaktsiooni.

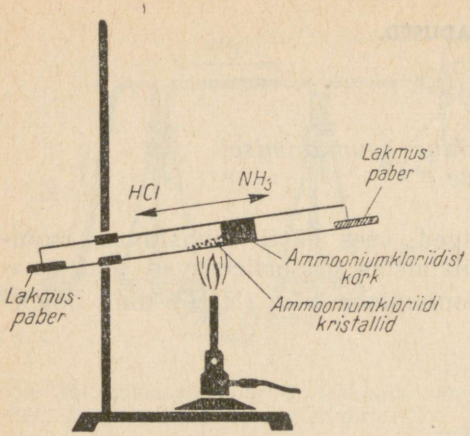
Ammooniumsulfaaditsehhides töötavad töölised peavad kandma eririietust, et hoiduda selle soola tolmu eest. Higis lahustunud soola hüdrolüüsi tõttu on higil happeline reaktsioon, mis mõjub nahka söövitavalt.

K u u m u t a m i s e l a m m o o n i u m i s o o l a d l a g u n e v a d. Ammooniumkloriid laguneb näiteks ammoniaagiks ja vesinikkloriidiks, mis jahtudes ühinevad taas ammooniumkloriidiks:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Protsessi tuntakse veel ammooniumkloriidi t e r m i l i s e d i s s o t s i a t s i o o n i nime all.

Hästi saab ammooniumkloriidi termilist dissotsiatsiooni de-



Joon. 41. Ammooniumkloriidi lagunemine.

monstreerida katse abil, mida kujutab joonis 41. Kuna ammoniaak difundeerub kiiremini läbi ammooniumkloriidist korgi ning on õhust kergem, tekib toru ülemises osas ammoniaagi ülehulk (märg punane lakmuspaber muutub siniseks). Toru alumises osas tekib vesinikkloriidi ülehulk (märg sinine lakmuspaber muutub punaseks). Ammooniumkloriidi omadust termiliselt dissotsieeruda kasutatakse tema puhastamisel ja eraldamisel teistest sooladest.

Juhul kui ammooniumisoola moodustav hape ei ole lenduv, eraldub soojendamisel vaid ammoniaak.

Ammooniumisoolade tõestamiseks lisatakse soola lahusele leelise (naatrium- või kaaliumhüdroksiidi) lahust ja soojendatakse. Ammoniaagi eraldumine (lõhn, märja punase lakmuspaberi muutumine siniseks või fenoolftaleiini lahusega immutatud filterpaberi muutumine punaseks) viitabki ammooniumiooni olemasolule ja järelikult sellele, et oli tegemist ammooniumisoolaga.
Näiteks:

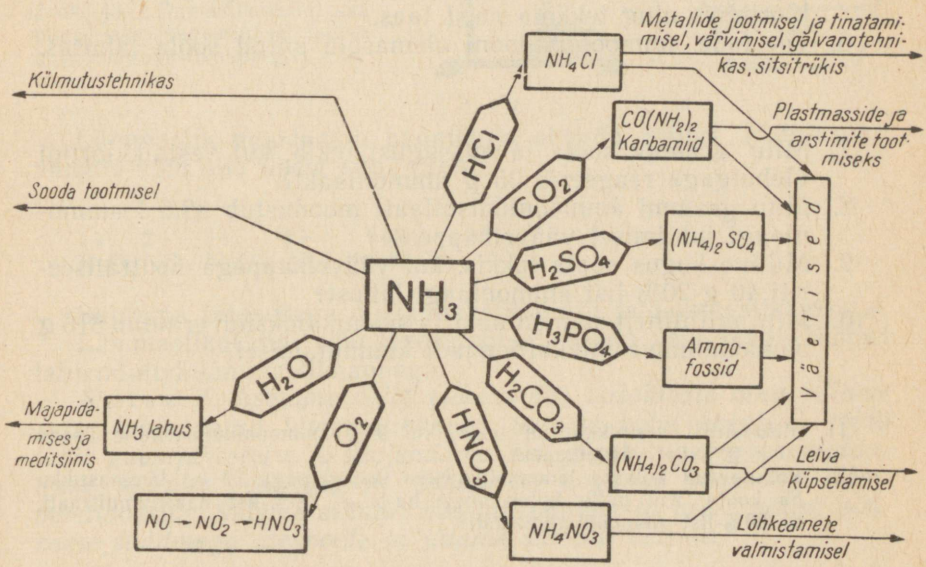
$$2NH_4^+ + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2OH^- = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

Ammooniumsulfaati ja ammooniumnitraati kasutatakse peamiselt lämmastikväetisena, ammooniumnitraati ka lõhkeainete valmistamisel. Ammooniumkloriidi (ajalooline nimetus — salmiak) kasutatakse värvimistööstustes, sitsitrükkimisel ning metallide jootmisel ja tinatamisel. Jootmisel kuuma metalli pinnale viidav ammooniumkloriid laguneb ammoniaagiks ja vesinikkloriidiks. Viimane moodustab metalli pinda katvate oksiididega kloriide, mis lenduvad. Niiviisi puhastatud metalliga liitub jootetina hästi.

Happelist soola, ammooniumvesinikkarbonaati (NH_4HCO_3) kasutatakse pärmi asendajana kondiitritööstuses, sest ta laguneb soojendamisel veeks, ammoniaagiks ja süsinikdioksiidiks, mis eraldudes kergitavad tainast:

$$NH_4HCO_3 = H_2O + NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow$$

Ammoniaagi ja ammooniumisoolade kasutusalasid kujutab piltlikult skeem joonisel 42.



Joon. 42. Ammoniaagi ja ammooniumisoolade kasutusalasid.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda ammooniumisoolasid teiste sooladega (koostise põhjal).
2. Miks kulgevad lõpuni reaktsioonid a) ammooniumsulfaadi ja baariumkloriidi; b) ammooniumkloriidi ja väävelhappe

ning c) ammooniumkloriidi ja naatriumhüdroksiidi vahel? Missugused ammooniumisoolade keemilised omadused langevad ühte soolade üldiste omadustega?
3. Missuguste keemiliste omaduste poolest erinevad ammooniumisoolad teistest sooladest?
4. Kuidas puhastada keedusoola ammooniumkloriidi lisandist?

. . .

5. On antud katseklaas ammooniumkloriidiga. Tõestada katseliselt, et see sool võib laguneda ammoniaagiks ja vesinikkloriidiks ning tekkida neist taas.
6. Tõestada ammooniumiooni olemasolu antud soola lahuses.

. . .

7. Mitu grammi soola ja missugust tekib, kui vesinikkloriidi ülehulgaga reageerib 35 g ammoniaaki?
8. Mitu grammi ammooniumsulfaati moodustub 89,6 l ammoniaagi juhtimisel väävelhappesse?
9. Milline kogus soola tekkis, kui väävelhappega neutraliseeriti 40 g 20%-list ammoniaagi lahust?
10. Mitu milliliitrit ammoniaaki ja süsinikdioksiidi eraldub 316 g ammooniumvesinikkarbonaadi kuumutamisel?

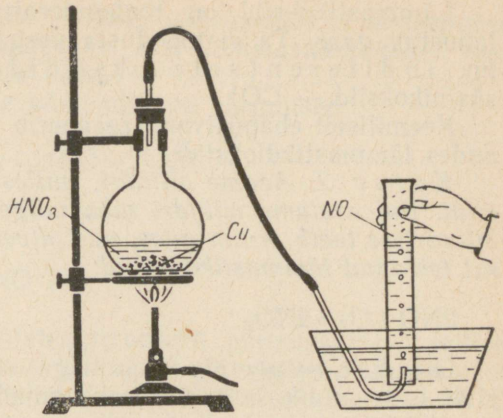
. . .

11. Mitu liitrit vesinikkloriidi tekib, kui 9 g ammooniumkloriidile lisada 20 g 40%-list väävelhapet?
12. Põllule tuli külvata lämmastikväetisi, arvestusega 30 kg lämmastikku ha kohta. Kui palju kulub ühele ha-le a) 90%-list naatriumnitraati, b) 90%-list ammooniumnitraati?

§ 5. LÄMMASTIKOKSIID JA LÄMMASTIKDIOKSIID.

NO NO_2

- *Saamine ja kogumine*
- *Füüsikalised ja keemilised omadused*
- *Kasutamine*



Joon. 43. Lämmastikoksiidi saamine vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega.

Lämmastik moodustab hapnikuga oksiide, milles lämmastiku valents võib olla ühest kuni viieni:

$\overset{1+}{N_2O}$, $\overset{2+}{NO}$, $\overset{3+}{N_2O_3}$, $\overset{4+}{NO_2}$ ja $\overset{5+}{N_2O_5}$.

Suurema tähtsusega on lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid.

Lämmastikoksiidi võib laboratoorselt saada vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega.

K a t s e 1. Asetame kolbi (joonis 43) vaselaaste ning valame neile lahjendatud lämmastikhapet. Suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja soojendame. Kui algab tugev gaasi eraldumine, kogume seda vee all. Silindrisse kogunev gaas ongi lämmastikoksiid. Suleme silindri vee all, võtame ta veest välja; pöörame suudmega ülespoole ja jätame suletult seisma.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

$$\begin{array}{l|l} Cu - 2e = Cu^{2+} & 3 \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 2 \end{array}$$

Viievalentne lämmastik (lämmastikhappes) redutseerub reaktsiooni käigus kahevalentseks (lämmastikoksiidis). Vask aga oksüdeerub, muutudes positiivselt kahevalentseks vaskiooniks.

Nagu varem õpitud, saadakse lämmastikoksiidi tööstuslikult peamiselt ammoniaagi katalüütilisel oksüdatsioonil ning samuti sünteesil lämmastikust ja hapnikust (elektrikaarleegi temperatuuril).

Lämmastikoksiid on toatemperatuuril värvuseta, vees vähe lahustuv gaas. Ta ei moodusta veega happeid, mistõttu kuulub nn. indiferentsete oksiidide hulka (sinna kuulub ka süsinikoksiid — CO).

Keemiliselt ebapüsivana reageerib lämmastikoksiid hapnikuga, andes lämmastikdioksiidi.

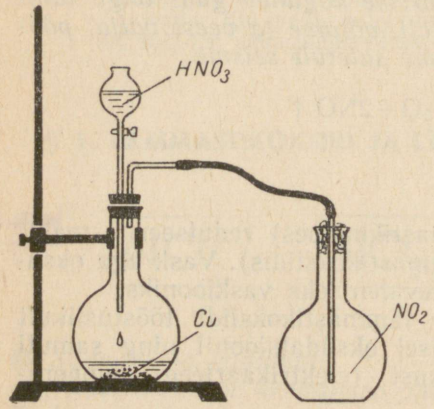
Katse 2. Avame silindri, millesse kogusime lämmastikoksiidi. Kui asetame silindri taha valge ekraani, märkame, kuidas silindrisse tekib pruun gaas, mis pilvena väljub. See on reaktsioonil tekkinud lämmastikdioksiid:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Omadust reageerida hapnikuga võib nimetada lämmastikoksiidi iseloomulikuks keemiliseks omaduseks. Sellel põhineb lämmastikhappe tootmine.

Lämmastikdioksiidi saadakse laboratoorselt vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega.

Katse 3. Katse teha tõmbekapis! Asetame kolbi mõned vaselaastud ning valame neile kontsentreeritud lämmastikhapet. Reaktsioon kulgeb soojendamiseta. Eralduva lämmastikdioksiidi kogume, nagu on näidatud joonisel 44. Lämmastikdioksiidi saamisel ja kogumisel tuleb olla eriti ettevaatlik, sest ta on mürgine. Lämmastikdioksiidi lõhnaga võib tutvuda gaasiga täidetud kolvis hoitud vatitopist. Kui kolb on gaasiga täidetud, asetame gaasijuhtetoru teise kolbi, mille põhjas on vesi (vee kohale) ning suleme kolvi vatitopiga. Valame ka gaasiga täidetud kolbi vett ning



Joon. 44. Lämmastikdioksiidi saamine laboratoorselt.

loksutame, kuni kolvi sisu muutub värvusetuks. Lakmuspaber muutub tekkinud lahuses punaseks, sest lämmastikdioksiidi reageerimisel veega on tekkinud hape.

Toimuvate reaktsioonide võrrandid on järgmised:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2 \uparrow$$

$$\begin{array}{l|l} Cu - 2e = Cu^{2+} & 1 \\ N^{5+} + e = N^{4+} & 2 \end{array}$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \uparrow$$

Lämmastikdioksiid on toatemperatuuril punakaspruun erilise terava lõhnaga mürgine gaas. Õhust on ta raskem. Jahtumisel muutub lämmastikdioksiid kollakaks vedelikuks, mis tardub −10 °C juures värvuseta kristalseks massiks (N_2O_4). Lämmastikdioksiid reageerib energiliselt veega, mille tulemusena tekib lämmastikhape. Reaktsioon leiab kasutamist lämmastikhappe tööstuslikul tootmisel.

Lämmastikdioksiid on tugev oksüdeerija. Mõned ained põlevad temas, võttes talt hapniku ära. Suur tähtsus on näiteks reaktsioonil, milles lämmastikdioksiid oksüdeerib vääveldioksiidi väävelt rioksiidiks. Seda kasutatakse väävelhappe tootmisel tornmeetodil.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
2. Millisel lihtsal viisil on võimalik lämmastikoksiidi kindlaks teha?
3. Kuidas seletada nähtust, et pärast äikest võib vihmavees vähesel määral esineda lämmastikhapet?

. . .

4. Arvutada lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi 1 l kaal- mass normaaltingimustel.
5. Arvutada lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi ühe grammi ruumala normaaltingimustel.
6. Leida, mitu korda lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid on õhust raskemad (õhu keskmine molekulmass on 29).
7. Mitu liitrit lämmastikoksiidi on võimalik saada 0,5 g-aato-

mi vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega (ülehulgas)?

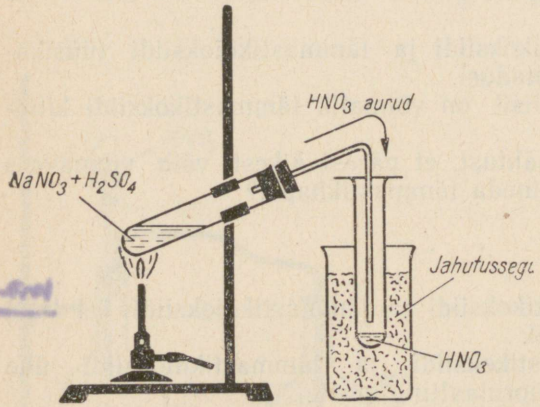
8. Mitu liitrit lämmastikoksiidi tekib 150 ml 36%-lise lämmastikhappe reageerimisel vasega?
9. Mitu milliliitrit hapnikku kulub 0,112 l lämmastikoksiidi oksüdeerimiseks ning mitu liitrit tekib lämmastikdioksiidi?

. . .

10. Mitu liitrit lämmastikdioksiidi reageeris veega, kui seejuures tekkis 80 ml lämmastikhapet (tihedusega 1,068)?
11. Mitu grammi ammooniumkloriidi saadi, kui reaktsiooniks võeti 35 g ammoniaaki ja 73 g vesinikkloriidi?

§ 6. LÄMMASTIKHAPE. HNO_3

Lämmastiku tähtsaimaks hapnikuühendiks on lämmastikhape (HNO_3). Seda hapet tundsid juba alkeemikud. Laboratoorselt saadakse lämmastikhapet naatrium- või kaaliumnitraadist kontsentreeritud väävelhappe toimel (joonis 45). Sellisel viisil valmistatud happe kontsentratsioon on kõrge ning see sobib hästi katseteks lämmastikhappe omaduste kohta.



Joon. 45. Lämmastikhappe saamine väävelhappe reageerimisel naatriumnitraadiga.

1. LÄMMASTIKHAPPE FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Puhas lämmastikhape on iseloomuliku terava lõhnaga värvuseta vedelik. Tema tihedus on 1,53 ja keemispunkt 86° C. Müügilolev kontsentreeritud lämmastikhape on tavaliselt 68%-line (tihedus — 1,412).

Naatriumnitraadist valmistatav kõrge kontsentratsiooniga lämmastikhape on temas lahustunud lämmastikdioksiidi tõttu punakaspruuni värvusega. Lämmastikdioksiid tekib soojendamisest tingituna happe lagunemisel. Sellist hapet nimetatakse suitsevaks lämmastikhappeks. Õhu käes lämmastikhape «suitseb», sest tema aur tekitab õhu niiskusega udu. Lämmastikhape seguneb veega igas vahekorras. Ta kuulub tugevate hapete hulka.

2. LÄMMASTIKHAPPE KEEMILISED OMADUSED.

- *Üldised keemilised omadused*
- *Oksüdeeriv toime metallidesse ja mittemetallidesse*

Lämmastikhape reageerib

a) aluseliste oksiididega:

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

b) alustega:

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

c) sooladega:

$$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$$

Kõigil juhtudel moodustuvad lämmastikhappe soolad — nitraadid.

Soojendamisel ning valguse toimel kontsentreeritud lämmastikhape laguneb:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Sellepärast säilitatakse kontsentreeritud lämmastikhapet jahedas ja pimedas kohas või tumedas pudelis.

Lämmastikhappe lagunemisel eralduva hapniku arvel põlevad mitmed lämmastikhappesse viidud ained.

K a t s e. Soojendame katseklaasis laboratoorselt valmistatud kontsentreeritud lämmastikhapet kuni keemiseni ning viskame sellesse tükikese hõõguvat sütt. See põleb happes edasi, kusjuures eraldub pruuni lämmastikdioksiidi:

$$C + 4HNO_3 = 2H_2O + CO_2 + 4NO_2$$

Oksüdeerides süsiniku süsinikdioksiidiks, redutseerub lämmastikhape ise lämmastikdioksiidiks.

Samuti oksüdeerib kontsentreeritud lämmastikhape teisi mittemetalle. Väävel näiteks oksüdeerub väävelhappeks:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

Ka reageerimisel metallidega ilmneb hästi kontsentreeritud lämmastikhappe oksüdeeriv toime.

Lämmastikhappe toimet metallidesse selgitab üldjuhul tabel joonisel 46 (kriips tabelis tähendab seda, et antud metall happega ei reageeri).

Metallide pingerida	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Konts. HNO_3 puhul tekib	N_2O	N_2O	N_2O	N_2O	—	N_2O	—	NO_2	NO_2	—	NO_2	NO_2	NO_2	—	—
Lahj. HNO_3 puhul tekib	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NO	—	NO	NO	NO	—	—

Joon. 46. Produktid, milleks lämmastikhape metallidega reageerimisel redutseerub. (Tegelikult on iga reaktsiooni puhul reduktsiooniprodukte mitu. Tabelis on esitatud need reduktsiooniproduktid, mis on vastavates reaktsioonides ülekaalus.)

Tabeli kohaselt reageerib näiteks kaltsium kontsentreeritud lämmastikhappega järgmiselt:

$$4Ca + 10HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$$

$$\begin{array}{l|l} Ca - 2e = Ca^{2+} & 4 \\ 2N^{5+} + 8e = 2N^{+} & 1 \end{array}$$

Sama tabelit kasutades on hõlpus kirjutada ka lämmastikhappe ja teiste metallide vaheliste reaktsioonide võrrandeid. Seejuures tuleb silmas pidada, et alumiiniumi ja raua pinnal tekib kontsentreeritud lämmastikhappe toimel tihe oksiidikiht, mis kaitseb neid metalle happe edasise toime eest. Tänu sellele võib

rauast ja alumiiniumist valmistatud aparatuuri ja nõusid kasutada kontsentreeritud lämmastikhappega töötamisel ning tema transportimisel ja säilitamisel. «Metallide kuningas» kuld ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega. Küll aga «lahustub» kuld nn. k u n i n g v e e s, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest. Kuningveega reageerib ka plaatina.

Ka lahjendatud lämmastikhape oksüdeerib metalle.
Näiteks:

$$2Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$$

$$\begin{array}{l|l} Ag - e = Ag^+ & 3 \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 1 \end{array}$$

Lahjendatud happe reageerimisel aktiivsemate metallidega on tabeli järgi reduktsiooni saaduseks ammoniaak (NH_3). Viimane aga moodustab happe liiaga ammooniumisoola:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Reaktsiooni võrrand kaltsiumi reageerimise kohta lahjendatud lämmastikhappega kirjutatakse seega järgmiselt:

$$4Ca + 10HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} Ca - 2e = Ca^{2+} & 4 \\ N^{5+} + 8e = N^{3-} & 1 \end{array}$$

Nagu nähtub, võib lämmastikhape, oksüdeerides metalle ja mittemetalle, redutseeruda ise $\overset{4+}{N}O_2$, $\overset{2+}{N}O$, $\overset{1+}{N}_2O$ ja $\overset{3-}{N}H_3$-ni. Reaktsioonide olemus seisneb lämmastiku redutseerumises (valentsi arvuline väärtus muutub väiksemaks) ja metallide või mittemetallide oksüdeerumises.

Erinevalt teistest hapetest ei eraldu nii kontsentreeritud kui ka lahjendatud lämmastikhappe reageerimisel metallidega tavaliselt vesinikku.

! Lämmastikhapet kui tugevat oksüdeerijat tuleb eemal hoida kergesti süttivatest ainetest (saepuru, puulaastud, õled jne.), et ei tekiks tulekahju. Nahale sattudes tekitab kontsentreeritud lämmastikhape põletushaavu.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada erinevusi lämmastik-, väävel- ja soolhappe keemilistes omadustes.
2. Milles seisneb sarnasus kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe keemilistes omadustes?
3. Miks lämmastikhapet säilitatakse pruunis pudelis?

. . .

4. Tilgutada vaskplekile või mõnele vase sulamile paar tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Kirjeldada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand.
5. On antud lahjendatud lämmastikhape, vask(II)oksiid, vaselaastud ning katseks vajalikud vahendid. Saada kahel erineval viisil vasknitraati ning eraldada see tahke ainena. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

. . .

6. Arvutada, mitu kilogrammi naatriumnitraati vajatakse 600 g 64%-lise lämmastikhappe saamiseks.
7. Kaaliumnitraadi reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega saadi 840 g 30%-list lämmastikhapet. Kui palju tekkis reaktsioonil kaaliumvesiniksulfaati?
8. Mitu milliliitrit lämmastikhapet kulub 22,2 g kaltsiumhüdroksiidi neutraliseerimiseks, kui lämmastikhappe tihedus on 1,303?
9. Baariumhüdroksiidi neutraliseerimisel lämmastikhappega tekkis 52,2 g baariumnitraati. Mitu milliliitrit kulus reaktsioonil lämmastikhapet, mille tihedus oli 1,351?

. . .

10. Leida lämmastiku valents ühendis, millel on järgmine koostis: 63,2% lämmastikku ja 36,8% hapnikku.
11. Mitu milliliitrit 20%-list lämmastikhapet (tihedus 1,119) kulub reaktsioonil 10 g kaltsiumkarbonaadiga?

§ 7. LÄMMASTIKHAPPE SOOLAD — NITRAADID.

- *Salpeetrid*
- *Aktiivsete metallide nitraatide lagunemine kuumutamisel*
- *Vähemaktiivsete metallide nitraatide lagunemine kuumutamisel*
- *Nitraatide kindlakstegemine*

Lämmastikhape on ühealuseline hape. Seetõttu moodustab ta

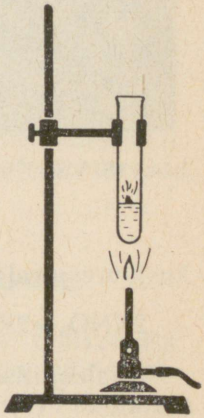
vaid lihtsoolasid. Tugeva happena dissotsieerub lämmastikhape lahjendatud lahustes täielikult:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Kaalium-, naatrium-, kaltsium- ja ammooniumnitraati nimetatakse sageli ka s a l p e e t r i t e k s (KNO_3 — kaaliumsalpeeter, $NaNO_3$ — naatrium- ehk tšiili salpeeter).

Enamik lämmastikhappe soolasid lahustub hästi vees (vt. lisa 5).

Nitraadid on tavaliselt valge värvusega kristalsed ained. Vasknitraat aga moodustab siniseid kristalle, nikkel(II)nitraat on roheline jne. Tavalistel tingimustel on nitraadid püsivad. Kuumutamisel nad aga lagunevad, kusjuures lagunemissaadused olenevad kuumutatavast nitraadist.



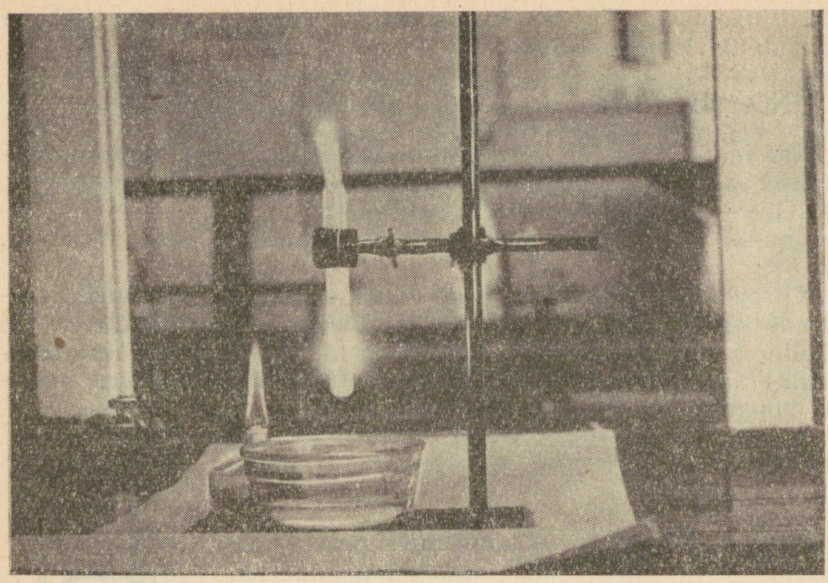
Joon. 47. Söe põlemine kaaliumnitraadis.

K a t s e 1. Puistame katseklaasi kaaliumnitraati ja soojendame. Kui sula kaaliumnitraadi pinnale hakkab kerkima gaasimullikesi, viskame sinna hõõguva söetükikese. Süsi põleb sulas kaaliumnitraadis edasi, hüpeldes selle pinnal (joonis 47). Kui süsi on põlenud, viime sulasse kaaliumnitraati väävlit.

Väävel põleb sulas kaaliumnitraadis pimestava leegiga (joon. 48).

Märkus. Katseklaasi alla tuleb asetada kauss liivaga, sest suure kuumuse tõttu võib katseklaas sulada ning puruneda.

Katsetest järeldub, et kuumutamisel kaaliumnitraat laguneb,



Joon. 48. Väävli põlemine kaaliumnitraadis.

kusjuures eraldub hapnikku. Reaktsiooni võrrand on järgmine:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2 \uparrow$$

Analoogiliselt laguneb kuumutamisel enamik aktiivsemate metallide (leelismetallide, kaltsiumi, baariumi, kuid mitte alumiiniumi) nitraate.

Järgnevalt teeme katse, mis näitab vähemaktiivsete metallide nitraatide lagunemist kuumutamisel.

Katse 2. Paneme katseklaasi mõned pliinitraadi kristallid ja kuumutame. Eraldub pruuni lämmastikdioksiidi:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$$

Nagu katsest ja reaktsiooni võrrandist nähtub, ei teki pliinitraadi kuumutamisel pliinitrit, vaid pliioksiid. Ka siin eraldub kuumutamise tulemusena hapnikku.

Nii nagu pliinitraat, laguneb kuumutamisel enamik vähemaktiivsete metallide nitraate (peale hõbenitraadi — $AgNO_3$).

Kaaliumnitraat kuulub ühe vanima lõhkeaine — musta püssirohu koostisse. Musta püssirohtu hakati Euroopas sõjalisteks vajadusteks kasutama XIV sajandil. Hiinlased aga kasutasid püssirohulaadseid salpeetri ja söe segusid pidulike sündmuste puhul illuminatsiooniks juba XII sajandil.

Musta püssirohu plahvatamist võib väljendada järgmise võrrandina:

$$2KNO_3+3C+S=K_2S+3CO_2\uparrow+N_2\uparrow$$

Musta püssirohu puuduseks on väike lõhkevõime ja suitsu tekkimine plahvatamisel. Tänapäeval kasutatakse teda vaid jahipüssi padrunites.

Katsed näitavad, et nitraatidel on nagu lämmastikhappelgi väike termiline püsivus ja suur oksüdeerimisvõime.

Nitraatide omadusel laguneda kuumutamisel hapniku eraldumisega põhineb ka järgmine meetod nitraatide kindlakstegemiseks.

Kui puistata hõõguvale söetükile veidi mingit nitraati, mis on eelnevalt peenestatud, võib täheldada väikseid pahvatusi. See näitabki, et uuritav aine on nitraat.

Nitraatiooni (NO_3^-) tõestamiseks kasutatakse ka nitraatide omadust reageerida kontsentreeritud väävelhappega, mille juures moodustub lämmastikhape. Kui nüüd katseklaasi lisada vaselaastuke ja soojendada, eralduvad pruunid lämmastikdioksiidi aurud. Viimaste teke on tunnuseks, et määratav sool on nitraat.

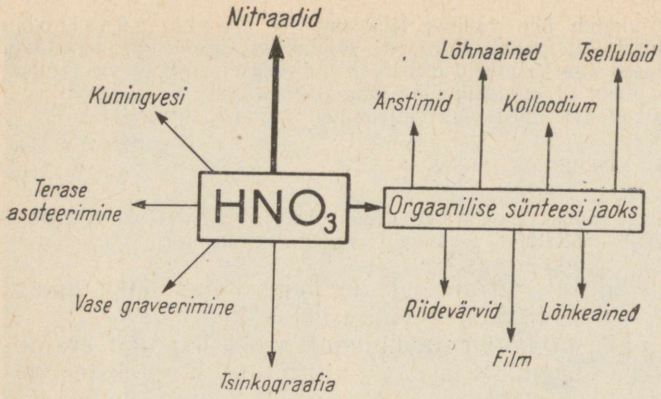
§ 8. LÄMMASTIKHAPPE JA NITRAATIDE KASUTAMINE.

Lämmastikhape on keemia põhitööstuse üheks tähtsamaks saaduseks. Suuri lämmastikhappe koguseid vajatakse mineraalväetiste, lõhkeainete, värvainete, ravimite, plastmasside, tehis- ehk kunstkiudainete tootmiseks jm. Lämmastikhappe kasutamisest annab ülevaate skeem joonisel 49.

Lämmastikhappe soolasid — nitraate — kasutatakse kõige enam lämmastikväetistena põllumajanduses. Tähtsamateks neist on ammoonium-, naatrium- ja kaltsiumnitraat. Ammooniumnitraadist, alumiiniumpulbrist ja söest valmistatakse tugevajõulist lõhkeainet — ammonaali.

Kaaliumnitraati kasutatakse väetisena, samuti musta püssirohu valmistamiseks (segus söe ja väävliga). Kaaliumnitraat leiab kasutamist ka liha ja kala konserveerimisel. Kaaliumnitraadiga (lisatakse naatriumkloriidile) soolatud lõhe on meeldiva roosa värvusega.

Tähtsaks nitraadiks on veel hõbenitraat («põrgukivi»), mida



Joon. 49. Lämmastikhappe peamised kasutusalad.

kasutatakse meditsiinis peitsina limanahkade põletike puhul ja soolatüügaste «põletamiseks», fotoasjanduses, galvanoplastikas hõbetamiseks ning kloriidiooni tõestamiseks keemilisel analüüsil.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega muutub tekkiv lahus mitte siniseks, nagu oodata võiks, vaid roheliseks. Kui lisada saadud rohelisele lahusele vett, muutub see siniseks. Anda nähtuse kohta seletus.
2. Vastavalt varem esitatud tabeli andmetele redutseerub lahjendatud lämmastikhape tsingiga reageerimisel kuni ammoniaagini. Miks ei eraldu aga seejuures gaasilist ammoniaaki?
3. Vase reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega eraldub vääveldioksiidi. Kuidas seletada, et vaselaastu ja kontsentreeritud väävelhappe kasutamisel nitraatide määramiseks eraldub punakaspruuni lämmastikdioksiidi (mida loetakse nitraadi olemasolu näitajaks)?

. . .

4. Tõestada katseliselt, kas antud sool sisaldab nitraatlämmastikku, ammooniumlämmastikku või mõlemaid.

5. Soojendada katseklaasides mõned kristallikesed a) naatriumnitraati ja b) vasknitraati. Seletada täheldatavat reaktsiooni võrrandite abil.

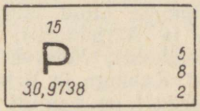
. . .

6. Arvutada, mitu milliliitrit hapnikku eraldub 0,5 moolist naatriumnitraadist selle kuumutamisel.
7. Mitu grammi pliinitraati tuleb lagundada, et eralduks 2,8 l hapnikku?
8. Mitu grammi salpeetrit tuleb kuumutada, et tekiks 5600 ml hapnikku, kui salpeeter sisaldab 95% puhast kaaliumnitraati ja 5% lisandeid, millest hapnikku ei eraldu?

. . .

9. 14,4 g kaltsiumhüdroksiidi neutraliseeriti 40 g 63%-lise lämmastikhappega. Mitu grammi kaltsiumnitraati tekkis?
10. Arvutada, kui palju ammoniaaki ja 50%-list lämmastikhapet on vaja 1 t ammooniumnitraadi saamiseks, kui selles on 2% vett. Kui palju vett eraldub seejuures?

§ 9. FOSFOR — *Phosphorus.*

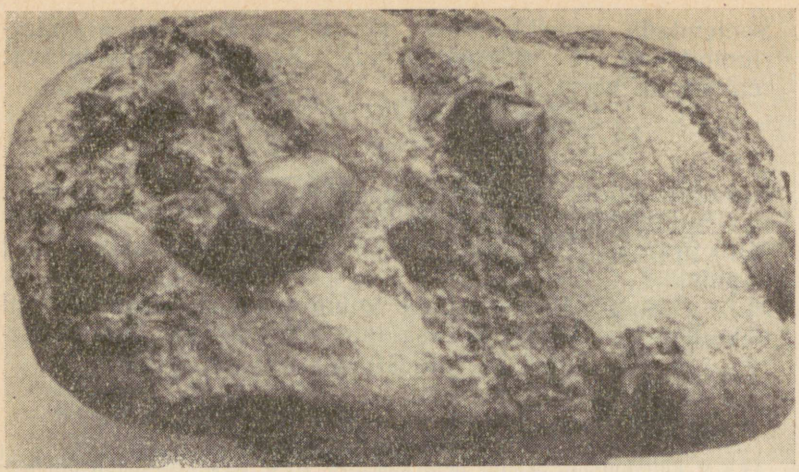


Fosfori nimetus on tulnud kreekakeelsetest sõnadest *phos* (valgus) ja *phoros* (kandja). Selline nimetus on tingitud valge fosfori omadusest pimeduses helenduda. Fosfori avastanud saksa alkeemik *H. Brand* (1669. a.) arvas esialgu, et tal on läinud korda valmistada kulda.

Suure keemilise aktiivsuse tõttu ei leidu fosforit vabas olekus. Tähtsamaks fosforiühendiks looduses on kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$, mida leidub mineraalide fosforiidi ja apatiidi koostises. Sama ühendina leidub fosforit selgroogsete luudes. Fosfor kuulub ka mitmete valkude koostisse.

Apatiidid on looduses väga laialt levinud. Ligi 95% kogu maakoore fosforist esineb apatiitide näol.

Maailma suurim apatiidilade asub Nõukogude Liidus Hibiini mägedes. Apatiit esineb seal koos teiste mineraalidega, eriti koos nefeliiniga. Apatiit ja nefeliin moodustavad maagist umbes 90%, kuna 10% on lisandeid — sulapagu (CaF_2) jt.



Joon. 50. Oobolusfosforiit.

Koola poolsaare apatiidilademed avastati aastail 1920—1928 nõukogude geoloogide poolt akadeemik A. Fersmani juhtimisel.

Nõukogude Liidu tähtsamad fosforiidi leiukohad asuvad Kasahhi NSV-s (Karatau ja Aktjubinsk), Kirovi oblastis Kaama jõe ülemjooksul (Vjatka—Kaama leiukoht), Moskva oblastis (Jegorjevsk). Fosforiite leidub ka Kurski, Smolenski, Kaluuga ja Brjanski oblastis.

Fosforiidid on paiguti anorgaanilise, paiguti aga orgaanilise tekkega. Viimaste hulka kuuluvad ka Eesti NSV-s esinevad fosforiidilademed. 400—500 miljonit aastat tagasi, kui praegune Eesti NSV territoorium oli mere all, hakkasidki kujunema fosforiidilademed mereloomakeste — ooboluste kodadest (joonis 50). Fosforiidimaardlad paiknevad piki kogu Eesti põhjarannikut Paldiskist kuni Narvani. Põhjalikumalt on uuritud Maardu ja Aseri fosforiidimaardlaid. Fosforiidivarusid hinnatakse meie vabariigis umbes 150 miljonile tonnile, millest Maardu piirkonnas asub 50 miljonit tonni.

Käesoleval ajal teatakse Nõukogude Liidu territooriumil umbes 200 fosforiidi leiukohta. Kogu maailma fosforiidivarudest paikneb Nõukogude Liidus üle 60%.

1. FOSFORI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

- *Ettevaatusabinõudest fosforiga ümberkäimisel*
- *Erinevused fosfori allotroopsete teisendite füüsikalistes omadustes*
- *Valge fosfori muutumine punaseks fosforiks ja vastupidi*

Fosfor esineb mitme allotroopse teisendina, seepärast on vaja tema füüsikaliste omadustega tutvumiseks käsitleda nende teisen-

dite omadusi. Tähtsamateks fosfori allotroopseteks teisenditeks on valge ja punane fosfor.

! Katsetel fosforiga, eriti valge fosforiga, tuleb olla ettevaatlik. Valge fosfor on väga mürgine. Juba väikesed kogused (0,15 g) mõjuvad sissevõtmisel inimesele surmavalt. Vere üldist mürgistust võib tekitada ka nahale sattunud põlev fosfor, mis põhjustab haavu. Vastumürgina fosforimürgistuse korral kasutatakse lahjendatud kaaliumpermanganaadi lahust. Mürgistuse korral tuleb kohe arsti poole pöörduda.

Valge fosfor on väga tuleohtlik (võib süttida juba tema lõikamisel tekkiva soojuse toimel või iseenesest), seepärast säilitatakse ja ka lõigatakse teda vee all. Käega ei tohi fosforit võtta — seda tehakse pintsettide või tangidega. Kui valget fosforit on sattunud nahale, tuleb seda kohta pesta kaaliumpermanganaadi lahusega ning alles seejärel loputada veega.

Katseriistad, milledes või mille abil tehti katseid fosforiga (ka punase fosforiga, sest viimane muutub kuumutamisel valgeks fosforiks), asetatakse enne nende pesemist mõneks päevaks kaaliumpermanganaadi lahusesse. Põlevad materjalid, mida kasutati (vatt, puupird, paber jne.), tuleb aga kohe põletada. Põlevat fosforit kustutatakse liivaga.

Valge fosfor on tahke, valge või kollaka värvusega vahataoline läbipaistev aine (nimetatakse vahel ka kollaseks fosforiks). Külmalt on valge fosfor rabe, toatemperatuuril muutub aga pehmemaks, mistõttu teda saab noaga lõigata. Valge fosfori tihedus on 1,8. Ta sulab 44° C juures. Valge fosfor koosneb tetraeedrilistest kristallidest P_4. Vees ta praktiliselt ei lahustu, küll aga piirituses, süsinikdisulfiidis (CS_2), bensiinis ja teistes orgaanilistes lahustites.

Valge fosfor süttib peenestatult juba toatemperatuuril. Kui näiteks kasta filterpaberi riba fosfori lahusesse süsinikdisulfiidis ja lasta viimane aurustuda, süttib pabeririba.

Valget fosforit säilitatakse ja lõigatakse vee all.

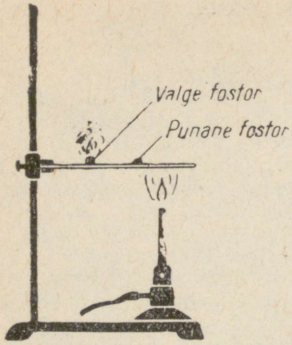
Pimedas valge fosfor helendub. Pikemaajalisel soojendamisel (280—340° C) ilma õhu juurdepääsuta, kuid ka valguse kestval toimel, muutub valge fosfor punaseks fosforiks. Viimane on fosfori püsivam allotroopne teisend.

Punane fosfor on tumepunane pulber. Punase fosfori tihedus on 2,2. Ta sulab ligi 600° C juures. Punane fosfor ei lahustu vees ega ka süsinikdisulfiidis.

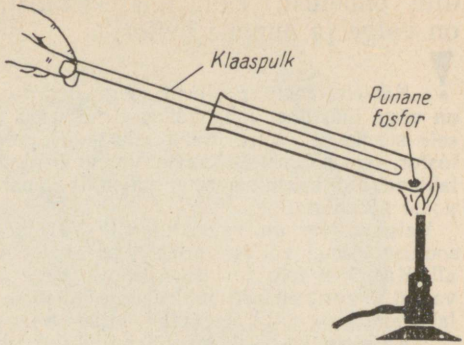
Punase fosfori süttimispunkt on 240° C. Järelikult pole ta tuleohtlik ja teda hoitakse purgis kuivalt. Erinevalt valgest fosforist ta ei helendu ega ole ka mürgine.

Punane fosfor kujutab endast kõrgmolekulaarset ainet. Aatomite arvu tema molekulis tähistatakse lõpmatuse märgiga P_∞.

Valge ja punase fosfori erinevaid süttimistemperatuure



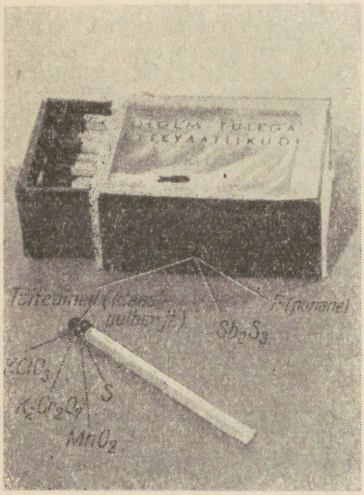
Joon. 51. Valge ja punase fosfori süttivuse võrdlemine.



Joon. 52. Valge fosfori saamine punase fosfori kuumutamisel.

demonstreeritakse tavaliselt järgmise katse abil. Metallplaadikesele, teatud kaugusele teineteisest, asetatakse veidi valget ja punast fosforit ning soojendatakse plaati punase fosfori lähedalt (joonis 51). Valge fosfor süttib varem, sellele vaatamata, et ta asub leegist kaugemal.

Punane fosfor võib ka valgeks fosforiks muunduda.



Joon. 53. Punast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses.

Katse. Paneme kuiva katseklaasi poole hernetera suuruse koguse punast fosforit. Fosfori lähedal katseklaasis hoiame klaaspulka. Kuumutame nüüd katseklaasi kohalt, kus asub fosfor (joonis 52). Algul tekib valge suits (P_2O_5). Edasisel kuumutamisel tekivad katseklaasi seintele ja klaaspulgale kollakad valge fosfori piisakesed. Lõpetanud kuumutamise, võtame klaaspulga katseklaasist välja. Sellel olev fosfor süttib.

Kui katse viia läbi pimendatud ruumis, võib täheldada tekkinud valge fosfori helendumist.

See, et valge fosfor võib muutuda punaseks ja vastupidi, tõendab, et nende puhul on tegemist ühe ja sama elemendi teisenditega. Sama näitab ka asjaolu, et mõlema teisendi põlemissaaduseks on difosforpentoksiid.

Punast fosforit kasutatakse ühe komponendina tikukarbi süütepinna segus (joonis 53). Hõõrdumissoojuse toimel muutub ka siin punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib õhus ja süütab tikupea.

2. FOSFORI KEEMILISED OMADUSED.

- *Fosfori oksüdeerumine*
- *Fosfiin ja fosfooniumisoolad*
- *Fosfiidid*

Fosfor on keemiliselt väga aktiivne ning reageerib seetõttu energiliselt paljude ainetega, kusjuures eraldub tunduvas koguses soojust.

Hapnikuga moodustab fosfor mitu oksiidi, millest tähtsaim on tahke kristalne aine — difosforpentoksiid (tekib fosfori põlemisel):

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Difosforpentoksiid tekib ka fosfori aeglasel oksüdeerumisel. Valge fosfor oksüdeerub juba toatemperatuuril üsna aktiivselt. Seejuures vabaneb soojust, mille tulemusena fosfori pind soojeneb niivõrd, et süttib. Omaduse tõttu intensiivselt oksüdeeruda ning tekkiva soojuse toimel kergesti süttida, kasutatakse valget fosforit süütepommide ja mürskude valmistamiseks.

Erinevalt lämmastikust ei reageeri fosfor vahetult vesinikuga. Tema ühendit vesinikuga — fosfiini ehk fosforvesinikku (PH_3) saadakse kaudselt.

Fosfiin on värvuseta, ebameeldiva küüslaugulõhnaga, väga mürgine gaas. Nagu ammoniaak, nii reageerib ka fosfiin vesinikhalogeniididega, moodustades soolasid. Metalli ioonide osa selles soolas etendab ioon PH_4^+, mida nimetatakse fosfooniumiooniks. Näiteks fosfiini reageerimisel vesinikjodiidiga tekib fosfooniumjodiid (PH_4I):

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

Võrreldes ammooniumisooladega on fosfooniumisoolad märksa ebapüsivamad. Neid tuntakse vaid tahkel kujul. Veega kokkupuutumisel nad lagunevad fosfiiniks ja vesinikhalogeniidiks.

Fosfori keemilistest omadustest ilmneb, et tal on lämmastikust nõrgemad mittemetallilised omadused. Sedasama tuleb öelda, võrreldes fosforit väävliga (VI rühmas) ja klooriga (VII rühmas).

Fosfor reageerib energiliselt metallidega, kusjuures tekivad nn. fosfiidid. Näiteks tekib tsingi reageerimisel fosforiga tsinkfosfiid (Zn_3P_2):

$$3Zn + 2P = Zn_3P_2$$

Tsinkfosfiid leiab mürgisuse tõttu kasutamist põllumajanduses näriliste — hiirte, rottide ja suslikute hävitamiseks. Fosfiidid reageerivad veega, mille tulemusena tekib vastava metalli hüdroksiid ning eraldub fosfiin.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks fosforit ei leidu looduses vabas olekus?
2. Mis tõestab, et valge ja punane fosfor on element fosfori allotroopsed teisendid?
3. Miks on ohtlik jätta valge fosfori tükikesi õhu kätte seisma?
4. Missuguste a) füüsikaliste ja b) keemiliste omaduste poolest valge fosfor erineb punasest fosforist?

. . .

5. Arvutada, kui suures apatiidi [$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] koguses sisaldub 0,6 kg fosforit.
6. Mitmes tonnis fosforiidis [$Ca_3(PO_4)_2$] sisaldub 2 t fosforit?
7. Mitu kilogrammi fosforit sisaldub 50 kg kontides, milles on 58% kaltsiumfosfaati?

8. Mitu liitrit hapnikku kulus fosfori põlemisel, kui seejuures tekkis 4,8 mooli difosforpentoksiidi?
9. Põleva fosfori põhjustatud haavu pestakse ka 1%-lise hõbenitraadi lahusega. Arvutada 200 g sellise kontsentratsiooniga lahuse valmistamiseks kuluva hõbenitraadi ja destilleeritud vee hulk.

. . .

10. Mitu grammi difosforpentoksiidi tekib fosfiinikoguse põlemisel, mis on saadud 18,2 g kaltsiumfosfiidist?
11. Arvutada, mitu kilogrammi fosforit on 3 tonnis fosforiidis, kui see sisaldab 40% aherainet (lisandeid)?

§ 10. FOSFORI ÜHENDID HAPNIKUGA.

- *Difosforpentoksiidi omadused ja kasutamine*
- *Fosforhapped*
- *Fosfaadid ja vesinikfosfaadid, nende lahustuvus vees*

Difosforpentoksiid, mis tekib valge suitsuna fosfori põlemisel, on valge tahke ja väga hügroskoopne aine. Veega reageerib ta nii energiliselt, et võtab selle ära isegi ühenditelt. Seepärast kasutatakse difosforpentoksiidi ainetest vee sidumiseks.

Külmalt veega reageerides moodustab ta metafosforhappe:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Pikaaegsel seismisel või keetmisel liidab metafosforhape omakorda vett ja moodustab kolmealuselise ortofosforhappe:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Metafosforhappe soolasid nimetatakse metafosfaatideks, ortofosforhappe soolasid — ortofosfaatideks ehk fosfaatideks.

Tähtsaimaks fosforhappeks on ortofosforhape (H_3PO_4), mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt fosforhappeks.

Fosforhape on tahke kristalne aine. Ta lahustub hästi vees ega ole mürgine.

Fosforhape reageerib aluseliste oksiidide ja alustega nagu teisedki mineraalhapped. Metallid, mis asuvad metallide pingereas vesinikust vasakul, tõrjuvad fosforhappest vesiniku välja. Erinevalt lämmastikhappest ei avalda fosforhape oksüdeerivat toimet.

Tööstuses saadakse fosforhapet ta looduslike soolade — fosforiitide või apatiitide töötlemisel väävelhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

Fosforhappe lahus on kergesti eraldatav vees peaaegu lahustumatust kaltsiumsulfaadist. Lahjendatud happe kuumutamisel vesi aurustub ja saadakse kontsentreeritud hape.

Fosforhapet kasutatakse väetiste ja fosforhappe soolade saamiseks.

Kuna fosforhappe dissotsieerumisel eralduvad divesinikfosfaatioonid ($H_2PO_4^-$), vesinikfosfaatioonid (HPO_4^{2-}) ja fosfaatioonid (PO_4^{3-}), siis esinevad ka nimetatud ioone sisaldavad soolad: divesinik- ja vesinikfosfaadid (vesiniksoolad) ning fosfaadid ehk ortofosfaadid (lihtsoolad).

Näiteid fosforhappe soolade kohta on toodud tabelis.

Tabel 8.

Happejääkioonid / Katioonid	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Na^+	NaH_2PO_4 naatriumdivesinikfosfaat	Na_2HPO_4 naatriumvesinikfosfaat	Na_3PO_4 naatriumfosfaat
Ca^{2+}	$Ca(H_2PO_4)_2$ kaltsiumdivesinikfosfaat	$CaHPO_4$ kaltsiumvesinikfosfaat	$Ca_3(PO_4)_2$ kaltsiumfosfaat
NH_4^+	$NH_4H_2PO_4$ ammooniumdivesinikfosfaat	$(NH_4)_2HPO_4$ ammooniumvesinikfosfaat	$(NH_4)_3PO_4$ ammooniumfosfaat

Kasutades soolade lahustuvuse tabelit (lisa 5), tutvume fosfaatide lahustuvusega.

Kõik leelismetallide fosfaadid lahustuvad hästi vees. Teiste metallide fosfaadid vees ei lahustu. Happeliste kaltsiumfosfaatide lahustuvus vees on erinev. Kaltsiumdivesinikfosfaat lahustub

vees hästi, kaltsiumvesinikfosfaat ($CaHPO_4$) aga halvasti. Viimane lahustub kergesti hapetes. Fosfaatide erinevat lahustuvust on vaja silmas pidada nende kasutamisel erineva happelisusega muldade väetamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis võimaldab difosforpentoksiidi kasutada suitsukatte tekitamiseks?
2. Kuidas on võimalik, lähtudes fosforist, saada fosforhapet?
3. Millist fosfaatide omadust tuleb silmas pidada nende kasutamisel fosforväetistena?

. . .

4. Lähtudes punasest fosforist ning kasutades antud vahendeid, valmistada metafosforhapet. Tõestada, et on tekkinud hape. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

. . .

5. Leida, kummas aines sisaldub enam fosforit, kas kaltsium- või ammooniumfosfaadis.
6. Mitu grammi 2%-list fosforhapet kulub 1,5 mooli baariumhüdroksiidi neutraliseerimiseks (baariumvesinikfosfaadi tekkimise korral)?
7. Arvutada, mitu grammi fosforhapet sisaldub 260 g 10%-lises lahuses?
8. Mitu milliliitrit fosforhapet (tihedus 1,426) võib saada 1,5 mooli väävelhappe reageerimisel kaltsiumfosfaadiga?

. . .

9. Mitu kilogrammi 45%-list fosforhapet võib saada 90 kg fosforiidist, mis sisaldab 60% kaltsiumfosfaati?
10. Mitu liitrit 60%-list fosforhapet (tihedus 1,426) võib saada 0,1 t fosforiidist, mis sisaldab 40% kaltsiumfosfaati?

§ 11. LÜHIÜLEVAADE V RÜHMA PEA-ALARÜHMA ELEMENTIDEST.

- *Lämmastikurühma elemendid*
- *Lämmastikurühma elementide sarnasused ja erinevused*
- *Lämmastikurühma elementide omaduste muutumine sõltuvalt tuumalaengust*

Lämmastiku ja fosforiga kuuluvad samasse rühma veel arseen, antimon ja vismut. Koos moodustavad nad V rühma peaalarühma ehk lämmastikurühma. Lämmastikurühma elementide sarnasust tingib sarnasus nende aatomite ehituses. Kõigi nimetatud elementide aatomite välises elektronikihis on viis elektroni. Järelikult võrdub nende kõrgeim positiivne valents viiega ja negatiivne valents kolmega ning nad võivad moodustada sarnase koostisega hapniku- ja vesinikuühendeid.

Erinevusi lämmastikurühma elementide füüsikalistes ja keemilistes omadustes põhjustab nende erinev tuumalaeng ja aatomi ehitus (aatomi raadius). Tuumalaengu suurenedes suureneb tihedus, keemis- ja sulamispunktid ning metallilised omadused tugevnevad. Mittemetallilised omadused samal ajal nõrgenevad. Nii on arseenil ja antimonil, erinevalt väiksema tuumalaenguga lämmastikust ja fosforist, metalne läige, nad juhivad elektrit ja soojust.

Tabel 9.

Elemendi nimetus	Lämmastik	Fosfor	Arseen	Antimon	Vismut
Sümbol	N	P	As	Sb	Bi
Järjenumber	7	15	33	51	83
Aatomi raadius (Å)	0,74	1,1	1,21	1,41	1,52
Aatommass (ümardatud)	14	31	75	122	209
Tihedus	0,808 (vedel)	1,83 (valge)	5,72 (metall)	6,69 (metall)	9,8 (metall)
Sulamispunkt (°C)	−210	+44	+817	+630	+271
Agregaatolek	gaas	tahke	tahke, nõrga metalse läikega	tahke, metalse läikega	tahke, punakas-valge, läikiv
Negatiivne valents	3	3	3	3	3
Ühend vesinikuga	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Positiivne valents	1, 2, 3, 4 ja 5	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5
Oksiidid	N_2O_5; N_2O_3	P_2O_5; P_2O_3	As_2O_5 As_2O_3	Sb_2O_5 Sb_2O_3	Bi_2O_5 Bi_2O_3
Happed	HNO_2 HNO_3	HPO_3 H_3PO_4	H_3AsO_4 H_3AsO_3	H_3SbO_4 H_3SbO_3	—

V rühma pea-alarühma elementide vesinikuühendite püsivus väheneb lämmastikult vismutile. Ammoniaak on püsiv ühend, fosfiin aga juba ebapüsiv, vismutiin (BiH_3) aga laguneb juba toatemperatuuril. Samas suunas nõrgenevad vastavate hapete happelised omadused. Lämmastikhape on tugev hape, fosforhape — keskmise tugevusega, arseenhape — veidi nõrgem kui fosforhape, antimonhape — väga nõrk ning vismuthapet ei tunta.

Nagu nähtub, ilmnevad lämmastikurühmas tuumalaengu suurenemise (või vähenemise) suunas samasugused seaduspärasused nagu hapnikurühma elementidel ja halogeenidel. Neid seaduspärasusi V rühma pea-alarühmas demonstreerib tabel lk. 132.

Hapnikurühma elementidega võrreldes on lämmastikurühma elementide mittemetallilised omadused nõrgemad.

§ 12. MINERAALVÄETISED.

1. MINERAALVÄETISTE KLASSIFIKATSIOON.

- *Põhielemendid ja mikroelemendid*
- *Lämmastik-, fosfor- ja kaaliumväetised ning mikroväetised*
- *Lihtväetised, liitväetised ja väetissegud*
- *Vedelväetised*

Mineraalväetisteks nimetatakse selliseid väetisi, mille peamiseks koostisosaks on anorgaanilised ained (tavaliselt mitmesugused soolad).

Toiteelementide sisalduse alusel liigitatakse mineraalväetisi lämmastik-, fosfor-, kaalium-, vask-, mangaanjne. väetisteks. Taimede vajadus toiteelementide järele ei ole ühesugune. Lämmastiku, fosfori, kaaliumi, magneesiumi, kaltsiumi, raua või väävli puudumine kutsub esile taimede nõrga arenemise või hukkumise. Kuna taimede vajadus nimetatud elementide järele on suur, nimetatakse neid põhielementideks. Neist magneesiumi, kaltsiumi, rauda ja väävlit on mullas tavaliselt taimedele vajalikul hulgal. Puudu jääb aga lämmastikust, fosforist ja kaaliumist, mistõttu väetatakse peamiselt neid elemente sisaldavate sooladega.

Vähesel määral vajavad taimed ka boori, mangaani, vase jt.

elementide soolasid. Kuna tarvidus nende elementide järele on väga väike, nimetatakse neid mikroelementideks (kreeka keeles *mikros* — väike).

Aineid, mis sisaldavad taimede normaalseks arenemiseks vajalikke mikroelemente, nimetatakse mikroväetisteks.

Mineraalväetisi, mis sisaldavad ainult üht toiteelementi ($NaNO_3$, KCl, K_2SO_4, NH_4NO_3 jt.) nimetatakse lihtväetisteks. Kaht või enamat toiteelementi sisaldavaid mineraalväetisi nimetatakse aga liitväetisteks. Liitväetisteks on näiteks fosforhappe ammooniumisoolad [$NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ ja $(NH_4)_3PO_4$], kaaliumnitraat (KNO_3), kaaliumfosfaat (K_3PO_4) jt. Nagu valemitest nähtub, on siin tegemist keemiliste ühenditega, mis sisaldavad mitut taime toiteelementi ja seda alati teatud kindla protsendi. Toiteelementide kindel suhe esineb kõigis liitväetistes, ka neis, mis on saadud ühekülgsete väetiste segamise või kokkusulatamise teel. Selliseks liitväetiseks on näiteks nitrofoska (saadud NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ ja KCl-st). Mineraalväetiste tööstus laseb välja erineva toiteelementide (N, P ja K) sisaldusega nitrofoskat. See võimaldab valida mulla väetustarbele vastava väetise.

Alati ei ole võimalik valida mulla väetustarbele vastavat mineraalväetist. Sel juhul on otstarbekohane valmistada kohapeal mitmesuguste mineraalväetiste segamisel sobiv väetissegu ehk segaväetis. Väetissegude kasutamisel tuleb arvestada segamise kohta kehtivaid eeskirju, mis on koostatud väetistes sisalduvate ühendite omadusi arvestades. Nitraatväetisi segatakse näiteks superfosfaadiga ainult paar päeva enne külvi, vastasel juhul esineb suuri lämmastikukadusid. Ammooniumväetisi lubiväetistega ei tohi aga üldse segada, sest nendevahelise reaktsiooni tulemusena tekib ammoniaak, mis lendub.

Väetisseguks on ka Eesti NSV-s Maardus toodetav nn. segafosfaat, mis kujutab endast fosforiidijahu ja superfosfaadi mehaanilist segu (1:1).

Mineraalväetiste liigituse üheks aluseks on nende olek. Selle alusel eristatakse tahkeid ja vedelväetisi. Vedelväetisena leiab laialdast kasutamist ammoniaagi 25%-line vesilahus. Et ammoniaak ei lenduks, viiakse see vedelväetis spetsiaalsete taimetoitjate abil 10—15 cm sügavusse vakku ning kaetakse sama masina poolt mullakihiga.

2. TÄHTSAMAD LÄMMASTIK-, FOSFOR- JA KAALIUMVÄETISED JA NENDE OMADUSED.

- *Nitraatväetised ja ammooniumväetised*
- *Väetiste hügroskoopsus, paatumine, granuleerimine*
- *Superfosfaat ja fosforiidijahu*
- *Kaaliumkloriid, kaalisool ja kohalikud kaaliumväetised*

Lämmastikväetised. Sõltuvalt sellest, kas lämmastik esineb happejäägis või ammooniumirühmas, eristatakse nitraatväetisi (KNO_3 jt.) ja ammooooniumväetisi [$(NH_4)_2SO_4$ jt.].

Ammooniumnitraat (NH_4NO_3) on ühtaegu nii nitraat- kui ka ammooniumväetis. Ta on üheks tähtsamaks lämmastikväetiseks. Ammooniumnitraat on üks kontsentreeritumaid lämmastikväetisi, sisaldades 33—34% lämmastikku. Värvuselt on ta valge või kollakasvalge kristalne aine. Suure hügroskoopsuse tõttu paatub ta (muutub kivikõvadeks pankadeks) ning võib niiskes õhus seismisel isegi lahustuda õhust seotud vees. Seepärast säilitatakse teda kuivas kohas. Granuleeritud ammooniumnitraat ei paatu nii kergesti ning teda on hea külvata.

Ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$] on ammooniumväetis. Tema tehniline produkt sisaldab umbes 20% lämmastikku. Ammooniumsulfaat on valge või sinakashall peenekristalliline aine. Säilitamisel ta ei paatu. Ammooniumsulfaat-nitraat (ka montaansalpeeter) — $(NH_4)_2SO_4+NH_4NO_3$ kujutab endast väetissegu. See on valge kristalne aine, mille lämmastikusisaldus on 26%.

Tahketest lämmastikväetistest tuleb märkida veel kaltsiumnitraati $Ca(NO_3)_2$, naatriumnitraati — $NaNO_3$, kaltsiumtsüaanamiidi — $CaCN_2$, karbamiidi — $CO(NH_2)_2$ jt.

Karbamiid on kõige kontsentreeritum tahke lämmastikväetis. Tehniline karbamiid sisaldab kuni 46% lämmastikku (100 korda rohkem kui sõnnik). Karbamiidi lisatakse ka loomasöödale selle toiteväärtuse tõstmiseks.

Nimetatud lämmastikväetised lahustuvad kõik väga hästi vees. Sellest tingituna on nende toime kiire.

Vedelate lämmastikväetistena kasutatakse vedelat ammoniaaki (82%-line lämmastikusisaldus) ja ammoniaagi 25%-list vesilahust.

Fosforväetised. Fosforväetisena kasutati pikka aega kondijahu. Hiljem hakati saksa keemiku *J. Liebigi* ettepanekul

seda väävelhappega töötlema, mille tulemusena saadi taimede poolt paremini omastatav väetis — superfosfaat.

Superfosfaat [$Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$] on tähtsaim fosforväetis. Superfosfaadi saamiseks töödeldakse fosforiidi- või apatiidijahu lahjendatud (64—68%) väävelhappega. Väävelhappe toimel muutub fosforiidi kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] vees lahustuvaks kaltsiumdivesinikfosfaadiks [$Ca(H_2PO_4)_2$], millest taimed on võimelised kiiresti fosforit omastama:

$$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4=Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$$

Saadud kaltsiumdivesinikfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi ($CaSO_4$) segu nimetataksegi superfosfaadiks. Lisandite tõttu on superfosfaadis 16—18% P_2O_5[1] (teoreetiliselt peaks ta sisaldama 23,8% P_2O_5). Superfosfaadis olev kips on siin ballastiks (ta on taimedele tarbetu, vähendab väetise P_2O_5-sisaldust ning suurendab väetise veokulusid).

Maardu Keemiakombinaadis toodetakse superfosfaati Koola poolsaarelt sisseveetava rikastatud ja peenestatud apatiidi, nn. apatiidikontsentraadi baasil, mis sisaldab kuni 40% P_2O_5. Superfosfaaditehas lasti Maardus käiku 1965. aastal.

Selleks et superfosfaati oleks võimalik külvata koos viljaseemnega, teda granuleeritakse. Granuleeritud superfosfaadi eeliseks on veel see, et ta säilitamisel ei paatu.

Fosforiidi- ja apatiidijahu on hästi peeneks jahvatatud fosforiit või apatiit. Looduslikud fosforiidid on vähe kõlblikud väetisteks, sest nad sisaldavad fosforit vees raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina [$Ca_3(PO_4)_2$]. Fosforiitides sisalduva fosfori omastatavuse määr sõltub nii taimeliigist kui ka mullast.

Fosforiidijahu saadakse kaevandatava fosforiidi rikastamisel ja rikastatud fosforiidi jahvatamisel. Maardus kasutatakse nii kuivrikastamist kui ka märgrikastamist ehk flo-teerimist. Viimane meetod võimaldab tunduvalt tõsta taimedele kasuliku aine sisaldust fosforiidis. (See viis võimaldab fosforiidijahu P_2O_5-sisalduse tõsta 20%-lt 30%-le.)

Peale fosforiidijahu ja superfosfaadi toodab Maardu Keemiakombinaat veel nn. segafosfaati. Selleks lisatakse superfosfaadile võrdne kogus fosforiidijahu ja segatakse. Happelistel mul-

[1] Põllumajandusalases kirjanduses on kombeks avaldada väetistes, mullas jne. esinevaid tähtsamaid taimetoiteelemente nende oksiididena. Nii iseloomustatakse fosforisisaldust alati ümberarvutatuna difosforpentoksiidile (P_2O_5), kaaliumisisaldust aga ümberarvutatuna kaaliumoksiidile (K_2O).

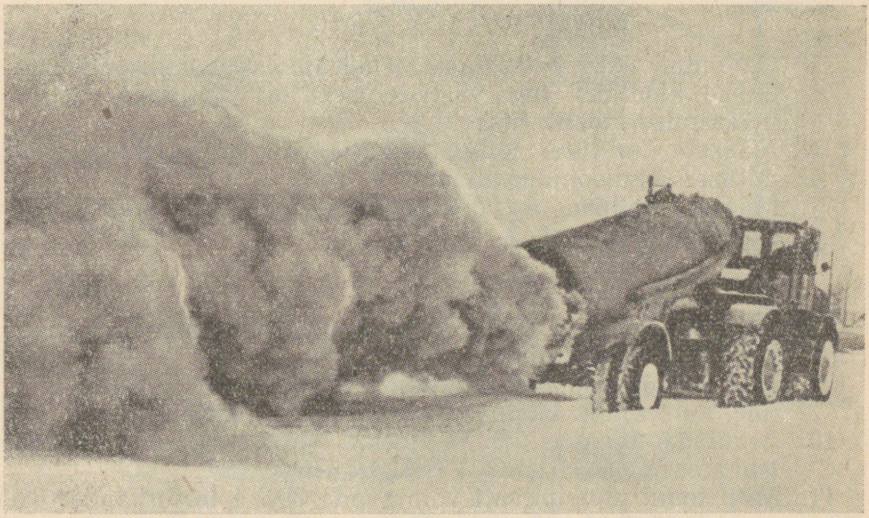
dadel annab selle väetise kasutamine superfosfaadiga võrreldes paremaid tulemusi.

Teistest fosforväetistest leiavad kasutamist veel topeltsuperfosfaat, mis sisaldab ainult kaltsiumdivesinikfosfaati [$Ca(H_2PO_4)_2$]. Tuntud on ka fosforväetis pretsipitaat ($CaHPO_4$), mida saadakse fosforhappe reageerimisel lubjapiimaga [$Ca(OH)_2$]. Kuigi pretsipitaat on vees lahustumatu, omastavad taimed temast kergesti fosforit. Seda võimaldavad taimejuurte happelised eritised.

Kaaliumväetised. Nõukogude Liidus kasutatakse kaaliumväetistena nii kaaliumi toorsoolasid (sülviniiti, kainiiti jt.) kui ka neist valmistatud kontsentreeritud väetisi. Viimasel juhul koormatakse transporti vähem ballastainetega. Enam kasutatavateks kontsentreeritud kaaliumväetisteks on kaaliumkloriid ja kaalisool.

Kaaliumkloriid on kõige kontsentreeritum kaaliumväetis. See on valge peenekristalliline sool. Suure hügroskoopsuse tõttu paatub ta kergesti, mis muudab tema kasutamise väga töömahukaks. Granuleeritud väetise paatuvus on märksa väiksem.

Kaalisool on kaaliumkloriidist väiksema kaaliumisisaldu-



Joon. 54. Tsemenditolmu laotamine põllule.

sega väetis. Teda saadakse looduslike kaaliumisoolade segamisel kaaliumkloriidiga. Kaalisool on valge, punakaid sülviniiditükikesi sisaldav peenekristalliline väetis. Sülviniidisisaldus aitab kaalisoola teistest väetistest kergesti eristada.

Kaalisoola paatuvus on tunduvalt väiksem kui kaaliumkloriidil.

Kaaliumväetisena kasutatakse veel kaaliumsulfaati. Viimast sisaldab ka tsemenditehase «Punane Kunda» jääkaine — tolm, mis tuleb olulisena arvesse kaaliumväetiste vajaduste rahuldamisel Eesti NSV-s. Põldudele viiakse seda väetist tsemendiveo tsisternides (joonis 54).

Kohalikuks kaaliumväetiseks on kaputuhk (5—12% K_2O).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada fosforiidi, apatiidi ja kaaliumisoolade leiukohti NSV Liidus.
2. Kuidas on võimalik, lähtudes õhust ja veest, saada ammooniumnitraati?
3. Missugustes tingimustes mõjub efektiivselt fosforiidijahu kasutamine?
4. Nimetada tähtsamaid a) lihtväetisi, b) liitväetisi.

. . .

5. On antud kaks katseklaasi erinevate lämmastikväetistega. Tehke kindlaks, mis väetised need on (kasutada väetiste määramise tabelit (lisa 2).
6. Määrata, millises antud katseklaasis on kaaliumkloriid, millises ammooniumsulfaat.
7. Määrata, millises antud katseklaasis on superfosfaat, millises kaaliumnitraat.

. . .

8. Arvutada, milline kogus karbamiidi võib asendada 1 tonni ammooniumsulfaati.
9. Kui palju ammooniumnitraati on vaja külvata 10 ha põllule, kui vajalik lämmastikukogus on 30 kg ha-le?
10. Arvutada lämmastiku ja fosfori protsentuaalne sisaldus leunafossis [$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$].
11. Mitu tonni pretsipitaati võib saada 39,2 t fosforhappe reageerimisel lubjapiimaga (ülehulgas)?

. . .

12. Kui palju superfosfaati saadi 15,5 kg kaltsiumfosfaadi reageerimisel 49 kg 40%-lise väävelhappe lahusega?
13. Ammofossi saadakse ammoniaagi reageerimisel fosforhappega:

$$2H_3PO_4 + 3NH_3 = NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$$

Mitu liitrit 25%-list ammoniaagi vesilahust (tihedus 0,91) kulub 1 t ammofossi tootmiseks, kui protsessi saagis on 85%?

§ 13. LÄMMASTIKUÜHENDITE TOOTMINE.

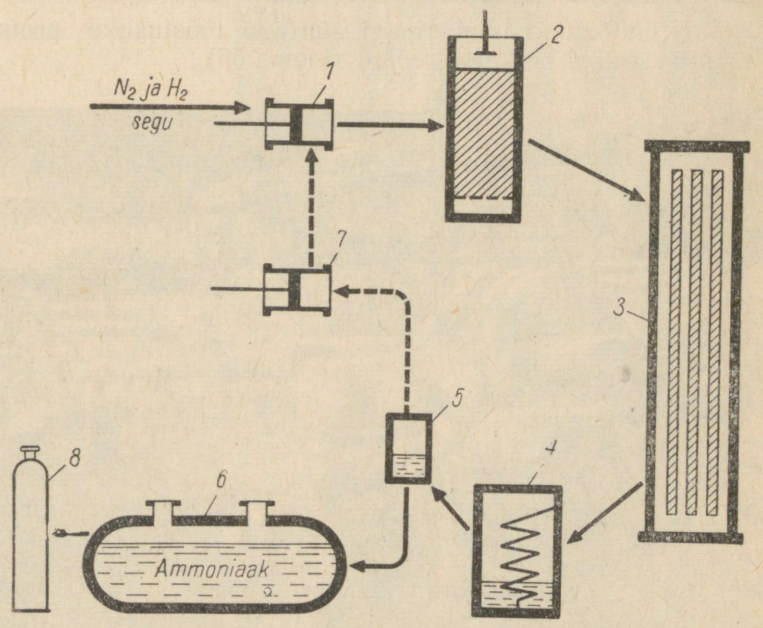
1. AMMONIAAGI TOOTMINE TÖÖSTUSES.

- *Ammoniaagi sünteesiks vajalikud tingimused*
- *Ringprotsess ammoniaagi tootmisel*

Tööstuses toodetakse ammoniaaki vesinikust ja lämmastikust sünteetiliselt järgmise võrrandi kohaselt:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

Tavalisel rõhul, nii madalal kui ka kõrgemal temperatuuril,

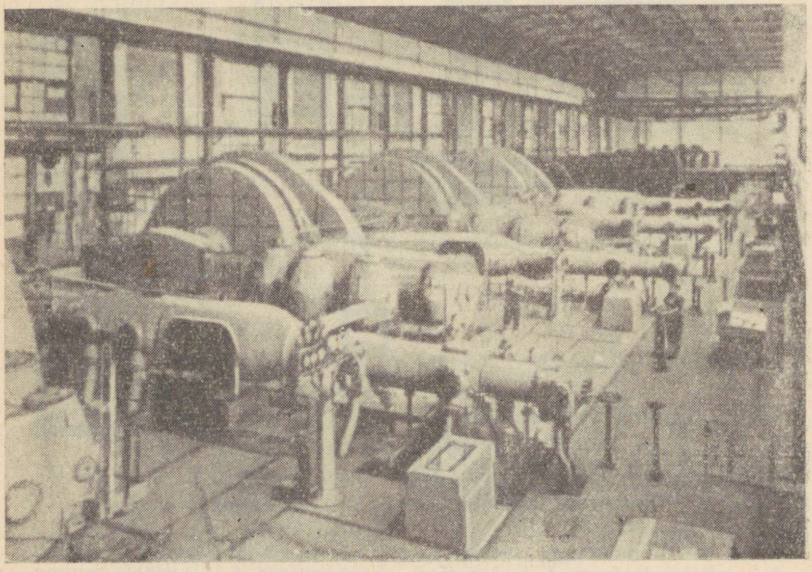


Joon. 55. Ammoniaagi tootmise skeem: 1 — kompressor, 2 — filter, 3 — sünteesikolonn, 4 — jahuti, 5 — separaator, 6 — vedela ammoniaagi mahuti, 7 — tsirkulatsioonipump, 8 — balloon.

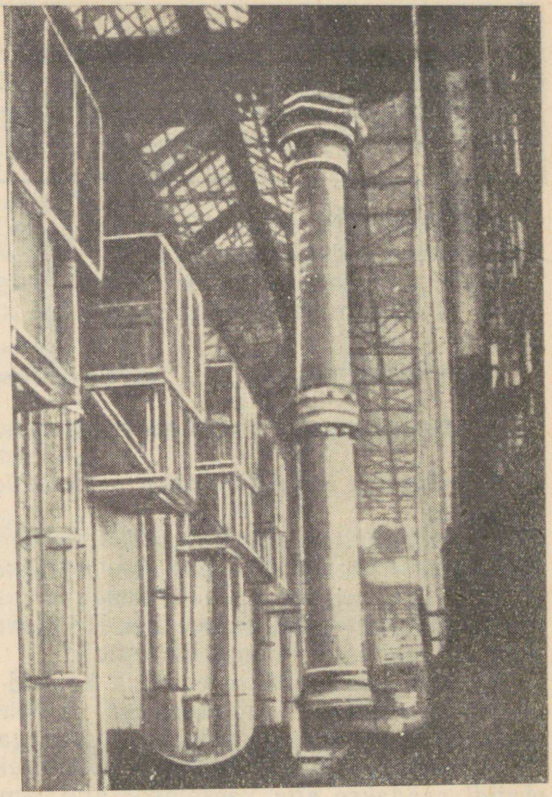
on tekkiva ammoniaagi kogus minimaalne, sest tasakaal on nihutatud reaktsioonil tekkiva soojuse tõttu tugevasti vasakule. Seepärast tuleb reaktsioon läbi viia madalal temperatuuril ja kiirendada seda katalüsaatori lisamisega. Tasakaal nihkub ammoniaagi tekke suunas alles kõrgema rõhu kasutamisel. Tööstuses saavutatakse ammoniaagi majanduslikult vastuvõetav saagis 400° C ja 200—1000 at juures katalüsaatorite kasutamisel. Enamik ammoniaagi tootmise seadmeid Nõukogude Liidus töötab keskmisel rõhul (300 at). Katalüsaatorina kasutatakse metallilist rauda (käsnja massina), millele on aktivaatorina (katalüsaatori katalüsaator) lisatud veidi kaalium- ja alumiiniumoksiidi.

Ammoniaagi sünteesiks vesinikust ja lämmastikust on vajalikud: 1) suhteliselt madal temperatuur (400° C), 2) kõrge rõhk (200—1000 at) ja 3) sobiv katalüsaator (raudkatalüsaator).

Tutvume nüüd ammoniaagi sünteesi tööstusliku protsessiga, mis viiakse läbi keskmisel rõhul (joonis 55).



Joon. 56. Kompressorid sünteesigaasi kokkusurumiseks.



Joon. 57. Üldvaade sünteesikolonnist.

Lämmastikku ja vesinikku sisaldav gaasisegu komprimeeritakse (300 at), puhastatakse õlist ja teistest lisanditest ning surutakse sünteesikolonni. Seal toimubki ammoniaagi tekke reaktsioon. Sünteesikolonnist väljuv gaasisegu, mis sisaldab 15—20% ammoniaaki, suunatakse jahutisse, kus ammoniaak veeldub. Vedel ammoniaak koos reageerimata vesiniku ja lämmastikuga juhitakse separaatorisse, kust tsirkulatsioonipump imeb reageerimata gaasid uuesti ringvoolu.

Tehnoloogilist protsessi, milles reageerimata jäänud ained eraldatakse reaktsiooni produktist ja suunatakse uuesti reaktsiooniaparaati, nimetatakse ringprotsessiks ehk tsirkulatsiooniprotsessiks.

Ringprotsessis saab lähteained täielikult ära kasutada ka pöörduvate reaktsioonide puhul.

Vedel ammoniaak lastakse ammoniaagimahutisse. Seal laaditakse ta balloonidesse ning saadetakse kas otse tööstustesse või lattu.

2. LÄMMASTIKHAPPE TOOTMINE TÖÖSTUSES.

- *Ammoniaagi katalüütiliseks oksüdatsiooniks vajalikud tingimused*
- *Lämmastikhappe sünteesi põhistaadiumid*
- *Lämmastikhappe tootmise seadme lihtsustatud skeem*

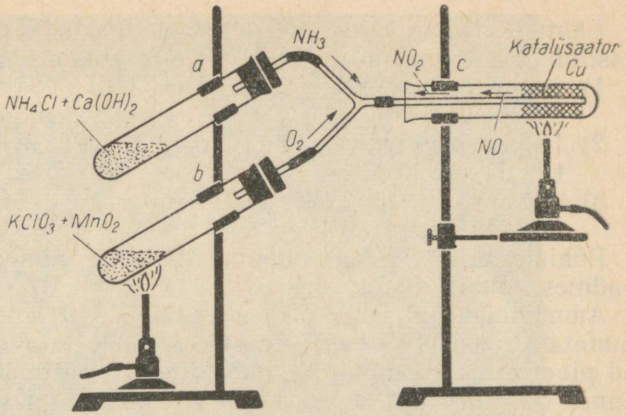
Kuni XX sajandi kahekümnendate aastateni saadi tööstuses lämmastikhapet tšiili salpeetrist. Tänapäeval saadakse lämmastikhapet peamiselt lämmastikoksiidist.

Viimasel ajal tehakse edukaid katseid lämmastiku ja hapniku ühinemisreaktsiooni läbiviimiseks radioaktiivse kiirguse toimel, mida annavad tuumareaktoritest saadavad radioaktiivsed ained. Peamine kogus lämmastikhappe tootmiseks vajalikku lämmastikoksiidi saadakse aga käesoleval ajal ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel.

K a t s e. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 58. Katseklaasi a puistame ammooniumkloriidi segu kustutatud lubjaga, katseklaasi b aga kaaliumkloraati, millele on lisatud mangaandioksiidi. Katseklaasi c paigutame tükikese vaskvõrku. Sellesse katseklaasi suuname ka gaasijuhtetoru otsa. Algul soojendame vaskvõrku, siis aineid katseklaasis b. Kui hapniku eraldumine on alanud, soojendame kergelt katseklaasi a sisu, kuni märkame pruunide lämmastikdioksiidi aurude ilmumist (kui katseklaasi c satub ammoniaaki ülehulgas, tekib seal ammooniumnitraadi valge suits).

Katse näitab, et ammoniaagi oksüdeerumise reaktsioon võib olla lämmastikhappe tootmise aluseks, kui seejuures kasutada katalüsaatorit.

Reaktsiooni võrrandid on järgmised:



Joon. 58. Laboratoorne seadis ammoniaagi katalüütiliseks oksüdatsiooniks.

$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Lämmastikdioksiidi reageerimisel veega saadaksegi lämmastikhape:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Samal põhimõttel toimub lämmastikhappe tootmine ka tööstuses.

Kuna ammoniaagi katalüütilise oksüdatsiooni reaktsioon on praktiliselt pöördumatu, võib protsessi läbi viia tavalisel rõhul. Optimaalseks temperatuuriks on seejuures 800° C. Oksüdeerimiseks kasutatav õhk tuleb tolmust ja teistest lisanditest eelnevalt hoolikalt puhastada. Vastasel korral vähendavad nad katalüsaatori aktiivsust (katalüsaatori mürgid). Katalüsaatorina kasutatakse tööstuses tavaliselt plaatina ja roodiumi sulamit. Ammoniaagi kontsentratsioon seadmesse suunatava ammoniaagi ja õhu segus peab olema ruumalaliselt 10—11%.

Ammoniaagi katalüütilise oksüdatsiooni tingimusteks on: 1) tavaline rõhk, 2) temperatuur 800° C ja 3) sobiv katalüsaator (plaatina ja roodiumi sulam).

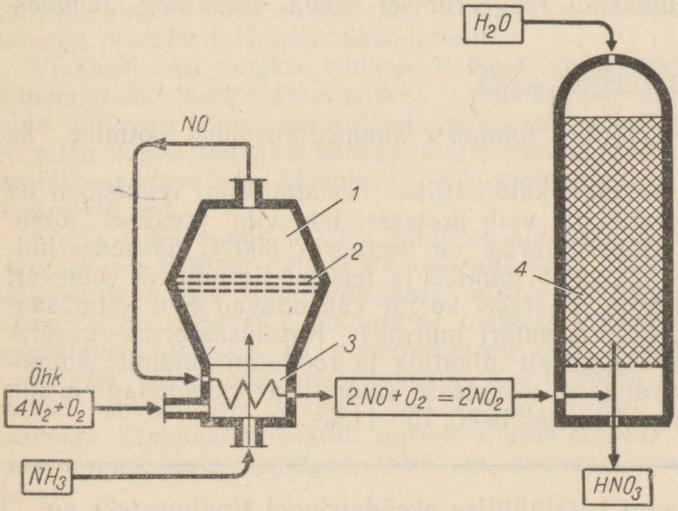
Lähtudes toimuvatest keemilistest reaktsioonidest, võib lämmastikhappe tootmise protsessi jagada kolmeks põhistaadiumiks:

1) ammoniaagi oksüdatsioon lämmastikoksiidiks,
2) lämmastikoksiidi oksüdeerimine lämmastikdioksiidiks,
3) lämmastikdioksiidi absorbeerimine ja lämmastikhappe teke.

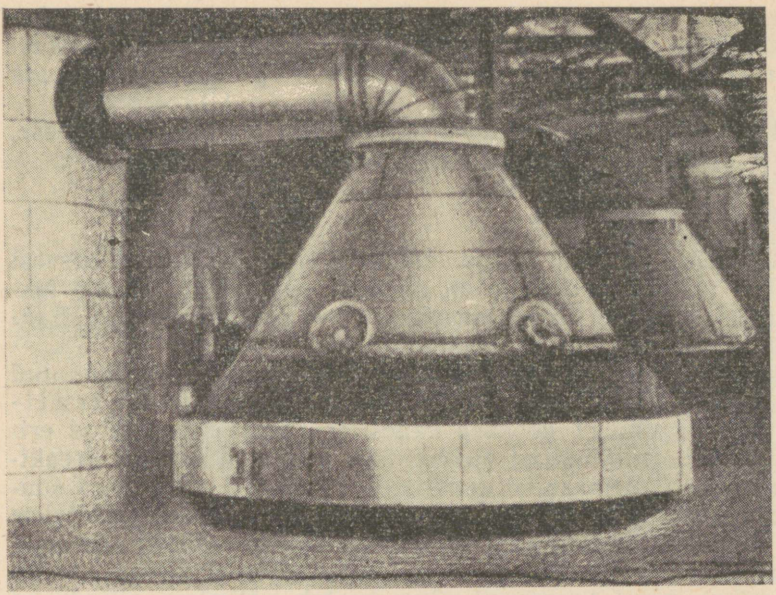
Põhimõttelise ülevaate lämmastikhappe sünteesi tööstuslikust seadmest annab joonis 59.

Ammoniaak ja soojusvahetajas *3* eelsoojendatud õhk suunatakse kontaktaparaati *1*. Selle laia osasse on asetatud plaatina ja roodiumi sulamist tihedad võrgud *2* (1 cm² võrgu pinnal on ligi 1000 ava). Et reaktsioon algaks, kuumutatakse algul katalüsaatoriks olevat võrku vesinikpõleti leegiga. Edasi püsib katalüsaatori temperatuur 800° C piires reaktsioonil eralduva soojuse arvel.

Reaktsioonil tekkinud lämmastikoksiid suunatakse jahutussüsteemi (skeemil sümboliseerib seda soojusvahetaja *3*), kus ta annab oma soojuse kontaktaparaati suunduvale õhule ning ise jahtub kuni 30—40° C. Selliselt jahutatuna oksüdeerub lämmastik-



Joon. 59. Skeem lämmastikhappe sünteesi kohta ammoniaagi oksüdatsioonil.



Joon. 60. Kontaktaparaadi üldvaade.

oksiid lämmastikdioksiidiks. Protsess jätkub absorbeerimistornides *4*, kuhu gaasid juhitakse sisse alt. Ülalt piserdatakse neile vastu vett (vastuvoolu printsiip). Lämmastikdioksiidi ja vee reageerimisel tekkiv lämmastikoksiid suunatakse taas protsessi ning ta oksüdeerub. Tavaliselt saadakse seadmest umbes 50%-line lämmastikhape.

3. AMMOONIUMNITRAADI TOOTMINE.

- *Katse, mis selgitab ammooniumnitraadi tootmise põhimõtet*
- *Protsessi kulg neutraliseerimisaparaadis*
- *Ammooniumnitraadi granuleerimine*

Selgitame ammooniumnitraadi tootmist järgmise katsega.

Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 61. Kolbi valame 10%-list ammoniaagi vesilahust (või paneme sinna ammooniumkloriidi ja kustutatud lubja segu) ning suleme ta

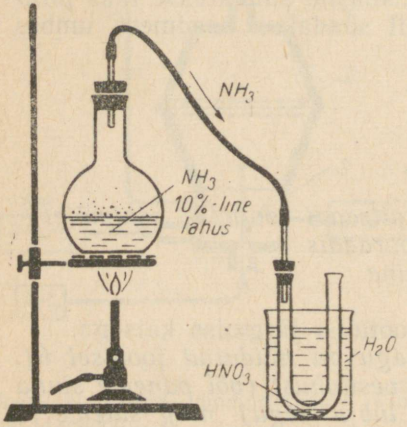
korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. U-kujulisse torusse, mida jahutame külma veega, valame 2—3 milliliitrit lahjendatud lämmastikhapet (1:1). Seejärel soojendame kolbi nõrgalt, et ammoniaak eralduks pikkamööda.

Eralduv ammoniaak, sattudes lahjendatud lämmastikhappesse, reageerib sellega, mille tulemusena tekib ammooniumnitraat:

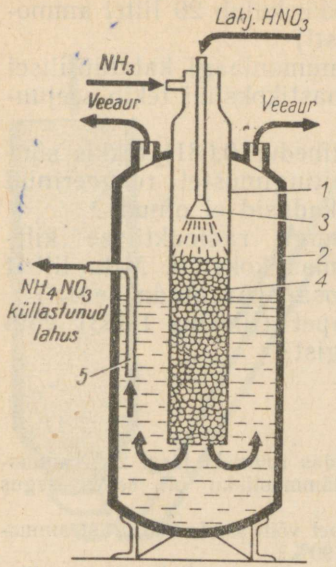
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Reaktsioonil eraldub palju soojust, mille tõttu jahutusvesi soojeneb. Kui lämmastikhape on neutraliseeritud, aurustame tekkinud lahusest mõne tilga klaasplaadil või portselankausis. Saadud kristalne aine ongi ammooniumnitraat.

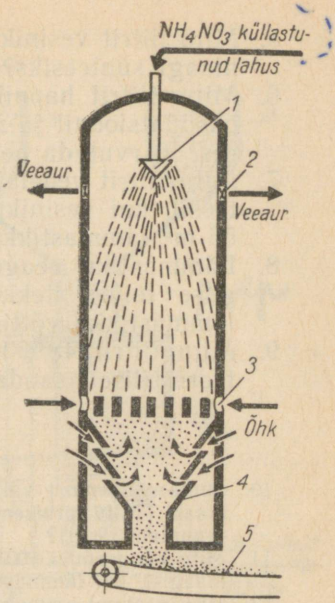
Tööstuses saadakse ammooniumnitraati samuti lahjendatud lämmastikhappe neutraliseerimisel ammoniaagiga. Neutraliseerimisaparaat koosneb kahest teineteisesse asetatud erineva läbimõõduga silindrist (joonis 62). Sisemine silinder (reaktsioonikamber) täidetakse keraamiliste rõngastega, et sellega suurendada reageerivate ainete kokkupuutepinda. Sellesse juhitakse ülevalt gaasilist ammoniaaki ning pihustatakse lämmastikhapet. Tekkinud ammooniumnitraadi lahus soojeneb reaktsioonil vabaneva soojuse arvel keemiseni ning voolab välimisse silindrisse (aurustuskambrisse). Vee aurustumise tulemusena tekib siin küllastunud ammooniumnitraadi lahus (sisaldab kuni 98% NH_4NO_3). Viimane juhitakse granuleerimistorni (joonis 63), kus tahkub ning jahtub torni alaosast sisseimetava õhu mõjul. Tekkivad ammooniumnitraadi terakesed (graanulid) kogunevad torni põhjas olevasse punkrisse ning toimetatakse sealt



Joon. 61. Seadis ammooniumnitraadi saamiseks laboratooriumis.



Joon. 62. Neutraliseerimisaparaat ammooniumnitraadi tootmiseks: 1 — reaktsioonikamber, 2 — aurustuskamber, 3 — pihusti, 4 — keraamilised rõngad, 5 — hüdrauliline lukk.



Joon. 63. Granuleerimistorni skeem: 1 — pihusti, 2 — ventilaator, 3 — õhuavad, 4 — punker, 5 — linttransportöör.

transportööri abil lattu. Granuleeritud ammooniumnitraat pakitakse niiskuskindlatesse (bitumineeritud) kottidesse.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis võimaldab ammoniaagi katalüütilise oksüdatsiooni reaktsiooni läbi viia tavalisel rõhul?
2. Miks ammooniumnitraati granuleeritakse?

. . .

3. On antud kolm katseklaasi erinevate lahustega. Määrata, milline antud lahustest sisaldab ammooniumioone.
4. Määrata, kummas katseklaasis on ammooniumnitraat, kummas kaaliumnitraat.

. . .

5. Mitu liitrit vesinikku ja lämmastikku kulub 20 liitri ammoniaagi sünteesiks? (Arvutada peast!)
6. Mitu liitrit hapnikku kulub 4 l ammoniaagi katalüütilisel oksüdatsioonil ja mitu liitrit lämmastikoksiidi tekib seejuures? (Arvutada peast!)
7. Mitu liitrit vedelat ammoniaaki (tihedus 0,681) tekkis sünteesil, kui vesinikuga oli normaaltingimustel reageerinud 56 m^3 lämmastikku (oletades, et kadusid ei olnud)?
8. Lämmastiku reageerimisel hapnikuga radioaktiivse kiirguse toimel tekkis 26,88 l lämmastikoksiidi. Mitu liitrit lämmastikku võttis reaktsioonist osa? (Arvutada peast!)
9. Mitu liitrit 48%-list lämmastikhapet (tihedus 1,303) võib teoreetiliselt saada 1 t ammoniaagist?

. . .

10. Sünteesikolonnist väljuv gaasisegu sisaldas ruumala järgi 20% ammoniaaki. Mitu protsenti vesinikku ja lämmastikku oli selles segus (ruumala järgi)?
11. Mitu kilogrammi 100%-list lämmastikhapet võib saada 200 m^3-st ammoniaagist, kui lämmastikhappe saagis on 90%?
12. Mitu grammi ammooniumnitraati saadi, kui 200 g 60%-lise lämmastikhappe neutraliseerimiseks juhiti sellesse 44 l ammoniaaki?

§ 14. FOSFOR- JA KAALIUMVÄETISTE TOOTMINE.

1. SUPERFOSFAADI TOOTMINE.

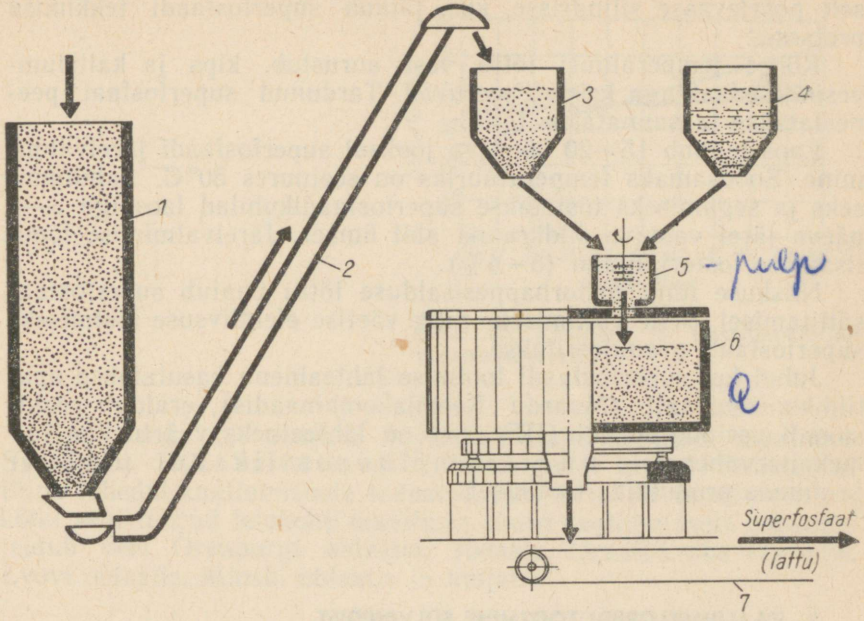
- *Superfosfaadi tootmise lähteained ja protsessi kemism*
- *Superfosfaadi tootmise tehnoloogiline skeem*

Superfosfaadi tooraineks on eelnevalt jahvatatud ja rikastatud fosforiit või apatiit, mida töödeldakse väävelhappega. Nagu juba varem märgitud, kulgeb superfosfaadi tekkeprotsessis järgmine reaktsioon:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{superfosfaat}} + 2CaSO_4$$

On aga teada, et superfosfaadil on alati happeline reaktsioon, mis on tingitud fosforhappesisaldusest. Kõrvuti kaltsiumdivesinikfosfaadiga tekib ka fosforhapet:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$



Joon. 64. Superfosfaadi tootmise skeem: 1 — punker, 2 — elevaator, 3 — kaaldosaator, 4 — väävelhappe paak, 5 — segisti, 6 — pöörlev silinder, 7 — transportöör.

Superfosfaadi liigne happelisus kõrvaldatakse valmis superfosfaadile fosforiidijahu lisamisega (5—6%), mis ühtlasi parandab väetise omadusi. Selleks otstarbeks on eriti hinnatav ooboolusfosforiidist saadud fosforiidijahu.

Kasutades lihtsustatud skeemi joonisel 64, tutvume nüüd superfosfaadi tootmise protsessiga.

Laost suunatakse apatiidikontsentraat või fosforiidijahu transportööride abil punkritesse. Sealt liigub tooraine elevaatori abil automaatselt töötavasse kaal-dosaatorisse. Kaal-dosaatorist suundub tooraine superfosfaadisegistisse. Sinna doseeritakse ka vajalik kogus eelnevalt lahjendatud (umbes 67—68%-list) väävelhapet. Reaktsiooni tulemusena tõuseb segu, nn. p u l b i temperatuur kuni 120° C.

Pulp kujutab endast püdelat massi, mis sisaldab kaltsiumdivesinikfosfaati, reageerimata kaltsiumfosfaati, kipsi ($CaSO_4$) ja fosforhapet. Pulp viibib segistis paar minutit ning lastakse aegla-

selt pöörlevasse silindrisse, kus jätkub superfosfaadi tekkimise protsess.

Kõrge temperatuuri tõttu vesi aurustub, kips ja kaltsiumvesinikfosfaat aga kristalliseeruvad. Tardunud superfosfaat peenestatakse ja suunatakse lattu.

Laos toimub 15—20 ööpäeva jooksul superfosfaadi järelvalmimine. Soodsamaks temperatuuriks on seejuures 50° C. Jahutamiseks ja segamiseks tõstetakse superfosfaadikuhilad laos iga 3—4 päeva järel vastava sildkraana abil ümber. Järelvalmimise lõpul lisatakse fosforiidijahu (5—6%).

Niiskuse ning fosforhappesisalduse tõttu paatub superfosfaat säilitamisel. Selle vältimiseks ning väetise efektiivsuse tõstmiseks superfosfaati granuleeritakse.

Juhul kui superfosfaadi tootmise lähteainena kasutatakse apatiidikontsentraati (Maardu Keemiakombinaadis), eraldub reaktsioonil vesinikfluoriidi (HF). See on lähteaineks väärtusliku taimekaitsevahendi — naatriumfluorosilikaadi (Na_2SiF_6) ja muude produktide tootmisel.

2. KAALIUMKLORIIDI TOOTMINE SÜLVINIIDIST.

- *Kaaliumkloriidi ja naatriumkloriidi eraldamine segust*
- *Kaaliumkloriidi tootmise tehnoloogia*

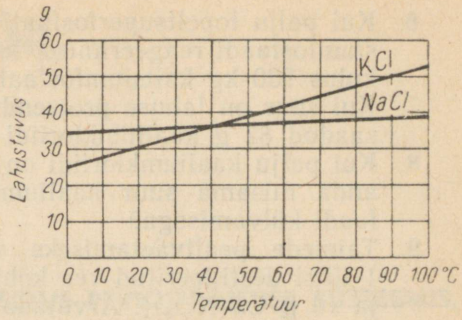
Kaaliumisoolasid looduses puhtal kujul ei esine. Tooraineks nende tootmisel on mitmed mineraalid, peamiselt sülviniit, mis kujutab endast kaalium- ja naatriumkloriidi segu (KCl + + NaCl), ja karnalliit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Kaaliumkloriidi tootmine sülviniidist seisneb tema eraldamises naatriumkloriidist. Seda saavutatakse tänu nende soolade erinevale lahustuvusele (joonis 65).

Kõrgel temperatuuril sülviniit lahustatakse ning saadakse kaalium- ja naatriumkloriidist küllastunud lahus. Seejärel lahust jahutatakse. Välja kristalliseerub kaaliumkloriid, mis eraldatakse vastavates filtrites. Naatriumkloriid jääb lahusesse, sest tema lahustuvus temperatuuri muutumisega jahutamisel peaaegu ei muutu.

Samal põhimõttel toimub kaaliumkloriidi tootmine karnalliidist ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Väljakristalliseerunud kaaliumkloriid on valge peenekristalliline aine.



Joon. 65. Kaalium- ja naatriumkloriidi lahustuskõverad.

Kaua aega oli ainsaks kaaliumisoolade tootjaks maailmas Saksamaa. 1925. aastal avastati Nõukogude Liidus Solikamski linna lähedal kaaliumisoola lademed, mis ületavad varude poolest kõiki seni tuntud leiukohti maailmas. Suuri kaaliumisoola lademeid leidub veel Orenburgi oblastis, Iletskis, Uraali-Emba rajoonis, Lvovi oblastis, Minski oblastis ja mujal.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid fosforväetisi valmistatakse Maardu Keemiakombinaadis?
2. Missuguseid tooraineid kasutab Maardu Keemiakombinaat fosforväetiste tootmiseks?
3. Kus Nõukogude Liidus paiknevad tähtsamad a) fosforiidi, b) kaaliumisoolade leiukohad?

. . .

4. Teha katseliselt kindlaks, missuguses antud katseklaasis on superfosfaat, missuguses kaaliumkloriid (kasutada väetiste määramise tabelit õpiku lisas).

. . .

5. Mitu tonni kaltsiumfosfaati kulus reaktsioonil väävelhappega, kui seejuures tekkis 10,12 t superfosfaati?

6. Kui palju topeltsuperfosfaati $Ca(H_2PO_4)_2$ võib saada kaltsiumfosfaadi reageerimisel fosforhappega, kui reaktsiooniks kulus 930 kg kaltsiumfosfaati?
7. Kui suur on lahuse protsendiline kontsentratsioon, mis on saadud 87 g kaaliumkloriidi lahustamisel 713 g vees?
8. Kui palju kaaliumkloriidi on vaja külvata põllule, et sinna anda niisama suur kaaliumikogus kui 348 kg kaaliumsulfaadi külvamisega?
9. Taimede pealtväetamiseks valmistati lahus, mis sisaldas 1 liitri destilleeritud vee kohta 2,5 g KNO_3, 2,5 g KH_2PO_4 ja 10 g $Ca(NO_3)_2$. Arvutada iga soola protsendiline sisaldus saadud lahuses.

. . .

10. Kui palju pretsipitaati ($CaHPO_4$) on vaja külvata 5 ha põllule normi juures 40 kg P_2O_5 ühele ha-le?
11. Kui palju kaltsiumfosfaati ja 80%-list fosforhapet vajatakse 3 t topeltsuperfosfaadi saamiseks, kui selle saagis on 98% teoreetilisest?

V. SÜSINIK JA RÄNI.

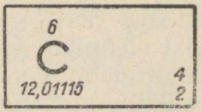
§ 1. SÜSINIKU JA RÄNI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS, NENDE AATOMITE EHITUS.

Süsinik ja räni paiknevad perioodilisuse süsteemis elektronegatiivsete (negatiivse laenguga ioone tekitavate) ja elektropositiivsete (positiivse laenguga ioone tekitavate) elementide vahel. Nende mõlema elemendi aatomi väliskihis on neli elektroni:

C : 6+ | 2) 4) Si : 14+ | 2) 8) 4)

Võiks oletada, et süsinik ja räni moodustavad võrdselt nii positiivselt kui ka negatiivselt neljavalentseid ioone. Tegelikult nad ei loovuta elektrone ega võta neid ka juurde. Teiste elementidega moodustavad nad kovalentse sidemega ühendeid (joonis 66), mis iseloomustab neid mittemetalliliste elementidena. Kuna süsiniku ja räni aatomite väliskihis on neli elektroni, mis kõik reageerimisel teiste elementide aatomitega võtavad osa elektronipaaride moodustamisest, siis on nad ühendites neljavalentsed. Tuntakse ka ühendeid, milles süsinik ja räni on kahevalentsed (CO, SiO).

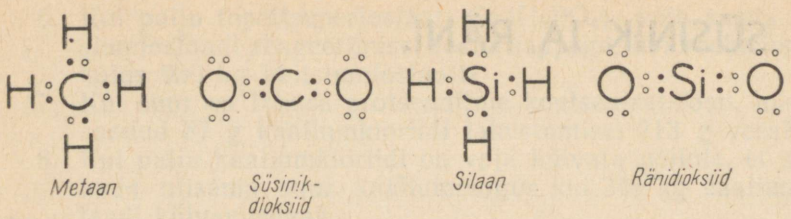
§ 2. SÜSINIK — *Carboneum.*



1. SÜSINIK LOODUSES.

- *Esinemine lihtainena*
- *Süsinikuühendid looduses*

Süsinikku leidub looduses nii ehedalt (lihtainena) kui ka roh-



Joon. 66. Süsinik ja räni moodustavad kovalentse sidemega ühendeid.

kearvuliste ühenditena. Ehedalt esineb süsinik kahe lihtaine — teemandi ja grafiidina. Kaevandatavad söed (kivisüsi, antratsiit) koosnevad samuti valdavalt süsinikust.

Süsinik esineb paljude ühendite — mineraalide koostises. Lubjakivi, marmor ja kriit koosnevad kõik kaltsiumkarbonaadist ($CaCO_3$). Viimast sisaldab ka dolomiit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Õhus leidub süsinikku süsinikdioksiidi koostises. Ka looduslikud veed sisaldavad lahustunult süsinikdioksiidi, vesinikkarbonaate ja karbonaate. Süsiniku ja süsinikuühendite olemasolu on kindlaks tehtud ka Päikesel ning teistel teaevakehadel. Süsinikuühendeid leidub kõikide organismide koostises.

2. SÜSINIKU ALLOTROOPIA.

- *Teemandi ja grafiidi omadused sõltuvalt kristalli struktuurist*
- *Teemandi ja grafiidi kasutamine tehnikas*

1914. aastal põletasid inglise teadlased H. Davy (loe: deivi) ja M. Faraday (loe: färedi) teemanti hapnikus. Teemant põles rahuliku, eredalt valge leegiga. Ainsa põlemisproduktina tekkis seejuures süsinikdioksiid. Selle katsega tõestasid teadlased, et teemat koosneb puhtast süsinikust. Ka grafiidi põletamisel hapnikus (õhus ta ei põle ka tugeval kuumutamisel) moodustub vaid süsinikdioksiid. Järelikult on teemant ja grafiit ühe ja sama elemendi — süsiniku allotroopsed teisendid.

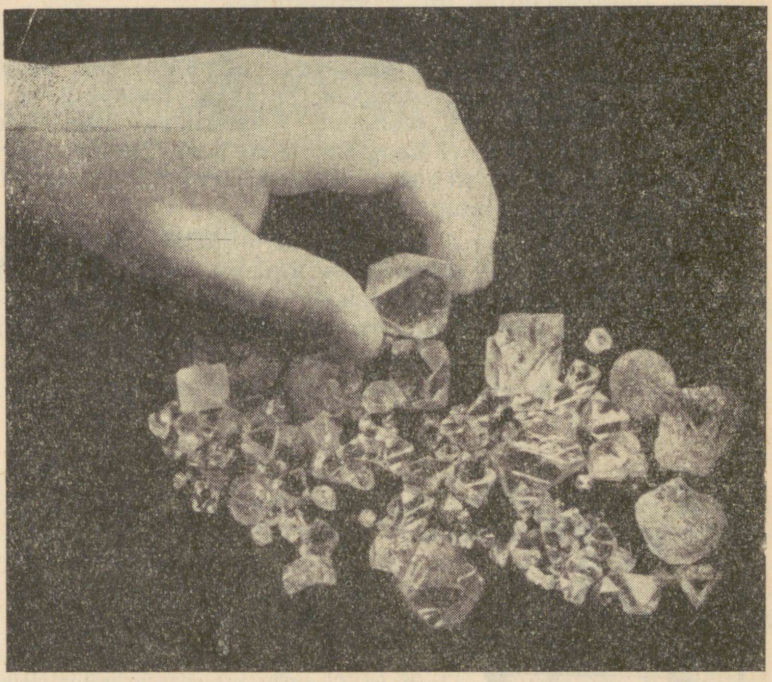
Teemant on värvuseta kristalne aine, mille tihedus on 3,5. Teda tuntakse kõige kõvema loodusliku mineraalina ning võetakse mineraalide kõvadusastmikus ühikuks (teemandi kõvadus on 10).

Teemandi erandlik kõvadus võimaldab teda kasutada klaasilõikamisel ja kõvade kivimite puurimisel. Teemanditolmu kasu-

tatakse abrasiivina, s. t. ainena metallide, vääriskivide ja teemandi enda lihvimiseks. Teemant murrab tugevasti valguskiiri, mistõttu pärast lihvimist ja poleerimist ilmub talle iseloomulik sära. Teemant on kõige hinnalisem vääriskivi. Korrapärase kujuga lihvitud teemante nimetatakse briljantideks ning kasutatakse ehtekividena.

Teemantide kaalu avaldatakse karaatides. Üks karaat on ligikaudu 0,2 g.

Teemante leidub looduses harva, tavaliselt väikeste kristallidena kas kivimites või uhtliivas. Sagedamini esineb kollase, roosa ja musta värvinguga teemante, harvem värvuseta teemante. Viimaseid peetakse väärtuslikemaiks. Suurimad teemantide leiukohad asuvad Lõuna-Aafrika Vabariigis, Nõukogude Liidus ja Indias. Jakuudi ANSV-st leitud suurematest teemantideks on «Oktoober» (69 karaati), «Valentina Tereškova» (51 karaati) jt.



Joon. 67. Jakuudi teemandid.

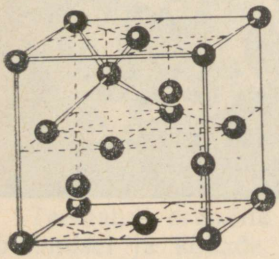
Tänapäeva tööstus toodab ka tehisteemante. Grafiidi muutmiseks teemandiks on vaja kõrget temperatuuri ja rõhku ning sobivaid katalüsaatoreid.

Grafiit on tumehall, nõrga metalliläikega kristalne aine. Tema tihedus on väiksem kui teemandil (2,1—2,3). Vastandina teemandile on grafiit väga pehme. Puudutamisel tundub ta rasvasena. Grafiit lõhestub kergesti õhukesteks libledeks. Kui tõmmata grafiiditükiga üle paberi, siis jätab ta tumeda jälje. Sellel põhineb grafiidi kasutamine pliiatsite valmistamisel. Pliiatsisüdamikud tehakse grafiidi ja savi segust; mille savisisalduse vähenemisega suureneb pliiatsi pehmus. Grafiidipulbrit tarvitatakse määrdeõlide asemel kõrgetel temperatuuridel töötavate masinaosade määrimiseks. Väga heaks määrdeaineks on peenestatud ja õliga segatud grafiit.

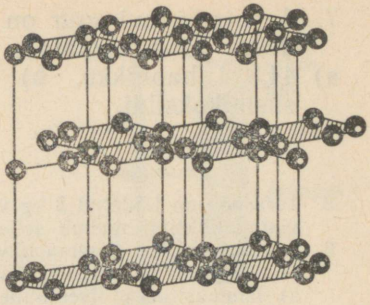
Grafiidi ja savi segust valmistatakse tulekindlaid tiigleid, mida kasutatakse metallide sulatamisel. Grafiit juhib hästi elektrit. Sellel omadusel põhineb grafiidi kasutamine elektrotehnikas elektroodide, liugkontaktide jm. valmistamisel.

Järsk erinevus teemandi ja grafiidi omadustes on seletatav nende sisemise ehituse erinevusega. Kaasajal on õnnestunud kindlaks teha süsiniku aatomite paigutus teemandi ja grafiidi kristallides. Selgub, et teemandi kristallides asetsevad kõik süsiniku aatomid võrdsel kaugusel üksteisest. Seetõttu on ka kõik aatomitevahelised kovalentsed sidemed teemandi kristallides ühesuguse tugevusega (joonis 68).

Hoopis teistsugune ehitus on grafiidi kristallidel. Seal asetsevad süsiniku aatomid korrapärase kuusnurga tippudes. Mainitud kuusnurgad paiknevad paralleelsetes kihtides (joonis 69). Ühtlasi on selgunud, et kaugus naabruses olevate kihtide vahel on suu-



Joon. 68. Süsiniku aatomite paigutus teemandi kristallivõres.



Joon. 69. Süsiniku aatomite paigutus grafiidi kristallivõres.

rem kui kuusnurgas asetsevate süsiniku aatomite vahel. Seetõttu on aatomitevahelised sidemed kuusnurgas asetsevatel süsiniku aatomitel tugevamad kui aatomite kihtidevahelised sidemed. Kihtidevahelise nõrga seosega ongi seletatav, mispärast grafiit lõhestub kergesti õhukesteks libledeks.

Suuri grafiidilademeid leidub Nõukogude Liidus (Siberis, Ukrainas jm.), Tseilonil, Madagaskaril ja Ameerika Ühendriikides. Suur osa vajalikust grafiidist toodetakse kunstlikult. See sõest või koksist saadud grafiit isegi ületab kvaliteedilt looduslikku.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas on võimalik tõestada, et teemant ja grafiit on süsiniku allotroopsed teisendid?
2. Millega seletub erinevus teemandi ja grafiidi omadustes?
3. Mis võimaldab teemanti toota lähtudes grafiidist?

. . .

4. Mitu liitrit süsinikdioksiidi eraldub soolhappe ülehulga toimel 333,3 g kriidisse, kui viimase kaltsiumkarbonaadisisaldus on 75%?
5. Kaltsiumkarbonaadisisaldus Eesti NSV-s leiduvas allikalubjas on keskmiselt 90%. Mitu grammi sellist nõrglupja kulub 700 g 7%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?
6. Mitu süsiniku aatomit on a) 6 g-aatomis teemandis, b) 72 g grafiidis?

7. Arvutada, kui suur on järgmiste normaaltingimustel mõõdetud gaasiruumalade mass:
a) 44,8 l hapnikku, b) 16,3 l lämmastikku ja c) 260 ml süsinikoksiidi.

. . .

8. Terasnõu on täidetud 8 kg vedela süsinikdioksiidiga. Mitu liitrit gaasilist süsinikdioksiidi mahub sellesse nõusse (vedela CO_2 tihedus on 0,766)?
9. Lubilämmastik (lämmastikväetis) sisaldab 62% kaltsiumtsüaanamiidi ($CaCN_2$), 17% kaltsiumoksiidi (CaO) ja 21% teisi aineid. Arvutada a) lämmastiku protsendiline sisaldus ja b) lubjasisaldus (ümberarvutatult kaltsiumoksiidile) selles väetises.

3. SÜSI. ADSORPTSIOON.

- *Söe struktuur*
- *Adsorptsiooniprotsessi olemus*
- *Aktiivsöe kasutamine*

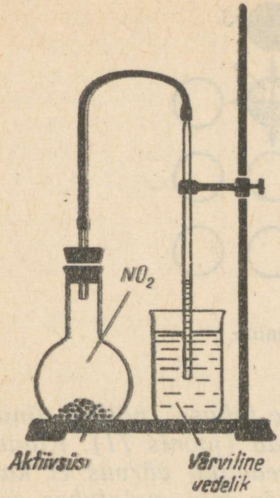
Sütt saadakse mitmesuguste orgaaniliste ainete sõestamisel (koks, veresüsi, puidusüsi jne.). Looduslikuks söeks on kivisüsi, mis on tekkinud ürgsest floorast kõrge rõhu ja temperatuuri tingimustes.

Peaaegu puhtaks süsinikuks on koks ja tahm, mis tekivad kütuste mittetäielikul põlemisel või utmisel. Neid võib vaadata kui vaba süsinikku. Kõikides söeliikides sisaldub suuremal või vähemal määral mitmesuguseid anorgaanilisi aineid, mis jäävad söe põlemisel järele tuhana.

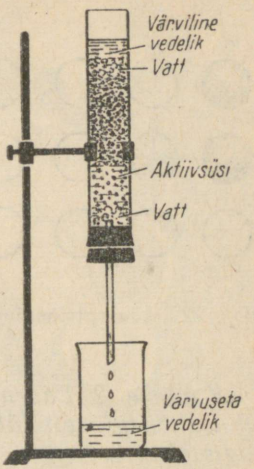
Süsi on väga raskesti sulav aine (sulab 3500° C juures). Sulanud süsi muutub jahtumisel grafiidiks. Süsi ei lahustu tavalistes lahustites, küll aga paljudes sulametallides (rauas, niklis jt.).

Sütt peeti varem süsiniku kolmandaks allotroopseks teisendiks. Seda ta aga ei ole. On kindlaks tehtud, et süsi on ehituselt sarnane grafiidiga. Erinevus seisneb vaid selles, et süsi koosneb väga väikestest grafiidikristallidest.

Söed, mis tekivad orgaaniliste ainete kuumutamisel õhu juurdepääsuta, on poorse ehitusega, sest nad säilitavad nende ainete mikroskoopilise struktuuri. Poorse struktuuri tõttu on sõe pind suur, mistõttu ta võib siduda oma pinnaga hulgaliselt gaase või vees lahustunud aineid. Pind suureneb ka aine peenestamisel.



Joon. 70. Gaaside adsorbeerimine aktiivsöega.



Joon. 71. Söefilter.

Söe omadust siduda oma pinnaga gaase või vedelikes lahustunud aineid nimetatakse adsorptsiooniks.[1]

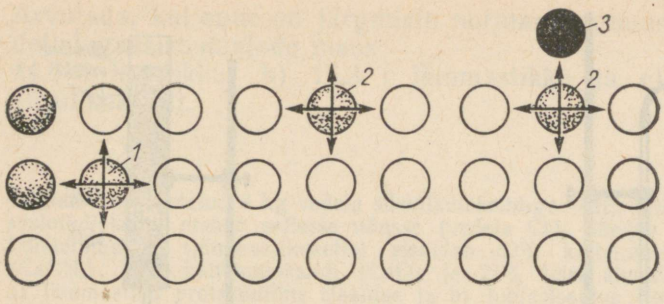
Söe adsorptsioonivõime suureneb tunduvalt tema aktiviseerimisel, mis suurendab söe poorsust. Sellist sütt nimetatakse aktiivsöeks[2]. Kasepuusütt näiteks aktiveeritakse ülekuumendatud veeauru voolus, millega söe poorid puhastatakse puidu utmise jääkidest.

Katse 1. Täidame kolvi lämmastikdioksiidiga (mida võib saada näiteks pliinitraadi kuumutamisel) ning puistame sinna umbes 5 g aktiivsütt. Suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning ühendme vooliku teise otsa värvitud vedelikku (näiteks $KMnO_4$ lahjendatud lahusesse) asetatud pipetiga (joonis 70). Raputame kolvi sisu.

Peagi kaob kolvist lämmastikdioksiidi pruun värvus ja vedeliku tase pipetis tõuseb. Samas seadmes võib demonstreerida ka kloori ning vesinikkloriidi adsorbeerimist aktiivsöega.

---

[1] *sorbere* (ladina keeles) = neelama
[2] *activus* (ladina keeles) = tegev, toimekas



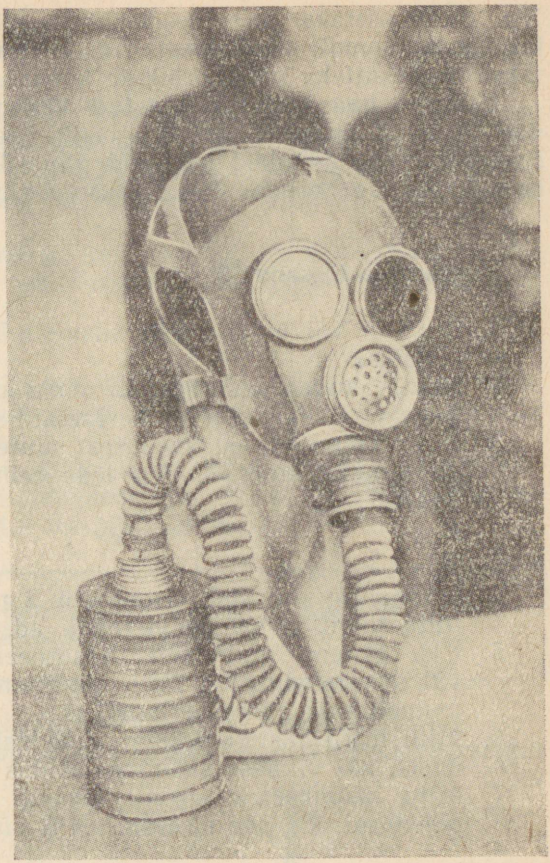
Joon. 72. Adsorptsiooniprotsessi skemaatiline kujutamine.

K a t s e 2. Laseme lahjendatud värvaine lahusel, näiteks tindi lahusel, aeglaselt läbi aktiivsöe kihi nõrguda (joonis 71). Klaasi koguneb värvuseta vedelik. Juhul kui vedeliku värvus ei kao pärast ühekordset filtreerimist läbi aktiivsöe kihi, valatakse see uuesti seadmesse.

Adsorptsiooninähtust võib seletada järgmiselt. Aatomite vahel, millest ained on üles ehitatud, valitsevad tõmbejõud. Jooni-



Joon. 73. Aktiivsöe tabletid.



Joon. 74. Gaasitorbik.

sel 72 on aineosakesi kujutatud kerakestena, tõmbejõude aga nooltega. Tahke aine sisemuses on osakese *1* tõmbejõud igas suunas naaberosakestega tasakaalus. Pinnaosakeste *2* tõmbejõud on tasakaalustatud ainult seest ja külgedelt. Väljast jääb see vabaks. Selle tõmbejõu arvel võivadki aine pinnaosakesed siduda teise aine osakesi *3*.

Aktiivsütt kasutatakse väga laialdaselt. Suhkruvabrikute söefiltrites puhastatakse lisanditest kollakat suhkru lahust, piiritusevabrikutes aga toorpiiritust puskariõlidest. Söetabletid (joonis

73), mida võetakse sisse seedehäirete või toidumürgituste puhul, koosnevad samuti aktiivsöest. Adsorbeerimisvõime tõttu kasutatakse aktiivsütt ka gaasitorbikute kurnas.

Esimene gaasitorbik valmistati Venemaal 1915. aastal. Akadeemik N. Zelinski leiutatud gaasitorbik päästis Esimese maailmasõja ajal tuhandeid sõdureid piinarikkast surmast. Mõnedes keemiatööstuse harudes kasutatakse aktiivsütt katalüsaatorina.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks ei või pidada sütt süsiniku üheks allotroopseks teisendiks?
2. Kumb suudab adsorbeerida enam kloori, kas 5 g peenestatud või sama kogus peenestamata sütt? Põhjendage.
3. Söe tihedus on vee tihedusest suurem. Miks puidusüsi ujub vee pinnal, kuid siis, kui teda eelnevalt vees keeta, vajub põhja?

. . .

4. Normaaltingimustel adsorbeerib 2 g puidusütt 1,48 g kloori. Mitu liitrit kloori on võimalik adsorbeerida 200 g söega?
5. Üks gramm puidusütt adsorbeerib normaaltingimustel 181 ml ammoniaaki. Mitu kilogrammi sütt kulub 24 mooli ammoniaagi adsorbeerimiseks?
6. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 70,6 g kivisöe põlemisel, kui viimase süsinikusisaldus on 85%?
7. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi tekib 56,2 kg pruunsöe põlemisel, kui see sisaldab 64% süsinikku?

. . .

8. Automaatselt töötav lubjaahi laseb välja 150 t kustutamata lupja ööpäevas. Seejuures kulub iga tonni lubja kohta 167 kg koksi. Kui palju lubjakivi ja koksi kulub ööpäevas ning kui suur ruumala süsinikdioksiidi tekib igas tunnis (lubjakivist ja koksist kokku)?

4. SÜSINIKU KEEMILISED OMADUSED.

- *Süsiniku reageerimine hapnikuga*
- *Süsinik redutseerijana*
- *Metaan kui lihtsaim süsivesinik*
- *Räni karbiid ehk karborund*

● *Süsinikdisulfiid*
● *Karbiidid*

Toatemperatuuril süsinik teiste ainetega ei reageeri. Seda põhjustab püsiv kovalentne side grafiidi ja teemandi kristallivõret moodustavate aatomite vahel. Kõrgemal temperatuuril reageerib süsinik hapnikuga (põleb) ja redutseerib metalle nende oksiididest.

Teemant ja grafiit võivad põleda vaid puhtas hapnikus, süsi aga ka õhus. Seejuures tekib süsinikdioksiid ja eraldub soojust:

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ kcal}$$

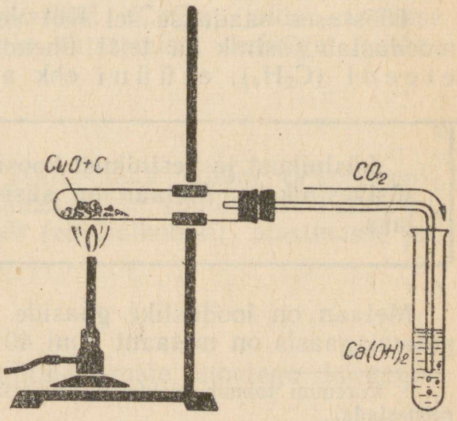
Sellel reaktsioonil põhineb kivisöe, põlevkivi, nafta ja teiste kütuste kasutamine. Mida enam sisaldab kütus süsinikku, seda kõrgem on ta küttevääртus.

Väga suur tähtsus on süsiniku omadusel reageerida ka ühendite, näiteks metallioksiidide koostises oleva hapnikuga. Looduses esinevad need oksiidid metallimaakidena.

Süsiniku võimel redutseerida metalle nende oksiididest põhineb metallide tootmine maakidest.

Tutvume söe selle omadusega järgmise katse abil.

K a t s e. Asetame katseklaasi mõned vask(II)oksiidi tükikesed



Joon. 75. Vase redutseerimine vask-(II)oksiidist (söega).

ja nendega võrdse koguse söepulbrit.[1] *Segame võetud aineid, suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kuumutame tugevasti. Gaasijuhtetoru otsa asetame katseklaasi, milles on lubjavesi (joonis 75).*

Süsinikdioksiidi eraldumise tõttu muutub lubjavesi häguseks. Kui gaasi eraldumine on peaaegu lõppenud, võtame gaasijuhtetoru lubjaveest välja ja seejärel lõpetame kuumutamise. Lasknud katseklaasil (korki pealt võtmata) küllaldaselt jahtuda, puistame segu portselankaussi või valgele paberilehele. Puhastades vask(II)oksiidi graanulid söest, märkame neil vase punakat värvust.

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

Elektrikaarleegi temperatuuril nõrgeneb side söe aatomivõres, mistõttu ta reageerib vesiniku, räni, väävli ja metallidega.

CH_4

Kui juhtida vesinikku kõrgel temperatuuril läbi hõõguvate süte, toimub reaktsioon ning tekib metaan (CH_4). Reaktsioon kulgeb energilisemalt katalüsaatori juuresolekul:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 17{,}9 \text{ kcal}$$

Selle pöörduva reaktsiooni tasakaal on nihutatud vasakule, sest kõrgel temperatuuril (1200° C), mis on selleks reaktsiooniks vajalik, toimub intensiivselt metaani lagunemine:

$$CH_4 = C + 2H_2$$

Tööstuses saadakse sel teel vesinikku ja tahma. Vesinikuga moodustab süsinik ka teisi ühendeid, näiteks etaani (C_2H_6), eteeni (C_2H_4), etüüni ehk atsetüleeni (C_2H_2) jt.

Süsinikust ja vesinikust koosnevaid ühendeid nimetatakse süsivesinikeks. Metaan on süsivesinike lihtsaimaks esindajaks.

Metaan on looduslike gaaside põhiliseks koostisosaks. Majapidamisgaasis on metaani kuni 40%.

[1] Kiiremini toimub reaktsioon meditsiinis kasutatava aktiivsöega (tabletid peenestada).

Metaan põleb kahvatu leegiga ning seejuures tekivad süsinikdioksiid ja veeaur (metaani ja õhu segu reageerib plahvatusega):

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

Reaktsioon on eksotermiline, mistõttu metaan ongi majapidamisgaasi oluliseks komponendiks.

Suur tähtsus on aga metaanil keemiatööstuse toorainena. Ta on lähteaineks sünteetilise kautšuki, plastmasside, keemiliste kiudainete jm. tootmisel.

Räni ühendit süsinikuga — *ränikarbiidi* ehk *karborundi* (SiC) saadakse tööstuses liiva ja koksi segu hõõgutamisel elektriahjus:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

Karborundi kõvadus on lähedane teemandi kõvadusele ja teda kasutatakse abrasiivina, samuti luiskude ja käiade valmistamiseks.

Väävliga reageerib süsinik väävliaurude juhtimisel läbi hõõguvate süte. Tekib värvuseta, iseloomuliku ebameeldiva lõhnaga mürgine ja tuleohtlik vedelik — *süsinikdisulfiid* (CS_2):

$$C + 2S = CS_2$$

Süsinikdisulfiidi kasutatakse viskoossiidi valmistamisel, väävli, rasvade jne. lahustamiseks.

Süsiniku ühendeid metallidega nimetatakse *karbiidideks*. Tähtsaimaks neist on kaltsiumkarbiid (CaC_2), mida saadakse elektriahjudes kustutamata lubja sulatamisel koksiga (umbes 3500° C):

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

Kaltsiumkarbiidi vajatakse lähteainena etüüni (atsetüleeni) tootmisel, millest omakorda valmistatakse sünteetilist kautšukit, etaanhapet (äädikhapet), etanooli (etüülalkoholi), plastmasse jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks reageerib süsinik mitmesuguste ainetega kõrgemal temperatuuril?
2. Seletada, milles seisneb plii redutseerumine pliioksiidist

süsinikuga. Mis on seejuures oksüdeerija, mis redutseerija?
3. Millega seletada metaani osatähtsuse tõusu keemiatööstuse toorainena?

. . .

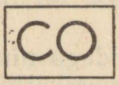
4. Mitu grammi õhku (õhus on massi järgi 23% hapnikku) kulub 10 g söe põletamisel?
5. Mitu kilogrammi õhku kulub 2449 kg koksi põlemiseks, kui koksis on 2% lisandeid?
6. Mitu kilogrammi tina on võimalik saada 1,6 t tinakivi redutseerimisel söega, kui tinakivi sisaldab 80% tina(IV)-oksiidi (SnO_2)?
7. Mitu liitrit hapnikku kulub 6 g söe a) täielikul, b) mittetäielikul põlemisel (tekib CO)?

. . .

8. Antud kupriidileiukoha vasemaak sisaldab 60% vask(I)oksiidi. Mitu kilogrammi vaske on võimalik saada 2,4 t maagi redutseerimisel söega?
9. Loodusliku gaasi koostis antud leiukohas oli mahuprotsentides järgmine: 10% — H_2, 5% — CH_4, 17% — CO, 13% — CO_2 ja 55% — N_2. Mitu kuupmeetrit õhku, milles on 20 ruumalaprotsenti hapnikku, kulub 10 m^3 selle gaasi põlemiseks?

§ 3. SÜSINIKU HAPNIKUÜHENDID.

1. SÜSINIKOKSIID



- *Süsinikoksiidi tekkimise tingimused*
- *Vingumürgituse vältimisest*
- *Süsinikoksiid redutseerijana*
- *Generaatorigaas*
- *Veegaas*

Süsinikoksiid (CO) tekib kütuste mittetäielikul põlemisel:

$2C+O_2=2CO$

Kui ruumis on vingu, mida tunneme lõhnavatest põlemisproduktidest, siis on seal ka süsinikoksiidi. Sellest on tulnud ka süsinikoksiidi rahvapärane nimetus — vingugaas. Puhas süsinik-

oksiid on värvuseta ja lõhnata väga mürgine gaas. Ta on õhust veidi kergem ning lahustub vees vähesel määral.

! Vastavalt kehtivatele eeskirjadele ei tohi tööruumides sisalduda üle 0,02% süsinikoksiidi. Õhk, mis sisaldab ruumala järgi 0,06% süsinikoksiidi, on juba mürgine. 0,1% süsinikoksiidisisaldusega õhu sissehingamine on aga eluohtlik.

Kuna süsinikoksiid tekib kütuste mittetäielikul põlemisel, tuleb eriti silmas pidada õiget kütterežiimi. Garaažides peab aga olema hea ventilatsioon.

Süsinikoksiidis on süsinik kahevalentne. Süsiniku neljast valentselektronist moodustavad hapniku aatomi sidumiseks elektronipaare vaid kaks (joonis 76). Kahe vabaks jäänud elektroni

Joon. 76. Süsinikoksiidi molekuli elektroniline skeem.



abil võib süsinikoksiidi süsiniku aatom moodustada veel kaks kovalentset sidet. Seetõttu on süsinikoksiid tugev redutseerija. Ta võib siduda endaga kergesti hapniku aatomi ja seda isegi võrdlemisi püsivatest ühenditest, nagu paljude metallide oksiididest. Seepärast looduses süsinikoksiidi ei esine.

Süsinikoksiid ei reageeri vee, aluste ega hapetega. Ta ei kuulu seega aluseliste ega happeliste oksiidide hulka, vaid nn. *indiferentsete oksiidide* klassi (soola mittetekitavad oksiidid).

Tugeva redutseerijana kasutatakse süsinikoksiidi metallurgias metallide tootmisel maakidest. Näiteks:

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

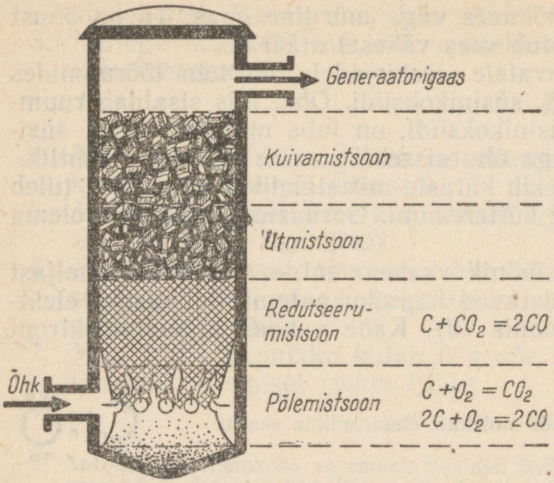
Klooriga moodustab süsinikoksiid mürgise gaasi *fosgeeni* ($COCl_2$), mida kasutatakse laialdaselt värvainetetööstuses:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Kõrgel temperatuuril ja rõhul ning katalüsaatorite juuresolekul reageerib süsinikoksiid vesinikuga ja moodustab metanooli ehk metüülalkoholi (CH_3OH):

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Süsinikoksiidi põlemisel eraldub palju soojust:



Joon. 77. Gaasigeneraatori skeem.

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 136 \text{ kcal}$$

Sellel põhineb tema kasutamine küttegaaside — generaatori- ja veegaasi koostises.

Generaatorigaasi saadakse gaasigeneraatorites õhu juhtimisel läbi hõõguva söekihi (joonis 77).

Generaatorisse pandud koks või puit süüdatakse alumises kihis ning juhitakse sinna siis tugev õhuvool. Kütuse põlemisel tekib esialgu süsinikdioksiid:

$$C + O_2 = CO_2$$

Süsinikdioksiid, tõustes generaatoris ülespoole, reageerib kõrgel temperatuuril söega, mille tulemusena tekib süsinikoksiid:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Generaatorigaas koosneb peamiselt süsinikoksiidist ja lämmastikust. Teda kasutatakse klaasi- ja terasesulatamisahjude kütteks, kivisöe ning põlevkivi utmiseks jm. Generaatorigaasi kütteväärtus on 800—1000 kcal/m³.

Veegaasi saadakse veeauru juhtimisel läbi hõõguva antratsiidi- või koksikihi:

$C + H_2O = CO + H_2$

Seega koosneb veegaas kahe põleva gaasi segust. Tema kütteväärtus ulatub kuni 3000 kcal/m³. Veegaasi kasutatakse küttegaasina metallurgias ja klaasitööstuses ning toorainena keemiatööstuses.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks süsinikoksiidi ei leidu looduses?
2. Kuidas toimida ahju kütmisel, et ruumi ei satuks süsinikoksiidi?
3. Kuidas antakse esmaabi vingumürgituse korral?

. . .

4. Kui palju kaalub normaaltingimustel a) 1 l süsinikoksiidi, b) 1 l süsinikdioksiidi?
5. Kui palju kaalub 4,48 m³ veegaasi (veegaasis sisalduvad tema komponendid võrdsetes ruumalades)?
6. Generaatorigaasi proov sisaldas ruumalaliselt: 6% CH_4, 6% H_2, 20,5% CO, 12,5% CO_2 ja 55% N_2. Kui palju kaalub 1 m³ seda gaasi?
7. 100 l süsinikoksiidi pandi reageerima niisama suure ruumala hapnikuga. Missugused gaasid esinevad reaktsiooniproduktides ja kui suur on neist igaühe ruumala?

. . .

8. Veeauru juhtimisel üle hõõguvate süte moodustus 400 l veegaasi. Mitu grammi sütt kulus seejuures, kui saagis on 96% teoreetilisest?
9. Mitu kuupmeetrit a) vesinikku ja b) süsinikoksiidi kulub 300 l metanooli (CH_3OH) valmistamiseks? (Metanooli tihedus on 0,8.)

2. SÜSINIKDIOKSIID JA SÜSIHAPE. CO_2 H_2CO_3

- *Süsinikdioksiidi leidumine looduses ja saamine*
- *Süsinikdioksiidi füüsikalised omadused, «kuiv jää»*
- *Süsinikdioksiid — happeline oksiid*
- *Süsihape. Süsinikdioksiidi kasutamine*

Süsinikdioksiidi leidub õhus ruumalaliselt 0,03%. Ta tekib

hingamisel, põlemisel, kõdunemisprotsessidel, käärimisel, vabaneb vulkaanilistel pursetel, sisaldub mineraalveeallikates jm.

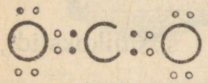
Laboratoorselt saadakse süsinikdioksiidi hapete toimel kaltsiumkarbonaadisse (marmorisse, lubjakivisse või kriidisse):

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

Reaktsioon viiakse läbi kas Kipp'i aparaadis või lihtsalt katseklaasis.

Tööstuses saadakse süsinikdioksiidi kõrvalsaadusena lubja, piirituse, õlle jne. tootmisel.

Tänu neljale valentselektronile võib süsinik moodustada neli kovalentset sidet. Ta võib esineda maksimaalselt neljavalentsena. Süsinikdioksiidis ongi süsinik neljavalentne (joonis 78).



Joon. 78. Süsinikdioksiidi molekuli elektrooniline skeem.

Süsinikdioksiid on normaaltingimustel värvuseta ja lõhnata õhust raskem gaas. Tavalisel temperatuuril veeldub ta 60 at rõhul. Süsinikdioksiid ei põle ega toeta enamiku ainete põlemist. Sellel põhineb tema kasutamine tulekahju kustutamisel. Tulekustutid on kas täidetud ainetega, mille reageerimisel tekib süsinikdioksiidi (näiteks sooda lahus ja väävelhape), või sisaldavad vedelat süsinikdioksiidi. Balloonist või tulekustutist (joonis 79) väljumisel vedel süsinikdioksiid aurustub. Seejuures neeldub nii palju soojust, et süsinikdioksiid tahkub tekkiva madala temperatuuri toimel. Tahkena on süsinikdioksiid kohane eriti plahvatuse tagajärjel tekkinud tulekahjude kustutamisel (keemiatööstustes, garaažides, lennukites ja teistes transpordivahendites). Vedela süsinikdioksiidiga täidetud tulekustuteid kasutatakse ka raamatukogude, muuseumieksponaatide jne. kustutamisel, et mitte rikkuda kustutatavaid esemeid.

Kokkupressitud tahket süsinikdioksiidi nimetatakse «kuivaks jääks». Seda kasutatakse kiiresti riknevate toiduainete transportimisel, jäätise hoidmisel jm. Alates 1964. aastast toodetakse «kuiva jääd» ka Rakvere Piiritusetehases käärimisel tekkivast süsinikdioksiidist.

Süsinikdioksiid lahustub vees. 15° C juures lahustub ühes ruumalas vees umbes üks ruumala süsinikdioksiidi.

Lahustumisel reageerib süsinikdioksiid veega, moodustades süsihappe:



Joon. 79. Vedela süsinikdioksiidiga täidetav tulekustuti.

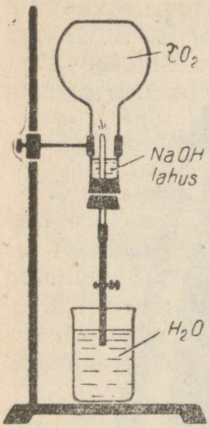
$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Kuna süsihape on ebapüsiv, on see reaktsioon pöörduv.

Süsihape võib esineda vaid vesilahustes.

Happelise oksiidina reageerib süsinikdioksiid alustega.

Katse. Täidame kolvi süsinikdioksiidiga ja valame sellesse veidi naatriumhüdroksiidi lahust. Suleme kolvi korgiga, mida läbib sulguriga varustatud gaasijuhtetoru (joonis 80). Loksutame kolvi sisu tugevasti, asetame toru otsa vette ning avame sulguri. Vesi tungib aeglaselt kolbi, sest naatriumhüdroksiid reageerib kolvis oleva süsinikdioksiidiga:



Joon. 80. Süsinikdioksiidi reageerimine naatriumhüdroksiidiga.

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Süsinikdioksiid reageerib ka aluseliste oksiididega. Nii reageerib lahtiselt õhu käes hoitav kustutamata lubi õhu süsinikdioksiidiga, moodustades kaltsiumkarbonaadi:

$$CO_2 + CaO = CaCO_3$$

Süsinikdioksiid on väga püsiv ühend. Seepärast kustubki temas enamik põlevaid aineid. Kuid mõned metallid, näiteks leelismetallid ja magneesium, põlevad süsinikdioksiidis edasi temas sisalduva hapniku arvel. Süsinik eraldub seejuures tahmana:

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

! Süsinikdioksiid ei ole mürgine. Kui aga teda leidub õhus suuremates kogustes, mõjub ta siiski inimestele ja loomadele, põhjustades peapööritust, hingeldamist ja unisust. Süsinikdioksiidi suure sisalduse puhul õhus (üle 20%) hakkab inimene või loom hapnikupuudusel lämbuma. Kaevudesse ja koobastesse võib mitmesugustel põhjustel koguneda süsinikdioksiidi. Seepärast ettevaatust sinna laskumisel! Kaevu või süvendisse tuleb lasta esmalt põlev küünal. Kui küünal kustub või halvasti põleb, tuleb neid kohti tuulutada, vastasel korral võib allalaskuja lämbuda. Töökaitse eeskirjade kohaselt ei tohi süsinikdioksiidi sisaldus tööruumides tõusta üle 0,5% (ruumalaliselt).

Palju süsinikdioksiidi vajatakse sooda ja suhkru tootmisel, gaseeritud jookide valmistamisel jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi keemilisi omadusi.
2. Miks süsinikoksiid põleb, süsinikdioksiid aga mitte?
3. Miks on vaja leelisi säilitada hermeetiliselt suletud nõudes?
4. Miks pole võimalik saada kontsentreeritud süsihapet?

. . .

5. Saada ja koguda süsinikdioksiidi ning tõestada, et saadud gaas on süsinikdioksiid.
6. Kasutades antud aineid, saada süsihapet. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

. . .

7. Mitu grammi naatriumhüdroksiidi on vaja selleks, et siduda 3,36 dm^3 süsinikdioksiidi (kui reaktsioonil tekib Na_2CO_3)?
8. Arvutada, mitu milliliitrit süsinikdioksiidi kulub reaktsioonil 200 g 20%-lise naatriumhüdroksiidiga (kui reaktsioonil tekib Na_2CO_3).
9. Sepikojas põletati 40 kg süsi, milles oli 10% mittepõlevaid lisandeid. Mitu kilogrammi õhku vajati selle söekoguse põletamiseks?

. . .

10. 200 l õhku juhiti läbi lubjavee. Tekkinud sademe eraldamisel, pesemisel $Ca(OH)_2$-st ja kuivatamisel saadi 5,36 g ainet. Arvutada, mitu protsenti süsinikdioksiidi sisaldub selles õhus. Kas selline süsinikdioksiidisisaldus on töökaitse eeskirjade kohaselt lubatud?

3. KARBONAADID.

- *Karbonaatide lahustuvus vees*
- *Karbonaatide üldised keemilised omadused*
- *Karbonaatide kvalitatiivne määramine*
- *Karbonaatide lagunemine kuumutamisel*
- *Kaltsium-, naatrium- ja naatriumvesinikkarbonaat*

Kahealuselise happena dissotsieerub süsihape astmeliselt:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Dissotsiatsiooni teine aste kulgeb minimaalses ulatuses, mistõttu CO_3^{2-} -ioone süsinikdioksiidi vesilahuses praktiliselt ei leidu. Süsihape moodustab kaks rida soolasid: vesiniksoolasid — vesinikkarbonaate ja lihtsoolasid — karbonaate.

Karbonaatidest lahustuvad vees vaid leelismetallide karbonaadid ning ammooniumkarbonaat.

Vesinikkarbonaadid lahustuvad vees. Nende dissotsieerumisel moodustuvad anioonina HCO_3^--ioonid:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Looduses tekib kaltsiumvesinikkarbonaat süsinikdioksiidi ja vee toimel lubjakivisse:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Kaltsiumvesinikkarbonaat on üheks vee karedust põhjustavaks aineks.

Karbonaatidel esinevad soolade iseloomulikud keemilised omadused (reageerimine hapete, leeliste ja sooladega). Neist omadustest on kõikidele karbonaatidele iseloomulikuks reageerimine hapetega:

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

Süsihape kui nõrk hape laguneb kergesti:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

Reaktsiooni summaarne võrrand märgitakse seepärast järgmiselt:

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

Analoogiliselt reageerivad hapetega ka vesinikkarbonaadid:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Mõlemal juhul eraldub reaktsioonil süsinikdioksiidi.

Süsinikdioksiidi eraldumine karbonaatide reageerimisel hapetega näitab karbonaatide olemasolu. Seda reaktsiooni kasutatakse karbonaatide tõestamiseks.

Karbonaadid (välja arvatud leelismetallide karbonaadid) ja vesinikkarbonaadid lagunevad kuumutamisel. Näiteks:

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2 \uparrow$$

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

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

Sellel karbonaatide (ja vesinikkarbonaatide) omadusel põhineb mitmete metallide oksiidide saamine, sealhulgas lubja tootmine lubjaahjudes:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Kuna leelismetallide karbonaadid kuumutamisel praktiliselt ei lagune, nende vesinikkarbonaadid aga lagunevad, on neid võimalik selle põhjal eristada.

Katse. Asetame katseklaasi $^1/_5$ selle mahust naatriumvesinikkarbonaati, suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja soojendame. Gaasijuhtetoru otsa juhime lubjavette. Eralduva süsinikdioksiidi toimel muutub lubjavesi häguseks. Katseklaasi seinte külmemale osale aga kogunevad veepiisakesed. Kui gaasi enam ei eraldu, võtame toru otsa lubjaveest välja ning alles siis lõpetame soojendamise. Võrdluseks soojendame samal viisil naatriumkarbonaati. Sel juhul ei täheldata reaktsiooni tunnuseid.

Süsihappe sooladest on tähtsamad järgmised.

Kaltsiumkarbonaat ($CaCO_3$). Looduses esineb kaltsiumkarbonaat peamiselt lubjakivi, dolomiidi, marmori ja kriidi koostises. Lubjakivi nimetatakse rahvasuus paeks. Paas moodustab Eesti NSV põhjaosa ja saarte aluspõhja ning on meil üheks levinumaks maavaraks. Dolomiit erineb lubjakivist oma koostiselt. Ta sisaldab peale kaltsiumkarbonaadi ka magneesiumkarbonaati ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Lubjakivi aga, milles sisaldub rikkalikult savi, nimetatakse mergliks.

Naatriumkarbonaat ehk sooda (Na_2CO_3). Looduses lei-

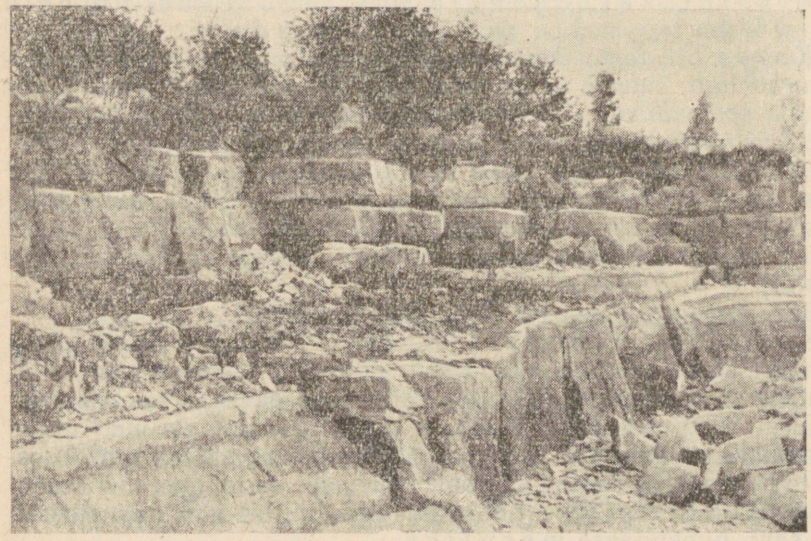
dub soodat mõnede soodajärvede vees (Siberis Kulunda stepis jm.). Vesilahustest kristalliseerub ta kristallhüdraadina — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, mida nimetatakse kristallsoodaks ehk pesusoodaks. Kristallsooda kaotab osa kristallveest kergesti juba toatemperatuuril. Tema kuumutamisel tekib aga veevaba naatriumkarbonaat, mida nimetatakse kaltsineeritud soodaks:

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

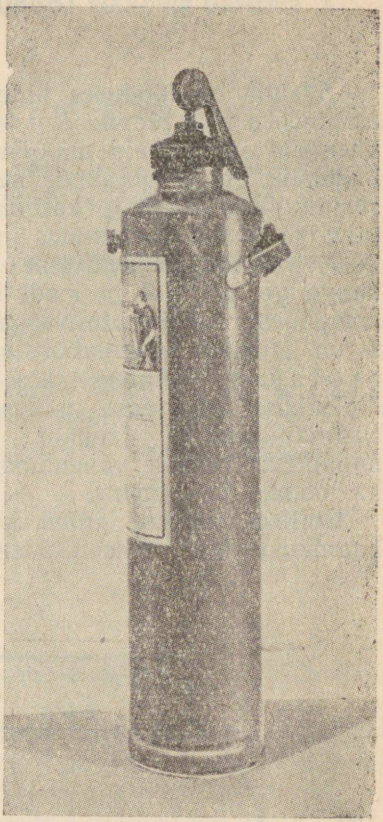
Veevaba naatriumkarbonaat on valge pulbriline aine, mis lahustub hästi vees. Lahustumisel soojeneb lahus hüdraatide tekke tõttu. Soodat toodetakse tööstuses peamiselt naatriumkloriidist. Soodat kasutatakse klaasi, seebi ja paberi tootmisel ning pesupesemisel.

Naatriumvesinikkarbonaat ehk söögisooda ($NaHCO_3$). Naatriumvesinikkarbonaat on valge pulbriline aine, mis lahustub vees halvemini kui naatriumkarbonaat. Soojendamisel ta laguneb:

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



Joon. 81. Dolomiidikihid Kaarma paemurrus.



Joon. 82. Tulekustuti (märgkustuti).

Söögisoodat kasutatakse koduses majapidamises ja toiduainetetööstuses (taigna kergitamiseks). Naatriumvesinikkarbonaat on vajalikuks aineks ravimite valmistamisel. Naatriumvesinikkarbonaadi lahusega täidetakse ka tulekustuteid (joonis 82).

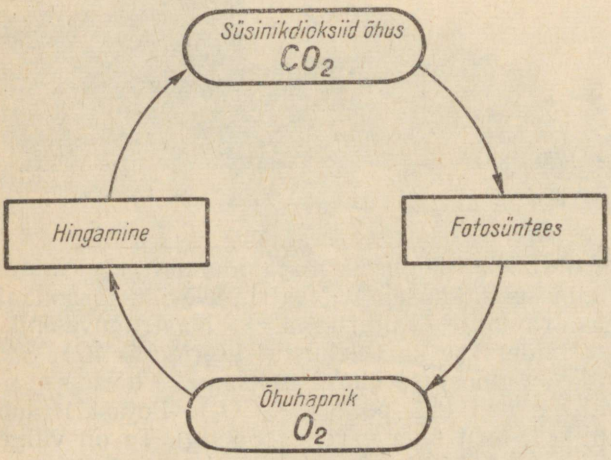
Soodatööstus on keemiatööstuse üheks tähtsamaks haruks.

Kaaliumkarbonaat ehk potas (K_2CO_3). Potast leidub taimede tuhas (puutuhk), kust teda varem toodetigi. Ta on valge pulbriline aine, mis lahustub hästi vees. Kaaliumkarbonaati kasutatakse kuumuskindla klaasi valmistamisel, fotograafias jm.

Süsinik on looduses pidevas ringluses. Selle ringluse vaheetappideks võib pidada õhu süsinikdioksiidi, süsinikku ja süsinikuühendeid sisaldavaid maapõuevarasid (kivisüsi, põlevkivi, nafta, looduslik gaas, lubjakivi jne.), veekogudes lahustunult esinevat süsinikdioksiidi ning karbonaate, orgaanilisi süsinikuühendeid taim- ja loomorganismides jne.

Kivisöesse, põlevkivisse ja naftasse on süsinik talletunud kauge geoloogilise perioodi faunast ja floorast. Nende ja teiste maapõuevarade kasutamisega kaasnevate protsesside tulemusena satub süsinik süsinikdioksiidina atmosfääri. Fotosünteesiprotsessil sünteesitakse taimede klorofülliterakestes süsinikdioksiidist ja veest päikesevalguse toimel uusi orgaanilisi süsinikuühendeid (suhkur, tärklis jt.). Seejuures eraldub ka hapnikku. Taimede vahendusel saavad vajalikke süsinikuühendeid ka loomad ja inimene.

Sellise ringluse tulemusena säilib õhu süsinikdioksiidi- ja hapnikusisaldus üldiselt püsivana (joonis 83).



Joon. 83. Süsiniku ringkäik looduses.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millisel keemilisel reaktsioonil baseerub karbonaatide määramine mullas?
2. Milliseid järgmistest ainetest saab kasutada süsinikdioksiidi kuivatamiseks veeaurust: H_2SO_4, NaOH, CaO, $CaCl_2$, P_2O_5? Põhjendada!
3. Kuidas satub süsinikdioksiid atmosfääri inimese tegevuse tulemusena?

. . .

4. Teha katseliselt kindlaks, kummas katseklaasis on naatriumvesinikkarbonaat ja kummas naatriumkarbonaat.
5. Teha kindlaks, kummas katseklaasis on naatriumkarbonaat, kummas naatriumsulfaat.
6. Kasutades sool- või äädikhappe lahust, tõestada karbonaatide sisaldus a) tuhas, b) kriidis, c) mullaproovis.

. . .

7. Mitu grammi sooda 5%-list lahust kulub 60 g 20%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?
8. Arvutada, mitu grammi 10%-list naatriumvesinikkarbonaadi lahust kulub 60 g 30%-lise soolhappe neutraliseerimiseks.
9. Mitu protsenti kaltsiumkarbonaati lagunes, kui 25 g selle aine kuumutamisel jäi järele 18 g tahket ainet?
10. Kui palju kustutamata lupja saaks 0,6 t lubjakivist, mille kaltsiumkarbonaadi sisaldus on 90%?

. . .

11. Mitu protsenti naatriumvesinikkarbonaati oli 160 g segus, mis sisaldas peale selle veel naatriumkarbonaati? Pärast kuumutamist kaalus järelejäänud segu 140 g.
12. Veegaas koosneb 40% CO, 50% H_2, 5% CO_2, 5% N_2, generaatorigaas aga 33% CO, 1% H_2, 65% N_2 ja 1% CO_2. Kui palju kumbagi gaasi kulub tsingi redutseerimiseks 1 t tsinkoksiidist normaaltingimustel?

§ 4. TÄHTSAMAD KÜTUSED.

- *Kütuste liigid ja kütteväärtus*
- *Leegi ehitus*
- *Tahke, vedela ja gaasilise kütuse põletamise viisid*

Söe ja süsinikuühendite põlemisel eraldub soojust, mistõttu neid kasutatakse kütustena. Kütuseid klassifitseeritakse nende oleku järgi tahketeks, vedelateks ja gaasilisteks kütusteks. On kütuseid, mida esineb looduses (kivisüsi, põlevkivi, nafta, looduslik gaas jt.), ja kütuseid, mida valmistatakse looduslike ühendite töötlemisel (koks, brikett, bensiin, generaatorigaas jt.). Erinevad kütused annavad kasutamisel erinevaid soojushulki — neil on erinev kütteväärtus.

Kütuse kütteväärtuseks on soojushulk, mis eraldub 1 kg (gaasilise kütuse puhul 1 m^3) kütuse täielikul põlemisel.

Kuna kütuste põhilisteks koostisosadeks on süsinik, vesinik ja hapnik, siis on kütuse kütteväärtus seda suurem, mida rohkem sisaldab ta süsinikku ja vesinikku.

Tähtsamate tahkete, vedelate ja gaasiliste kütuste kohta on esitatud andmeid tabelis 10.

Mitmed kütused, nagu kivisüsi, puit, bensiin, gaasilised kütused jt. põlevad leegiga. Puidusüsi ja koks põlevad aga leegita. Mõnede ainete põlemisel moodustub tugevasti helenduv ning seetõttu valgustav leek (puidu, petrooleumi ja küünla leek). Gaasi ja piirituse leek ei helendu. Eredas päikesevalguses on isegi raske näha, kas piirituslamp põleb.

Selleks et kütuseid otstarbekalt kasutada, on vaja tunda nende koostist ja ka seda, kuidas nad põlevad ja millise leegi annavad.

Kui jälgida küünla leeki, näeme tema keskel tumedat osa (joonis 84, *a*). Selle osa moodustavad parafiiniaurud, mida võib klaastoru abil leegist välja juhtida ja süüdata (joonis 85). Leegi temperatuur selles osas on suhteliselt madal, sest hapnikupuuduse! ei saa parafiiniaurud siin täielikult põleda. Kui pista tikupea mõneks hetkeks leegi keskmisse ossa, ta ei sütti. Leegi välimises osas aga sama aja vältel tikk süttib. Leegi tumedale osale külgneb leegi helendav osa (*b*). Siin toimub intensiivne põle-

Tabel 10.

Kütuse liik	Nimetus	Süsinikku %-des	Küttevääртus kcal/kg
Tahke kütus	Põlevkivi	61—75	2000—3500
	Turvas	56—60	5400
	Puit	51	4500
	Pruunsüsi	66—78	6700
	Kivisüsi	82	8400
	Antratsiit	91—95	8100
	Koks	100	6000—8000
Vedelkütus	Nafta	85	10 500
	Masuut	84—88	10 700
	Bensiin	85	11 200
	Petrooleum	86	11 000
Gaasiline kütus	Looduslik gaas	93—97% CH_4	8400 kcal m^3
	Koksigaas (ka põlevkivigaas)	6,8% CO, 57% H_2, 22% CH_4	4000—4300
	Veegaas	33% CO, 48% H_2, 7% CH_4	2400—3000
	Generaatorigaas	34% CO, 1% H_2, 0,5% CH_4	1000—1200

mine, sest jätkub hapnikku. Kui hoida küünla, tärpentiniõli, petrooleumi või puidu leegi ülemises osas külma klaasplaati või portselantiiglit, kattub see peagi tahmaga. Helenduvad tahma-



Joon. 84. Leegi ehitus.



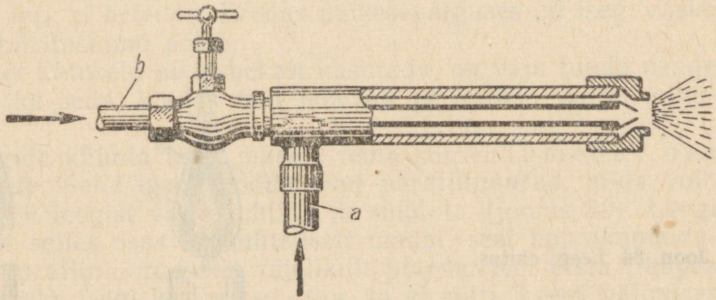
Joon. 85. Parafiiniaurude põlemine.

osakesed annavadki põlemisel valge leegi. Piirituse ja mõnede gaaside põlemisel ei sisalda leek tahkeid osakesi, mis võiksid helenduda. Seepärast nende leek ei ole valgustav. Terasel vaatlemisel märkame ka leegi välimist, kollakat osa (*c*). Kergem on seda märgata leegi ülemises osas. See osa koosneb kuumadest põlemisproduktidest. Taoline ehitus on tavaliselt ka teiste ainete leegil. Et põlemine toimuks leegiga, peab kütus esmalt gaasistuma.

Leegi moodustavad kuumad põlevad gaasid, milles võivad sisalduda hõõguvad tahked osakesed.

Õeldust järeldub ka, miks kergesti aurustuvad kütused (bensiin, petrooleum jt.) on väga tuleohtlikud ning miks süsi ja koks ei anna leeki.

Selleks et põlemine toimuks intensiivselt, peab kütteaine kiiresti gaasistuma. Mida kõrgem on põlemistemperatuur, seda paremini kütus gaasistub. Täielikum põlemine saavutatakse õige küttekolde valikuga, kütuse õige doseerimisega koldesse ja õhuhapniku juurdepääsu õige reguleerimisega. Õhupuudusel eraldub süsinik tahmana (korstnast tuleb musta suitsu). Õhu ülehulk võib aga kolde jahutada. Tahke kütuse põletamiseks kasutatakse tavaliselt restiga küttekoldeid. Viimasel ajal eelistatakse paljudes tööstustes aga tolmkütust, mis suunatakse koldesse vastava pihusti abil koos eelsoojendatud õhuga. Tsemenditehases «Punane Kunda» näiteks köetakse peenestatud põlevkiviga pöörd-



Joon. 86. Vedelkütuse pihusti. Toru *a* kaudu voolab õhk ja toru *b* kaudu vedelkütus.

ahjusid, milles valmib tsemendiklinker. Samal põhimõttel töötavad ka vedelkütusepihustid (joonis 86).

Gaasiline kütus põleb kõige paremini, sest ta võib õhuga täielikult seguneda. Pealegi saab gaaside kuumi põlemisprodukte edukalt kasutada koldesse suunatava õhu ja kütuse eelsoojendamiseks. See toimub nn. eelsoojendusahjudes ehk *regeneratiivahjudes* (joonis 91). Sellised regeneratiivahjud on meie vabariigis kasutusel näiteks klaasivabrikutes, et soojendada ette klaasivanni kütteks kasutatavat gaasi ja selle põlemiseks vajalikku õhku. Gaasiline kütus võimaldab saada tunduvalt kõrgemat temperatuuri kui tahke kütus. Seepärast on laialt levinud tahke kütuse gaasistamine. Taoliselt on saadud ka põlevkivigaas, mida kasutatakse kütusena meie vabariigis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on koks ja milleks seda kasutatakse?
2. Põhjendada, millist efekti annab kütmisel tolmkütuse kasutamine.
3. Miks tärpentiniõli ei sütti kohe, kui teda põleva pirruga puudutada, bensiin aga süttib?
4. Miks vesi kustutab tule? Millistel juhtudel ei tohi tule kustutamiseks vett kasutada?
5. Tuua näiteid tahke, vedela ja gaasilise kütuse kasutamise kohta meie vabariigi tööstusettevõtetes.

. . .

6. Tõestada katseliselt, et süsinik kuulub a) tärpentiniõli, b) kriidi ja c) etanooli koostisesse.
7. Kasutades puupirdu ja valget paberilehte, teha kindlaks a) küünlaleegi, b) piirituslambi leegi, c) gaasileegi tumeda ja helendava osa temperatuuride erinevus.

. . .

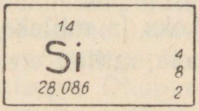
8. Kütteperioodil kulutati ahju kütmiseks 4 t puid. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi eraldus nende puude põlemisel, kui puude süsinikusisaldus oli 42%?

9. Kolhoosi sepikoja ääsis põles tunni jooksul 3 kg sütt. Mitu liitrit õhku (võtame õhu hapnikusisalduseks ruumalaliselt 20%) kulus 8 tundi kestval tööl kasutatud söe põlemiseks?
10. Kui palju kulub kütmisel põlevkivi, et saada 40 000 kcal soojust?
11. Mitu kilogrammi naftat annab põlemisel niisama palju soojust kui 2 t turvast?

. . .

12. Antud leiukoha looduslik gaas sisaldab 96% CH_4, 2% CO_2 ja 2% N_2. Mitu liitrit õhku kulub 1 m^3 selle gaasi põlemiseks, kui võtta õhu hapnikusisalduseks 20%?
13. Mitu kilokalorit soojust vabaneb 1 m^3 veegaasi põlemisel, mis sisaldab 40% CO, 50% H_2, 5% CO_2 ja 5% N_2? Arvestada seejuures, et ühe mooli süsinikoksiidi põlemisel vabaneb 68,1 kcal ja ühe mooli vesiniku põlemisel 57,8 kcal soojust.

§ 5. RÄNI — *Silicium.*

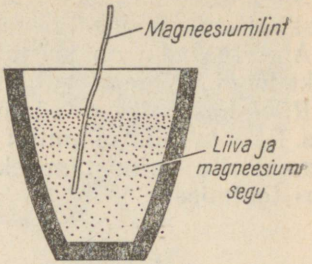


Räni avastati rootsi teadlase *J. Berzeliuse* poolt 1823. a. Räni ladinakeelne nimetus on tuletatud tulekivi ladinakeelsest nimetusest (*silex*). Levikult looduses järgneb element räni hapnikule, olles teisel kohal. Ta esineb peamiselt ränidioksiidi ja silikaatide koostises. Vaba räni looduses ei leidu.

1. RÄNI OMADUSED.

- *Amorfne ja kristalne räni*
- *Räni reageerimine mittemetallide, metallide, hapete ja leelistega*
- *Silaan*
- *Räni kasutamine*

F ü ü s i k a l i s e d o m a d u s e d. Räni saadakse kahel kujul — a m o r f s e või k r i s t a l s e ränina. Amorfne räni on tumepruun pulber, tihedusega 2,35. Kristalne räni on terashalli läikega kristalne aine. Tema tihedus on veidi suurem kui amorfsel ränil (2,4). Kristalne räni on väga kõva ja juhib teatud tegurite



Joon. 87. Räni saamine.

(väikese hulga lisandite, soojuse, valguse vm.) mõjul elektrit. Viimase omaduse tõttu kasutatakse teda pooljuhina raadio- ja elektrotehnikas. Ka päikesepatareisid, mis on vajalikud elektrienergia allikatena eriti kosmoselaevades, valmistatakse kristallsest ränist. Amorfset räni võib laboratoorsetes tingimustes valmistada valge liiva (peaaegu puhas SiO_2) hõõgutamisel magneesiumiga (joonis 87):

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

Tööstuses saadakse räni elektriahjudes, kusjuures redutseerijana kasutatakse koksi:

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

K e e m i l i s e d o m a d u s e d. Räni on mittemetalliline keemiline element. Tugeval kuumutamisel räni süttib ja muutub põlemisel ränidioksiidiks:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

Happed (peale fluoriidvesinikhappe) räniga ei reageeri. Leelised reageerivad aga räniga kergesti, kusjuures tekib vastav silikaat ja eraldub vesinik:

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

Süsinikuga moodustab räni nn. r ä n i k a r b i i d i (SiC), mida tehnikas nimetatakse k a r b o r u n d i k s.

Räni reageerib vesinikuga vaid elektrikaarleegi temperatuuril. Tema ühendeid vesinikuga nimetatakse s i l a a n i d e k s (SiH_4 jt.).

Silaane kasutatakse lähteainena ilmastikukindlate ning kuumuskindlate värvide ja materjalide tootmiseks.

Amorfne räni on kristalsest ränist keemiliselt aktiivsem ning reaktsioonid temaga kulgevad energilisemalt.

Räni kasutatakse peamiselt mitmesuguste sulamite tootmiseks. Räni ja raua sulamit ferrosiliitsiumi kasutatakse transformaatorite valmistamiseks ning happekindla keemilise aparatuuri tootmiseks.

2. RÄNIDIOKSIID. SiO_2

- *Kristalsest ränidioksiidist koosnevad mineraalid*
- *Amorfne ränidioksiid looduses*
- *Kristalse ja amorfse ränidioksiidi segust koosnevad mineraalid*
- *Kvartsklaas ja selle kasutamine*
- *Ränidioksiidi keemilised omadused*

Ränidioksiidi esineb looduses nii kristalsel kui ka amorfsel kujul paljude mineraalide ja kivimite koostises. Kõige levinuma kristalsest ränidioksiidist koosneva mineraalina on tuntud kvarts. Kvartsi leidub paljude kivimite, näiteks graniidi koostises. Kvarts on hallikasvalge kõva mineraal (kõvadus 7, kriimustab klaasi pinda). Hõõrudes pimedas kvartsitükke teineteise vastu, hakkavad nad helendama ning võib tunda iseloomulikku lõhna. Värvuseta läbipaistvat ja korrapärase kujuga kvartsi nimetatakse mäekristalliks (joonis 88).

Lisandid annavad mäekristallile sageli mitmesuguseid erinevaid värvusi. Lillat mäekristalli tuntakse ametüsti, pruunikat — suitsutopaasi nimetuse all. Neid kasutatakse poolvääriskividena tarbeesemete ja ehete valmistamiseks. Piimvalgete tükkidena esinevat kvartsi nimetatakse piimkvartsiks, roosa värvusega kvartsi — roosakvartsiks jne.

Ka tavaline liiv koosneb peenikestest kvartsiterakestest. Puhas liiv on valge värvusega, harilikult on ta aga rauaühendite sisalduse tõttu värvunud kollakaks või punakaks.

Kristalse ränidioksiidi kõrval on looduses levinud, kuigi tunduvalt vähem, ka amorfne ränidioksiid. Viimasest koosnevad ränivetikate rakukestad, mis moodustavad kohati kriiditaolise sette — diatomiidi. Diatomiit on valkjas või hall kivim, mis



Joon. 88. Mäekristall.

tänu suurele poorsusele on nii kerge, et ujub veepinnal. Diatomiiti tuntakse veel r ä n i h i i b i nimetuse all. Eesti NSV-s esineb diatomiiti näiteks Narva jõe alamjooksul (Leekova soos).

Kohalik diatomiit on tekkinud Soome lahe madalaveelises sopis (pärast jääaega) elunenud ränivetikatest (diatomeevetikatest). Diatomiidikihi paksus ulatub kohati mitme meetrini ja on kaetud tavaliselt turbakihi või liivaga. Diatomiiti kasutatakse heli- ja soojusisolatsioonimaterjalina, poleerimis- ja puhastuspulbrina, adsorbendina, täiteainena lõhkainete, värvide, kummi jm. valmistamisel.

Tuntakse aga ka mineraale, mis koosnevad kristalse ja amorfse ränidioksiidi segust. Sellisteks on näiteks a h h a a t ja t u l e k i v i. Ahhaadist valmistatakse mitmeid laboratooriumitarbeid (uhmrid, analüütiliste kaalude prismad) ning tarbeesemeid (vaasid, kirjutuslaua garnituurid). Tulekivi kasutati vanasti tule saamiseks. Kiviajal valmistati temast kirveid, nuge, odaotsi jm.

Kvarts (ränidioksiid) on raskesti sulav aine. Kristalsest ränidioksiidist saadakse elektriahjudes sulatamisel klaasjas läbipaistev või poolläbipaistev mass, millest valmistatakse nn. k v a r t s k l a a s i. See koosneb amorfsest ränidioksiidist. Täiesti puhtast

kvartsist valmistatud kvartsklaas laseb läbi ultraviolettkiiri (seepärast kasutatakse seda kvartslampide valmistamiseks). Kvartsklaasist valmistatakse ka mitmesuguseid keemialaboratooriumis kasutatavaid nõusid. Kvartsklaasi väga väikese termilise paisumise tõttu on võimalik punase hõõgumiseni kuumutatud kvartsklaasist nõu otsekohe asetada külma vette, ilma et ta seejuures puruneks.

Happelise oksiidina reageerib ränidioksiid kõrgel temperatuuril aluste ja aluseliste oksiididega, moodustades seejuures ränihappe soolasid — silikaate. Näiteks:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks ei märgita amorfse räni füüsikaliste omaduste kirjeldamisel tema sulamispunkti?
2. Ränidioksiidi redutseerimisel magneesiumiga saadakse räni ja magneesiumoksiidi segu. Kuidas on sellest võimalik eraldada räni?
3. Mis sarnast ja mis erinevat on süsiniku ja räni keemilistes omadustes?
4. Miks vesinikfluoriidhapet ei saa säilitada klaasnõudes?

. . .

5. Nimetada, missugused ränidioksiidist koosnevad mineraalid on õpetaja poolt antud.

. . .

6. Mitu grammi räni reageeris naatriumhüdroksiidiga, kui seejuures moodustus 5,6 l vesinikku (mõõdetud normaaltingimustel)?
7. Mitu grammi liiva kulus reaktsioonil 7,2 g söega, kui liiv sisaldas 86% ränidioksiidi?
8. Mitu grammi alumiiniumi kulub 0,5 mooli ränidioksiidi redutseerimiseks? Kui palju räni seejuures tekib?
9. Mitu milliliitrit 46%-list vesinikfluoriidhapet (tihedus 1,5) kulub 20 g ränidioksiidiga reageerimiseks?

10. Kui palju ränidioksiidi ja koksi on vaja 4 t karborundi saamiseks ja mitu kuupmeetrit süsinikoksiidi seejuures eraldub?

. . .

11. 30 kg lubjakivi sulatamisel koos liivaga saadi 29 kg kaltsiumsilikaati. Mitu protsenti kaltsiumkarbonaati sisaldas lubjakivi?
12. 1,2 t ränidioksiidi reageerimisel koksiga elektriahjus tekkis 0,5 t räni. Mitu protsenti on see teoreetilisest saagisest?

3. RÄNIHAPE JA SILIKAADID. H_2SiO_3

- *Ränihappe saamine*
- *Ränihappe kolloidlahus*
- *Silikageel*
- *Kolloidide mõiste*
- *Alumosilikaadid*
- *Porsumise tähtsus*
- *Silikaadid*

Ränidioksiid on vees lahustumatu, seepärast pole ränihapet võimalik saada ränidioksiidi reageerimisel veega. Tavaliselt saadakse ränihapet teiste hapete toimel ränihappe vees lahustuvatesse sooladesse, näiteks naatrium- või kaaliumsilikaadisse, mida tuntakse v e s i k l a a s i nimetuse all.

K a t s e. Valame keeduklaasi umbes 20 ml vett, lisame 5 ml vesiklaasi ja segame. Saadud naatrium- või kaaliumsilikaadi lahusele valame umbes 5 ml lahjendatud soolhapet (1:2) ning segame klaaspulgaga.

Mõne aja pärast lahus pakseneb ja moodustub tihe sültjas mass — ränihape:

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

$$K_2SiO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2SiO_3 \downarrow$$

Ränihapet võib saada ka süsinikdioksiidi juhtimisel läbi vesiklaasi lahuse. Sellest järeldub, et ränihape on isegi süsihappest nõrgem hape:

$$Na_2SiO_3 + \overbrace{H_2CO_3}^{CO_2+H_2O} = H_2SiO_3 \downarrow + Na_2CO_3$$

Ränihape vesilahustes praktiliselt ioonideks ei dissotsieeru.

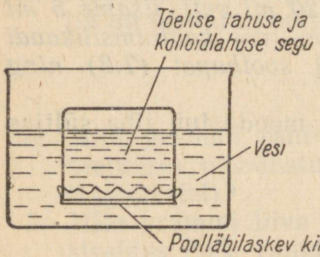
Alati ei sadestu ränihape sültja massina. Vesiklaasi lahuse valamisel kontsentreeritud soolhappesse jääb tekkiv ränihape koos naatriumkloriidiga lahusesse. Öeldakse, et ränihape on siin kolloidses olekus ja moodustab kolloidlahuse. Kolloidlahuseid moodustavad ka munavalge, liim, želatiin ja teised ained.[1]

Kolloidlahused erinevad tõelistest lahustest (keedusoola, suhkru jt. lahustest) lahustunud aine osakeste suuruse poolest. Neil on lahustunud aine osakesteks kolloidosakesed. Viimased on nii suured, et pole võimelised läbima poolläbilaskvaid kilesid (loomapõis, pärgamentpaber jt.). Sel põhimõttel võib vastavaid dialüsaatoreid (joonis 89) kasutades eraldada naatriumkloriidi ränihappe kolloidlahusest. Naatriumkloriid difundeerub läbi poolläbilaskva kile, ränihape aga mitte.

Elektrolüüdi lisamisel moodustub sültjas ränihape — tarre. Sültjaks massiks tarretub ka želatiini kolloidlahus. Seismisel ja soojendamisel tarded lagunevad, sest vesi eraldub (hapupiimal tuleb vesi alla, sült muutub vedelaks jne.). Ka sültjast ränihappest eraldub soojendamisel järk-järgult vesi ja moodustub ränidioksiid.

Ränihappe valemit võib seega kirjutada ka järgmiselt:

$$H_2O \cdot SiO_2$$



Joon. 89. Dialüsaator.

[1] Nimetus «kolloid» tuleneb kreekakeelsest sõnast *colla* (liim).

Kui ei eraldata kogu vett, saadakse poorne mass — *silikageel*. Silikageel on suurepärane adsorbent.

Ränihappe soolasid nimetatakse *silikaatideks*. Silikaadid on enamasti raskesti sulavad ja vees lahustumatud ühendid. Vees lahustuvad nendest ainult naatriumsilikaat (Na_2SiO_3) ja kaaliumsilikaat (K_2SiO_3). Viimaseid saadakse ränidioksiidi sulatamisel koos naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga (sageli ka naatriumkarbonaadiga):

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$$

Vesiklaasi kasutatakse paberitööstuses, maalritöödel, seebitööstuses, paberiliimina ning puidu ja riiete immutamiseks, et teha neid süttimiskindlaks ja vastupidavaks.

Looduses leidub silikaate suurel hulgal. Väga laialdaselt esineb silikaate, mille koostises on alumiiniumi ning mida seetõttu nimetatakse *alumosilikaatideks*. Alumosilikaadid on näiteks vilgukivi, ortoklass ehk kaaliumpõldpagu jt. Enamik looduslikest silikaatidest on väga keeruka koostisega. Tihti kujutatakse neid tinglikult oksiididest koosnevana, näiteks:

ortoklass (kaaliumpõldpagu): $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ehk $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

kaoliin: $H_4Al_2Si_2O_9$ ehk $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

asbest: $CaMg_3Si_4O_{12}$ ehk $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$

Keeruka ehitusega looduslike silikaatide keemilisel murenemisel ehk *porsumisel* tekivad lihtsama ehitusega silikaadid. Selle protsessi tulemusena tekivad liiv, savi ja kaaliumisoolad. Kõik need ained koos orgaaniliste ainete jäänustega moodustavad mulla. Porsumisprotsessid on taimede elus suure tähtsusega. Taimed ei saa neile vajalikku kaaliumi omastada otse looduslikest silikaatidest, sest viimased ei lahustu vees. Porsumisel lagunevad silikaadid, kusjuures tekivad vees lahustuvad kaaliumisoolad, mida taimed on võimelised kergesti omastama.

Ortoklassi porsumisprotsessi võib kujutada järgmiselt:

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

1. Kuidas on võimalik, lähtudes ränidioksiidist, saada ränihapet?
2. Miks naatrium- ja kaaliumsilikaati nimetatakse vesiklaasiks? Milleks kasutatakse vesiklaasi?
3. Milline tähtsus on murenemisprotsessidel looduses?

. . .

4. On antud naatriumkarbonaadi, naatriumsulfiti ja naatriumsilikaadi lahused. Kuidas on võimalik ühe ja sama reaktiiviga kindlaks teha, missuguses katseklaasis mingi soola lahus asub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.
5. Saada süsinikdioksiidi ja juhtida seda 3 minuti vältel läbi vesiklaasi lahuse. Anda seletus toimuva kohta ja kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

. . .

6. Arvutada ränidioksiidi protsendiline sisaldus ortoklassis.
7. Ränihappe kuumutamine lõpetati, kui tema mass oli vähenenud 20% võrra. Kas kogu vesi oli eraldunud?
8. Mitu grammi kaaliumsilikaati võib saada 250 g liiva sulatamisel koos kaaliumhüdroksiidiga, kui liivas on 80% ränidioksiidi ja 20% lisandeid?
9. Mitu kilogrammi naatriumsilikaati tekib ränidioksiidi sulatamisel 64,2 kg soodaga (Na_2CO_3), milles on 5% lisandeid?

. . .

10. Mitu grammi naatriumsilikaati tekib 100 g ränidioksiidi sulatamisel koos 100 g naatriumkarbonaadiga?
11. Kindlas vahekorras võetud liiva ja koksi segu hõõgutamisel elektriahjus saadakse ränikarbiid. Tuletada tema valem, kui on teada, et ta sisaldab 70% Si ja 30% C. Kirjutada ränikarbiidi tekkereaktsiooni võrrand, võttes arvesse, et reaktsioonil eraldub süsinikoksiid.

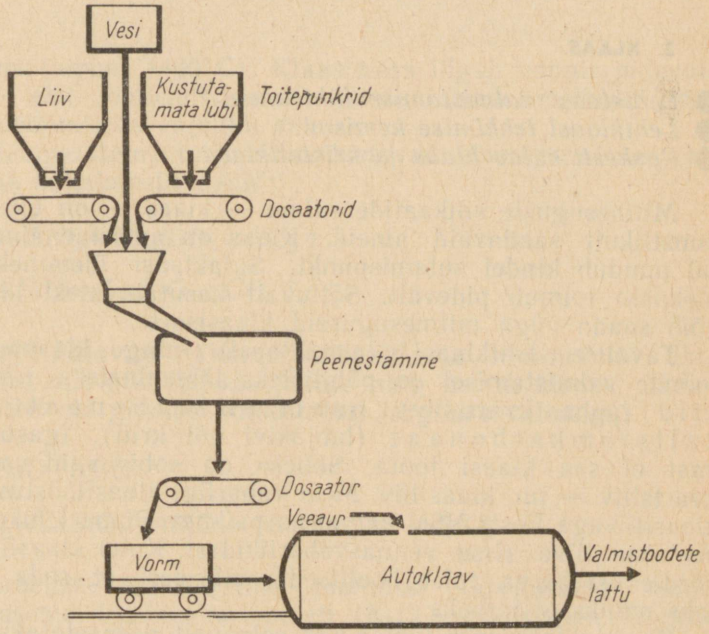
§ 6. SILIKAADITÖÖSTUS.

Räniühendid etendavad tähtsat osa tänapäeva ehitusmaterjalide tootmisel. Neist koosnevad nii silikaatkivid, klaas, tsement kui ka keraamilised tooted.

- *Silikaattellised*
- *Silikaatbetoon*

Alates mööd unud sajandi lõpust kasutatakse lubi-liivmörti tehiskivide valmistamiseks. Selleks töödeldakse lubi-liivmördist vormitud (pressitud) toorkivi auruga spetsiaalses hermeetilises mahutis — autoklaavis (8—10 at rõhu all). 10 tunni pärast saadakse valmiskivi — silikaattellis, mille tugevus ületab looduslikult kivinenud lubimördi tugevuse kümneid kordi. Tugevuse tõus autoklaavis töötlemisel seletub sellega, et kõrge aururõhuga tagatud küllalt kõrge temperatuur (10 at korral 180° C) loob soodsa keskkonna kaltsiumhüdroksiidi ja liiva põhikomponendi — ränidioksiidi vaheliseks keemiliseks reaktsiooniks.

Nimetatud reaktsioonis, mis olenevalt konkreetsetest tingi-



Joon. 90. Silikaatbetooni tootmise tehnoloogiline skeem.

mustest võib kulgeda kas vee keskkonnas või ka vahetult tahkete ainete vahel, tekivad mitmesuguse koostisega kaltsiumsilikaadid, mis seovadki üksikud liivaterad kokku tugevaks monoliidiks.

Eespool kirjeldatud reaktsioon kulgeb palju intensiivsemalt ning annab palju suurema tugevuse tehiskivile siis, kui osa või isegi kogu liiv eelnevalt peenestada (jahvatada). Jahvatamisel tekivad liivateradel puhtad pinnad, mis keemiliselt on palju aktiivsemad.

Tänapäeval põhineb sellel tähelepanekul jahvatatud liivast ja lubjast valmistatud suurte ehitusplokkide tootmine. Niisugust materjali nimetatakse silikaatbetooniks (ka silikaltsiidiks). Silikaatbetoonist valmistatud ehituselemendid on umbes 20—25% odavamad kui tsementbetoonist valmistatud tooted.

Silikaattelliste ja silikaatbetooni tehaseid on meie maal üle 150 ja see arv kasvab iga aastaga. Suur silikaatbetooni teadusliku uurimise keskus asub Tallinnas.

Joonisel 90 on antud silikaatbetooni tootmise lihtsustatud skeem.

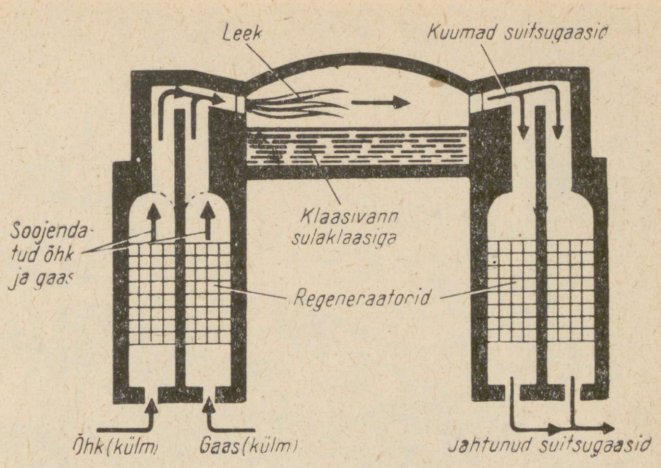
2. KLAAS.

- *Lehtklaasi valmistamise lähteained*
- *Lehtklaasi tekkimise kemism*
- *Raskesti sulav klaas ja kristallklaas*

Mitmesuguste silikaatide sulam — klaas — on üks vanemaid kunstlikult saadavaid aineid. Klaas on amorfne aine, mistõttu tal puudub kindel sulamispunkt. Sulaklaasi üleminek tahkesse olekusse toimub pidevalt. Sõltuvalt kasutatavatest lähteainetest võib saada väga mitmesuguseid klaasisorte.

Tavalise lehtklaasi (aknaklaasi) ning klaaspudelite ja -nõude valmistamisel on põhilisteks lähteaineteks ränidioksiid (puhas kvartsliiv), naatriumkarbonaat (sooda) ja kaltsiumkarbonaat (lubjakivi või kriit). Igasugusest liivast ei saa klaasi toota. Selleks on sobiv vaid valge, puhas kvartsliiv — nn. klaasiliiv. Meie vabariigi klaasitööstust varustab klaasiliivaga Eesti NSV kaguosas paiknev Piusa leiukoht, samuti veetakse liiva sisse vennasvabariikidest. Kuna klaasiliiva leidub võrdlemisi harva, tuleb hoolitseda selle eest, et seda ei kasutataks muuks otstarbeks.

Klaasi tootmiseks lähteained eelnevalt peenestatakse ja segatakse. Segu suunatakse vannahju (joonis 91), kus ta sulatatakse (klaasi keetmine). Ahju köetakse gaasiga, et saada kõrget



Joon. 91. Läbilõige klaasivannist ja regeneraatoritest.

temperatuuri (umbes 1400° C). Klaasimass liigub vannis pidevalt nn. tõmbe- ehk töötlemisruumide poole, jahtub seejuures ning omandab töötlemiseks vajaliku sitkuse.

Kõrge temperatuuri toimel moodustuvad klaasivannis esmalt naatrium- ja kaltsiumsilikaadid:

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

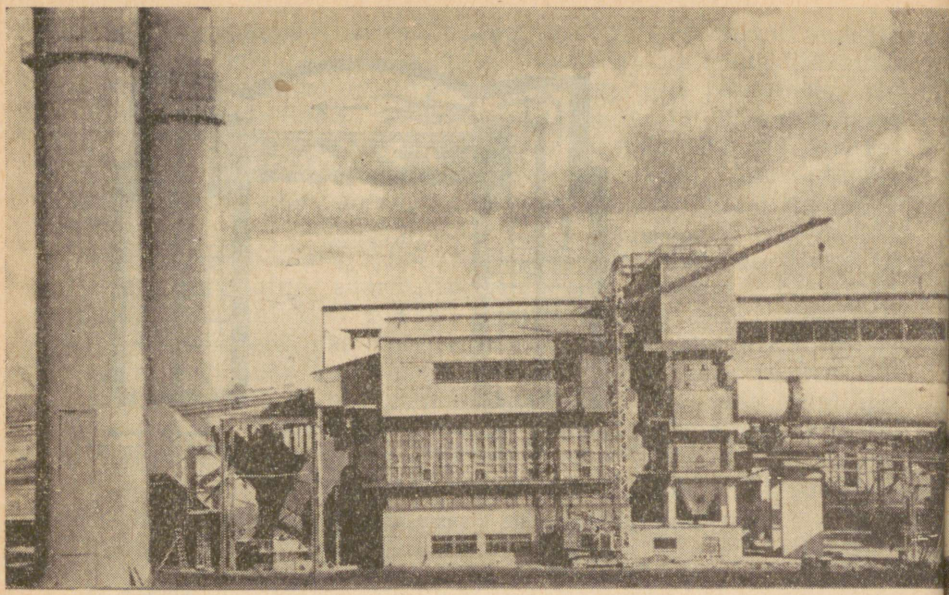
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Järgnevalt sulavad tekkinud silikaadid ja ränidioksiid ühtseks massiks, mis pikkamööda jahtub ning annab klaasi. Aknaklaasi koostist märgitakse lihtsustatult järgmise valemiga:

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

$$Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 4SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

Eriotstarbeliste klaasisortide tootmisel tarvitatakse sooda (Na_2CO_3) asemel kaaliumkarbonaati (K_2CO_3). Niisugusel klaasil on väiksem termiline paisumine ja kõrgem pehmenemise temperatuur. Seetõttu valmistatakse sellest laboratooriumides kasutatavaid klaasnõusid.



Joon. 92. Pöördahi tsemenditehases «Punane Kunda».

Kristallklaasi valmistamisel kasutatakse ühe olulise komponendina plii(II)oksiidi (PbO).

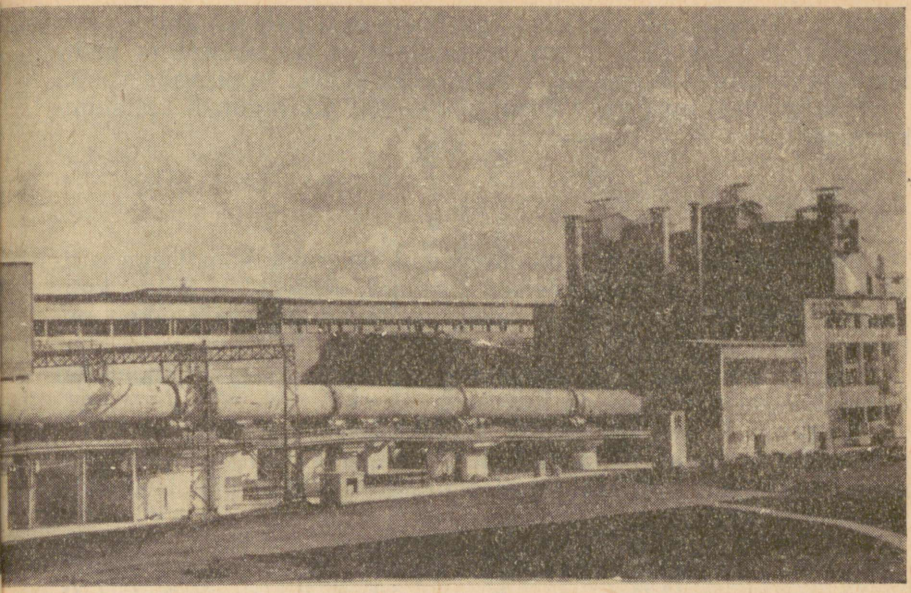
Klaasi tegelik koostis on väga keerukas, sest peale nimetatud põhiliste koostisosade sisaldab klaas veel lisandeid.

Eesti NSV suurimaks klaasitööstuseks on kombinaat «Järvakandi Tehased» Järvakandis. Seal toodetakse peamiselt lehtklaasi ning klaasi kõrgepingeisolaatorite tootmiseks. Klaasi valmistatakse veel tehases «Tarbeklaas» Tallinnas, Meleski ja Tartu klaasitehastes.

3. TSEMENT.

- *Portlandtsement*
- *Tsemendi toorained ja tsemendi tootmise protsess*
- *Tsemendi koostis*
- *Tsemendi kasutamine*

Sideainet tsementi tundsid juba vanad roomlased. Silikaat-



tsement ehk portlandtsement on rohekashall tolmpeen pulber (Portland — heade omadustega tsemendi tootmise koht Inglismaal). Veega segamisel saadakse tsemendist tsementitainas. Seismisel see tardub ja kivistub nii õhu käes kui ka vee all tsementkiviks.

Eestis tekkis tsementitööstus XIX sajandi teisel poolel, mil asutati tsementitehased Kundas ja Aseris. Kodanlikus Eestis vähenes tsemendi tootmine tunduvalt. Töötama jäi vaid Kunda tsementitehas. Nüüd on tsemendi tootmine taas pidevalt kasvanud. 1958. aastal alustati tsementitehase «Punane Kunda» rekonstrueerimist. Tsementitehase ehitus sai komsomoli löökehituseks. Praegu töötavad Kundas kolm pöördahju, mis annavad Eesti NSV-s ühe elaniku kohta enam tsementi, kui seda toodetakse näiteks Ameerika Ühendriikides.

Põhilisteks lähteaineteks tsemendi tootmisel on lubjakivi (60—70%) ja savi (kuni 40%). Veest, peenestatud savist ja lubjakivist valmistatakse lobri, mis suunatakse kuni 150 m pikkustesse ja 4 m läbimõõduga kaldu asetsevatesse terassilindritesse — pöördahjudesse (joonis 92). Pöördahje köetakse tavaliselt masuudi või tolmpeene kivisöega. Tsementitehases

«Punane Kunda» pihustatakse aga pöördahju põlevkivitolmu, mis põleb ahjus pika (üle 12 m) leegiga. Ahju kallakusest ja pöörlemisest tingituna liigub lobri ahju seina mööda tuleleegile vastu.

Esialgu vesi aurustub. Edasi (700—900° C) laguneb kaltsiumkarbonaat:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

1200—1300° C juures moodustuvad keeruka koostisega silikaadid, aluminaadid ning teised ühendid. Pöördahju kõige kuumemas osas (1400—1500° C) tekkinud ühendite segu paakub nn. tsemendiklinkriks.

Klinkri peenestamisel saadaksegi tsement. Mida peenem on tsement, seda parem on ta kvaliteet.

Tsemendi keemilist koostist väljendatakse harilikult oksiidide protsendilise sisalduse järgi selles. Tabelis 11 on esitatud peamiste oksiidide keskmine protsendiline sisaldus ühe tsementitehase tsemendis.

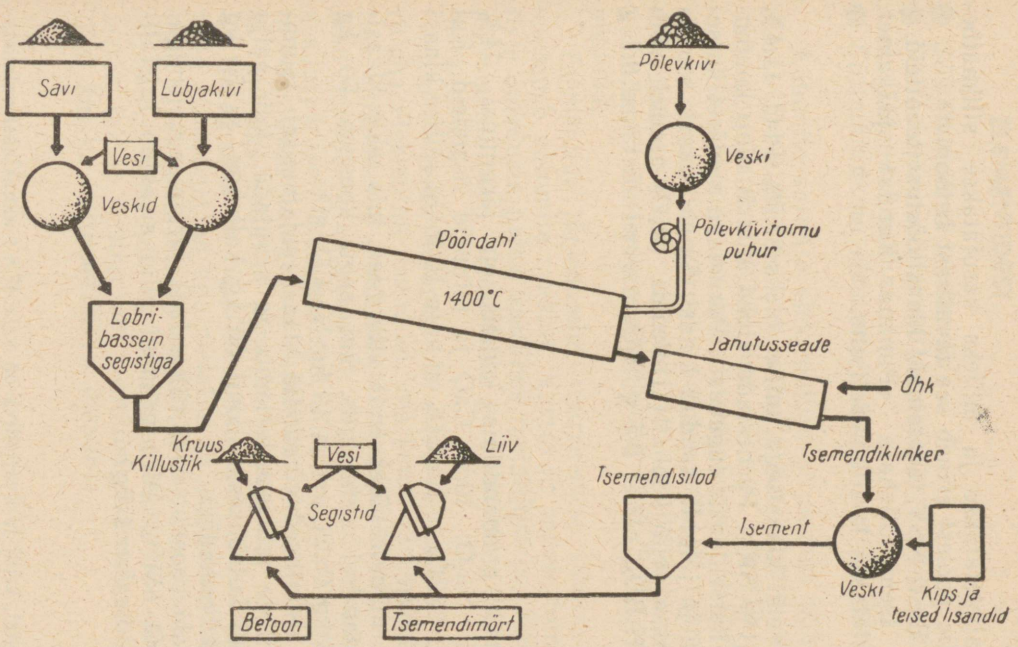
Tabel 11.

Oksiidide sisaldus ühe tsementitehase tsemendis.

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3
62	22	7,5	2,5	2,5	1,5

Tsemendi kvaliteeti iseloomustatakse tsemendimargiga. Kõige enam toodetakse tsementi margiga «400» — «500». Paremateks on aga margid «600» ja enam. Tsemendimark väljendab sellest tsemendist valmistatud katsekeha 1 cm^2-le mõjuvat survet kilogrammides, mille puhul keha veel ei purune.

Enamus tsementi läheb mitut liiki betoonist (ka raudbetoonist) ehitusdetalide valmistamiseks. Kõige tavalisem betoon valmistatakse tsemendist (sideaine), kruusast, liivast või killustikust (täiteained) ja veest. Raudbetoon kujutab endast terassõrestikuga armeeritud betooni. Tsementi kasutatakse segus asbestiga ka katuseplaatide (eterniitplaatide) valmistamiseks. Eterniiditsehh töötab ka Kunda tsementitehase juures. Tsemendi tootmist kujutab lihtsustatult skeem joonisel 93.



Joon. 93. Tsemendi tootmise skeem.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas valmistatakse ja milleks kasutatakse silikaatbetooni? Mille poolest erineb see tavalisest betoonist?
2. Nimetada Eesti NSV tähtsamaid klaasitööstusettevõtteid.
3. Nimetada tsementitehase «Punane Kunda» jääkainet, mida kasutatakse kaaliumväetisena.

. . .

4. Koostada veidi klaasisegu, milles oleks 87,5% PbO, 11,4% B_2O_3 ja 1,1% SiO_2. Peenestada ained uhmris ning kuumutada neid katseklaasis tugevasti. Purustada seejärel katseklaasi põhi ja jälgida saadud klaasi. Sinise klaasi saamiseks lisatakse veidi koobalt(II)oksiidi. (B_2O_3 asemel võib kasutada H_3BO_3, nii et 0,5 g B_2O_3 asemel võetakse 0,7 g H_3BO_3.)

. . .

5. Silikaatklaasi protsendiline koostis on järgmine: 74% SiO_2, 15% Na_2O, 10% CaO ja mitmeid lisandeid. Kui palju SiO_2, $CaCO_3$ ja Na_2CO_3 on vaja 10 tonni sellise klaasi valmistamiseks?
6. Kui suure ruumala võtab enda alla gaas, mis tekib klaasisegu sulatamisel vannahjus, kui segu koosneb 50 kg SiO_2-st, 15 kg $CaCO_3$-st ja 19 kg Na_2CO_3-st?
7. Kirjutada keemilised võrrandid klaasi sulatamisel toimuvate keemiliste protsesside kohta ja arvutada, kui palju räni(IV)oksiidi kulub reaktsioonil 50 kg kaltsium- ja 53 kg naatriumkarbonaadiga.
8. Kristallklaasi koostist võib väljendada järgmise valemiga: $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$. Mitu grammi pliid sisaldub kristallvaasis, mis kaalub 1 kg?

. . .

9. Kui palju soodat, kriiti ja kvartsliiva on vaja 47,8 t aknaklaasi valmistamiseks, kui liiva tuleb lisada kolme protsendi võrra rohkem kogusest, mida peaks arvutuse põhjal lisama?
10. Arvutada naatriumkarbonaadi kogus kolmekomponendilises klaasisegus, kui on teada, et sellest segust saab toota 100 tonni klaasi ($Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$).

§ 7. LÜHIÜLEVAADE IV RÜHMA PEA-ALARÜHMA ELEMENTIDEST.

- *Süsinikurühma elemendid*
- *Süsinikurühma elementide omaduste muutumine tuumalaengu suurenemise suunas*
- *Süsinikurühma elementide asend perioodilisuse süsteemis*

Aatomite sarnase elektronilise struktuuri põhjal kuuluvad IV rühma pea-alarühma ehk süsinikurühma süsinik (C), räni (Si), germaanium (Ge), tina (Sn) ja plii (Pb). Nimetatud elementide aatomitel on neli valentselektroni. Seetõttu on süsinikurühma elementide kõrgeim valents neli. IV rühma pea-alarühma elemendid võivad esineda ka positiivselt kahevalentsetena. Süsiniku ja räni vastavad ühendid (CO, SiO) on suhteliselt ebapüsivad.

Elementide järjenumbri suurenemise suunas süsinikult pliile suureneb aatomite raadius. Vastavalt sellele toimub mittemetalliliste omaduste pidev üleminek metallilisteks. Süsinik ja räni on mittemetallilised elemendid; germaanium, tina ja plii aga juba metallilised.

Kui võrrelda halogeenide, hapniku-, lämmastiku- ja süsinikurühma elementide omadusi, märkame järgmist. Enamus nimetatud rühmadesse kuuluvatest elementidest on mittemetallilised. Nad moodustavad happeid. Happelised omadused nõrgenevad seaduspäraselt halogeenidest süsiniku ja räni poole. Nii näiteks moodustavad halogeenid suhteliselt aktiivsemaid happeid, süsinik ja räni aga annavad üsna nõrku happeid.

Halogeenid on tüüpilised mittemetallid, süsinikurühma keemilised elemendid on aga metallid ja mittemetallid. Süsinik ja räni juhivad elektrit, mis on metallide iseloomulikuks omaduseks.

Sellest järeldub, et keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis leidub niisuguseid keemilisi elemente, millel on nii metallilisi kui ka mittemetallilisi omadusi.

VI. METALLID

§ 1. METALLIDE ÜLDISED OMADUSED.

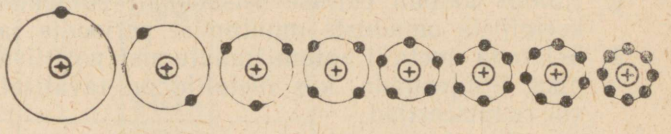
1. METALLIDE ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS.

- *Metallide suhteline osa elementide üldarvust*
- *Metalliliste omaduste muutumine perioodilisuse süsteemi rühmades ja perioodides*
- *Metalliliste elementide aatomite ehituse omapära*

Enamik elementidest kuulub metallide hulka. Tänapäeval tuntud 104 keemilisest elemendist on üle kolmveerandi metallid.

Iga periood (peale esimese) algab leelismetalliga, millel avalduvad metallilised omadused väga tugevalt. Liikumisel perioodis vasakult paremale nõrgenevad keemiliste elementide metallilised omadused järk-järgult, kuna igas perioodis (liikumisel paremale) suureneb elemendi aatomi tuumalaeng ning tõmbejõud tuuma ja elektronide vahel kasvab. Selle tulemusena väheneb aatomi raadius (sama elektronikihtide arvu juures). Aatomi raadiuse vähenemisel seotakse valentselektrone tugevamini.

Võrdleme (vt. tabel 12) kolmanda perioodi elementide aatomite raadiusi. Sama elektronikihtide arvu puhul on naatriumi aatomi raadius peaaegu kaks korda suurem kloori aatomi raadiusest. Metalli aatomite suurema raadiuse tõttu seob aatomituum valentselektrone nõrgemini. Seepärast võivad metallide aatomid kergemini kaotada valentselektrone ja muutuda positiivselt laetud ioonideks. Tüüpiliste metallide aatomitel on tavaliselt üks kuni kolm valentselektroni. Kaasajal tuntud 82 metallilisest elemendist on 16 elemendi väliskihil üks elektron, 55 elemendil — kaks elektroni ja neljal elemendil — kolm elektroni. Need metallid, mille väliskihil on rohkem elektrone, näiteks neli (germaanium, tina, plii), ei ole tüüpilised metallid.

Elemendi sümbol	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Tuumalaeng	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
Aatomi raadius (Å)	1,86	1,36	1,25	1,17	1,1	1,04	0,99	
Aatomi skeem (skeemil on märgitud vaid valentselektronid)								
Aatomi raadius								
Tuumalaeng								

Kui tõmmata keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis diagonaal vesinikust astaadini, jäävad alumisse vasakpoolsesse kolmnurka ainult metallid. Metallid moodustavad ka kaheksanda rühma alarühma.

Jälgides metallide asetust perioodides selgub, et perioodid algavad metallidega. Erandiks on esimene periood, milles ei ole ühtegi metalli. Teises perioodis on kaks esimest elementi metallid: liitium ja berüllium (ülejäänud on mittemetallid). Kolmandas perioodis on kolm esimest elementi — Na, Mg ja Al — metallid, neljandas perioodis on 14 esimest elementi — kaaliumist kuni germaaniumini — metallid, ülejäänud neli elementi on mittemetallid, viiendas perioodis on 15 ja kuuendas perioodis 30 metallilist elementi. Seitsmenda, lõpetamata perioodi seni tuntud 18 elementi on kõik metallid.

Vaatame, kuidas muutuvad elementide metallilised omadused

rühmades. Liikumisel rühmas ülevalt alla kasvab elementide tuumalaeng. Elektronikihtide arvu suurenemisel kasvab aga ka aatomi raadius. Seepärast nõrgeneb valentselektronide kinnihoidmine ning aatomid võivad neid kergemini loovutada. Järelikult suurenevad rühmades elementide metallilised omadused koos järjenumbri ja elektronikihtide arvu suurenemisega.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas aatomi ehituse seisukohalt põhjendada elementide keemiliste omaduste muutumist perioodis ja rühmas?
2. Seletada metalli aatomi muutumist positiivselt laetud iooniks. Põhjendada, kas metallid on tavaliselt oksüdeerijad või redutseerijad.

. . .

3. Mitu liitrit hapnikku kulub ühe kg-aatomi mingi kahevalentse metalli oksüdeerimiseks? Arvutada peast.
4. Mitu liitrit vesinikku eraldub 0,5 g-aatomi mingi kolmevalentse metalli reageerimisel soolhappega?
5. Milline järgnevaist ühendeist sisaldab kõige rohkem vaske ja milline kõige vähem vaske ühes moolis: vask(II)sulfaat, vask(II)kloriid, vasknitraat?
6. Mitu grammi vask(II)sulfaat-5-vett kulub 50 g 2%-lise lahuse valmistamiseks?
7. Mitu grammi baariumkarbonaati tekib 50 g 2%-lise baariumkloriidi lahuse reageerimisel sooda lahusega?

. . .

8. Segati 30 g 5%-list baariumkloriidi lahust 40 g 4%-lise naatriumsulfaadi lahusega. Mitu grammi moodustus sademena eralduvat ainet?

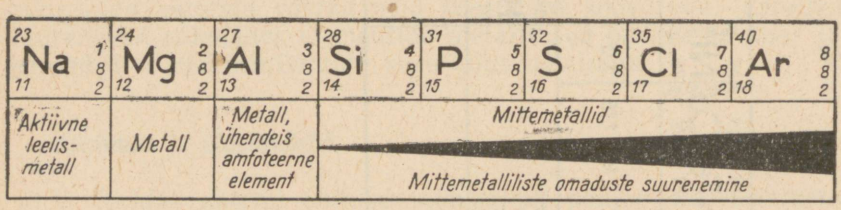
2. SUURTE PERIOODIDE AATOMITE ELEKTRONKATETE EHITUS.

- *Väikeste perioodide elementide välise elektronikihi ehitus*
- *Paaris- ja paarituarvulistesse ridadesse kuuluvate elementide elektronkatete erinevus*
- *Elementide omaduste muutumine suurtes perioodides*

Perioodilisuse süsteemi tundmaõppimisel nägime, et väikestes perioodides muutuvad elementide omadused väga kiiresti. Periood algab aktiivse leelismetalliga. Järgmistel elementidel hakkavad

| IV periood | | |

metallilised omadused kiiresti vähenema ja mittemetallilised omadused kasvama ning periood lõpeb mittemetallidega. Jälgime kolmanda perioodi elemente.



Võrdleme neljanda perioodi elementide aatomite raadiusi ja välise elektronikihi ehitust (vt. lk. 205).

Kasutades Mendelejevi perioodilisuse süsteemi tabelit, võrrelda viienda perioodi elementide aatomi ehitust ja välisel, O-elektronikihil asuvat elektronide arvu.

Suurte perioodide paarituarvulistes ridades ja väikestes perioodides üleminekul ühelt elemendilt teisele suureneb elektronide arv väliskihil järk-järgult ühe võrra. Et elemendi keemilised omadused sõltuvad elektronide arvust väliskihil, siis esineb nendes ridades pidevat üleminekut metallilistelt elementidelt amfoteersetele ja sealt edasi mittemetallidele.

Suurte perioodide paarisarvulistes ridades üleminekul ühelt elemendilt teisele ei suurene elektronide arv väliskihis, vaid eelviimases kihis. Aatomi välises elektronikihis on tavaliselt kaks või üks elektroni. Kuna elektronide arvu muutumine eelviimases kihis ei mõjuta elementide keemilisi omadusi niivõrd kui väliskihi elektronide arv, siis muutuvad paarisarvulistesse ridadesse kuuluvate elementide omadused (üleminekul ühelt elemendilt teisele) aeglasemalt kui väikestes perioodides. Paarisarvulistes ridades paiknevad elemendid on kõik metallid — ridade algul on aktiivsed leelismetallid, liikumisel reas vasakult paremale aga metalli keemiline aktiivsus väheneb.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas muutuvad elementide keemilised omadused kuuenda perioodi kaheksandas ja üheksandas reas?

. . .

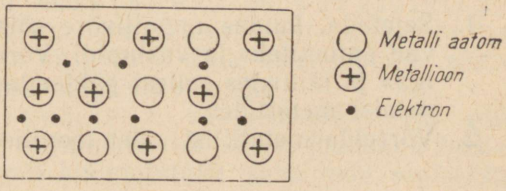
2. Arvutada neljanda perioodi kolme esimese elemendi protsendiline sisaldus nende oksiidides.
3. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 10 g alumiiniumi oksüdeerimiseks?
4. Mitu grammi raud(III)kloriidi tekib 0,25 g-aatomi raua reageerimisel klooriga?
5. Mitu grammi 1%-list naatriumhüdroksiidi lahust kulub 10 g 1%-lise väävelhappe neutraliseerimiseks?
6. Mitme protsendi võrra muutub aine mass kergemaks, kui vask(II)sulfaat-5-vett kuumutada a) kristallvee täieliku eraldumiseni, b) kuni vask(II)oksiidi tekkeni?

3. METALLILINE SIDE.

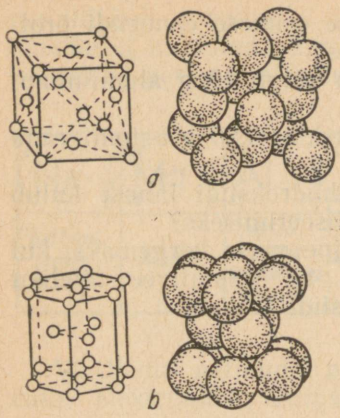
- *Metallide kristallivõre ehitus*
- *Elektrongaas*
- *Metallilise sideme olemus*

Tüüpiliste metallide kristallivõre sõlmpunktides asetsevad tavaliselt positiivselt laetud ioonid (joonis 94). Nende vahel liiguvad enam-vähem vabad elektronid. Arvestades elektronide väikesi mõõtmeid, võivad nad kergesti liikuda metalli kristallivõres. Kuna elektronid ei kuulu ühegi iooni juurde, osutuvad nad «poolvabadeks» ning moodustavad omapärase elektrongaasi. Lähenedes ioonile muudab elektron iooni teatud ajamomendiks neutraalseks aatomiks. Viimane annab elektroni ära ja muundub uuesti iooniks. Sellest järeldub, et kristallivõre sõlmpunktides asuvad kas ioonid või aatomid.

Viimase aja uurimused kinnitavad, et aatomi «eluiga» kristallivõres on väga lühike — vähem kui miljardik sekundit, pärast seda muutub ta jällegi iooniks. Järelikult metallivõre sõlmedes on suurema osa ajast ioonid ja ainult tühisel ajavahemikul aatomid.



Joon. 94. Metalli kristallivõre skeem.



Joon. 95. Metallide kristallivõre tüüpe: a — kuubiline, b — heksagonaalne.
Kuubiline kristallivõre on: Al, Pt, Cu, Ag, Au.
Heksagonaalne kristallivõre on: Be, Mg, Zn, Cd.

Metallide kristallivõre erinevaid tüüpe kujutatakse joonisel 95.

Vaatamata teatud energiale ja liikumisvabadusele ei suuda elektronid toatemperatuuril metallimassist väljuda. Metalli pind on neile ületamatuks takistuseks, sest elektronid jäävad siiski positiivselt laetud metallioonide mõjupiirkonda ega saa vabalt kristallivõrest lahkuda.

Järgnevalt iseloomustame keemilist sidet metallis. Kristallivõre sõlmedes on metallioonid, mille ümber liiguvad elektronid. Viimaste toimel muutuvad ioonid teatud ajavahemikuks aatomiteks. Ioonide vahel on iooniline side, aatomite vahel (tingituna ühistest elektronidest) on aga kovalentne side. Järelikult tuleb metallilist sidet käsitleda kui ioonilise ja kovalentse sideme vahepealset.

Metalliline side esineb ainult siis, kui metall on tahkes või vedelas olekus. Metalliaurud koosnevad üksikutest metalliaatomitest või molekulidest, mis koosnevad kahest aatomist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada, kuidas metallivõre sõlmpunktides ioonid muutuvad aatomiteks ja vastupidi. Võrrelda nende osakeste «eluiga» ja lähtudes sellest põhjendada vabade elektronide esinemist metallides.
2. Võrrelda metallilist sidet ioonilise ja kovalentse sidemega.

. . .

3. Mitu milliliitrit 10%-list soolhapet (tihedus 1,05) kulub 0,4 g naatriumhüdroksiidiga reageerimiseks?
4. Segati 10 g 20%-list naatriumhüdroksiidi lahust 20 g 10%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.
5. Põletati 10 g magneesiumi ja alumiiniumi segu, milles oli 30% alumiiniumi. Mitu liitrit kulus selleks hapnikku?
6. 50-grammisele lubjakivitükile valati soolhapet, seejuures eraldus 18 l süsinikdioksiidi. Arvutada, mitu protsenti kaltsiumkarbonaati sisaldus lubjakivis.

. . .

7. Mitu liitrit lämmastik(I)oksiidi (N_2O) tekib 3,25 g tsingi reageerimisel teatud kontsentratsiooniga lämmastikhappega, kui reaktsioonil moodustub ka tsinknitraat?
8. Mitu kilogrammi vaske oleks võimalik saada 100 kg tehnilise vask(II)-kloriidi elektrolüüsil, mis sisaldab 5% lisandeid, kui protsessi kaod on 3%?

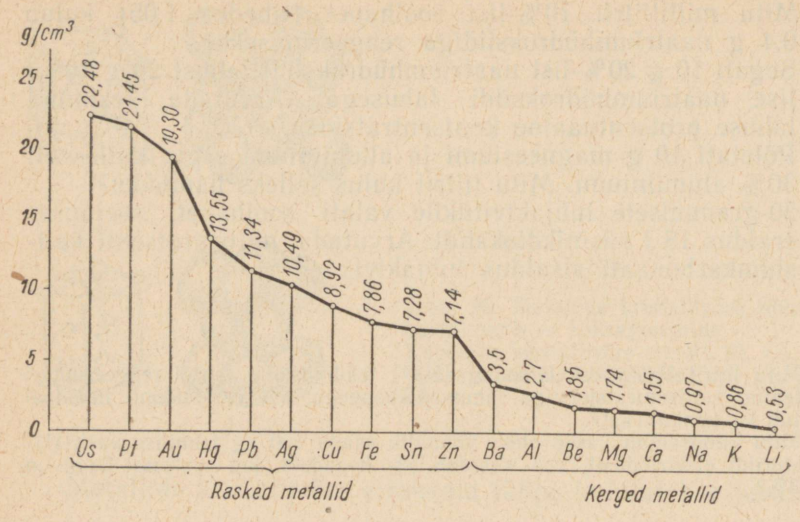
4. METALLIDE FÜÜSIKALISED OMADUSED.

- *Metallide värvus ja läige*
- *Plastilisus, tihedus ja kõvadus*
- *Elektri- ja soojusjuhtivus*
- *Metallide sulamistemperatuurid*

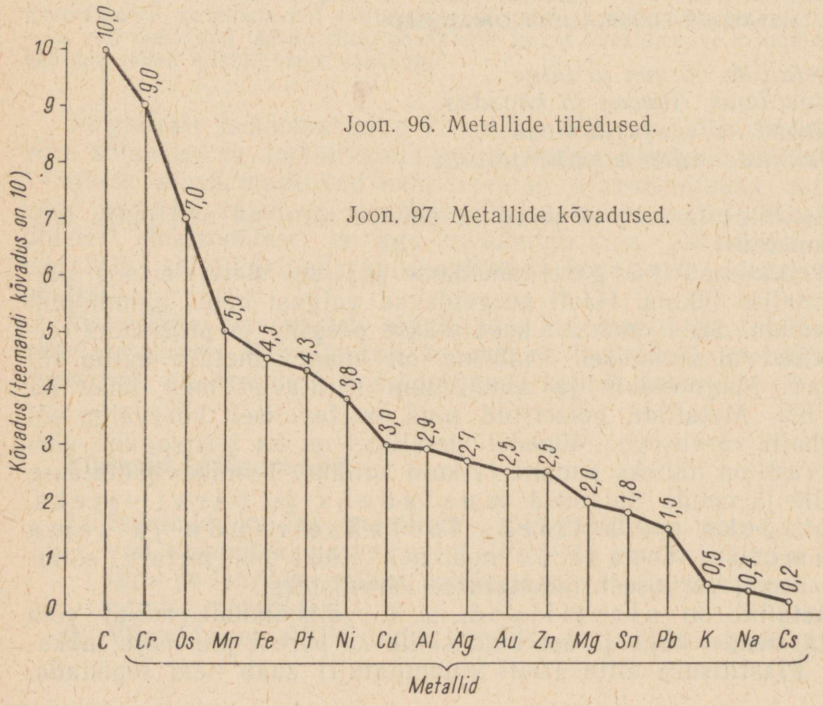
Metallide ühesuguse sisemise ehituse tõttu on neil palju ühiseid omadusi.

Metalset läiget täheldame siis, kui metall esineb siledapinnalise tükina. Hästi peegeldavad valgust hõbe, alumiinium ja indium. Seda omadust kasutatakse peeglite ja prožektori reflektorite valmistamisel. Pulbrina on enamik metalle hallid või mustad. Magneesium ja alumiinium säilitavad oma läike ka pulbrina. Metallide poleeritud pind on tavaliselt hõbevalge või terashalli värvusega. Mõnedel metallidel on ka teistsugune värvus: vask on näiteks punane ja kuld kollane. Tehnikas jaotatakse metalle ja nende sulameid mustadeks ja värvilisteks. Mustadeks metallideks loetakse rauda ja tema sulameid — terast ja malmi. Kõiki teisi metalle, sõltumata nende värvusest, nimetatakse värvilisteks.

Metallid on plastilised, s. t. välisjõudude mõjul võib muuta nende kuju ja see kuju säilib ka pärast jõu mõju lakkamist. Plastilisuse tõttu (eriti kuumutatult) saab neid sepistada,



Joon. 96. Metallide tihedused.



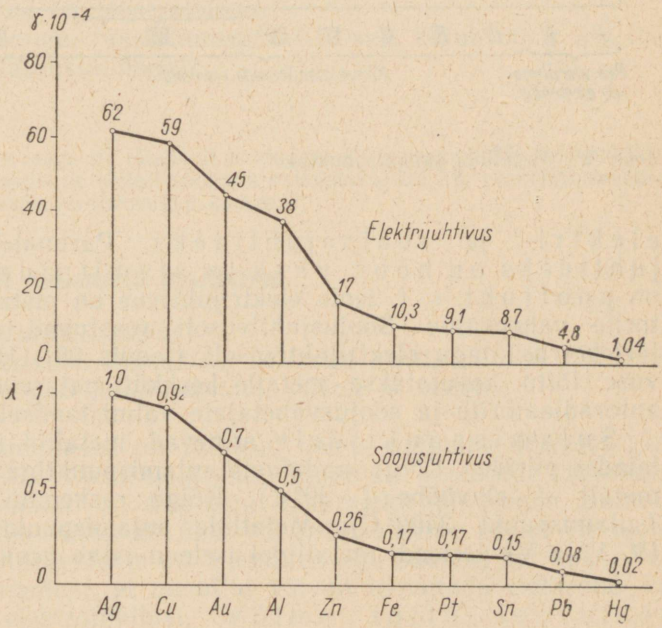
Joon. 97. Metallide kõvadused.

valtsida lehtedeks ja tõmmata traadiks. Ainult üksikud metallid, nagu mangaan, antimon ja vismut, on haprad. Kõige paremini on sepistatav kuld. Teda saab valtsida poolläbipaistvaks leheks, paksusega kuni tuhandik millimeetrit.

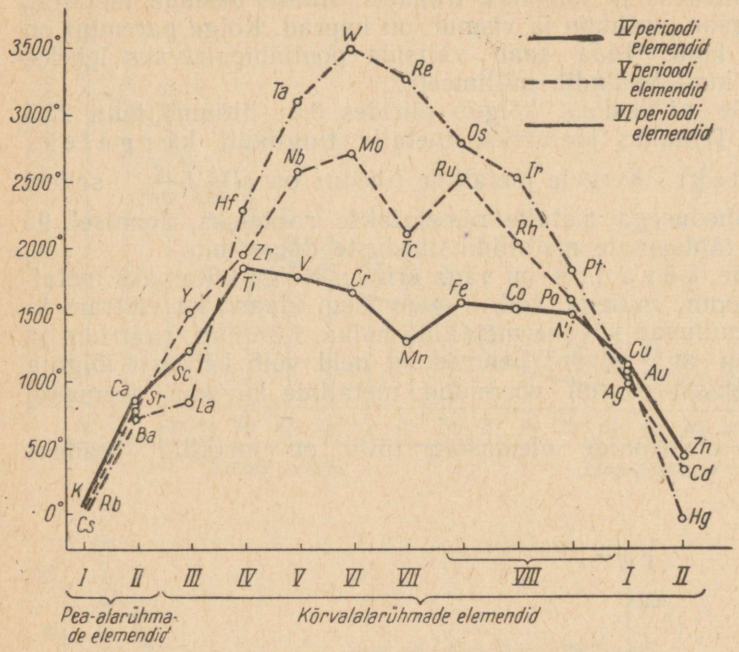
Metallide *tihedus* kõigub piirides 0,5 (liitium) kuni 22,5 (osmium). Tehnikas jaotatakse metalle tinglikult *kergeteks* ja *rasketeks*. Kergete metallide tihedus on alla $5 \frac{g}{cm^3}$, sellest suurema tihedusega metalle nimetatakse rasketeks. Joonisel 96 on toodud tähtsamate metallide tiheduste diagramm.

Metallide *kõvadus* on väga erinev. Kõige kõvemaks metalliks on kroom, millega võib lõigata isegi klaasi; ka volfram ja mangaan kuuluvad kõvade metallide hulka. Kaalium, naatrium ja tseesium on aga niivõrd pehmed, et neid võib kergesti lõigata noaga. Joonisel 97 on võrreldud metallide kõvadusi teemandi suhtes.

Vabade elektronide olemasolu tõttu on metallid headeks



Joon. 98. Metallide elektri- ja soojusjuhtivus.



Joon. 99. Metallide sulamispunktid.

elektri- ja soojusjuhtideks. Parimateks elektrijuhtideks on hõbe, vask ja alumiinium. Germaanium on pooljuht, s. t. tema elektrijuhtivus on metallide ja isolaatorite vahepealne. Soojusjuhtivuselt reastuvad metallid samas järjekorras nagu elektrijuhtivuselt (joonis 98). Hea soojusjuhtivuse tõttu kasutatakse metalle keskküttepatareide, aurukatelde, autoradiaatorite ja soojusvahetajate valmistamisel.

Sulamispunktidelt erinevad metallid üksteisest väga laiades piirides. Kõige madalama sulamispunktiga on ainus vedel metall — elavhõbe (−39° C). Kõige raskemini sulab volfram (sulamispunkt 3400° C). Metallide sulamispunktide muutuvust IV, V ja VI perioodi metallidel iseloomustab graafik joonisel 99.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milline metall on a) kõige kergem, b) kõige raskem, c) kõige kõvem, d) kõige pehmem, e) kõige madalama sulamistemperatuuriga, f) kõige kõrgema sulamistemperatuuriga, g) kõige parem elektrijuht?
2. Missugune metall sulaks juba peopesal?

. . .

3. Mitu korda kulub ühe g-aatomi kolmevalentse metalli oksüdeerimiseks hapnikku rohkem kui kahevalentse metalli puhul?
4. Leida, mitu liitrit vesinikku eraldub ühe g-aatomi alumiiniumi reageerimisel soolhappega. Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid arvutada peast.
5. Mitu liitrit vesinikku kulub 0,5 mooli vask(II)oksiidi redutseerimiseks? Arvutada peast.
6. Segati 30 g 2%-list vask(II)sulfaadi lahust 20 g 5%-lise vask(II)sulfaadi lahusega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.
7. Mitu grammi naatriumsulfaat-10-vett kulub 80 g 3%-lise lahuse valmistamiseks?

. . .

8. 10 g vaske reageeris täielikult broomiga. Mitu grammi 2%-list vask(II)-bromiidi lahust on sellest võimalik valmistada, kui 5% vask(II)bromiidist läks puhastusoperatsioonidel kaduma?

5. METALLIDE KEEMILISED OMADUSED.

- *Metallid redutseerijatena*
- *Metallide redutseerimisvõime sõltuvus nende aatomi ehitusest*
- *Metallide reageerimine hapniku, väävli ja veega*

Metallide omadused on tingitud nende aatomite võimest loovutada kergesti valentselektrone. Enamiku metallide aatomite välisel elektronikihil on üks kuni kaks elektroni. Nende äraandmisel moodustub vastavalt ühe- või kahevalentne positiivne ioon. Paljude metallide valents on ühendites aga suurem kui kaks. See on tingitud asjaolust, et metallid võivad loovutada elektrone ka eelviimasest elektronikihist. Võime tõttu loovutada elektrone võtavad metallid keemilistest reaktsioonidest osa redutseerijatena.

Kuna rühmas liikumisel ülevalt alla kasvab elementide aatomi raadius, siis suureneb väliselektronikihi kaugus tuumast ja nõrgeneb valentselektronide side tuumaga. Järelikult kasvab samas suunas elementide redutseerimisvõime. Kõik reaktsioonid, millest vabad metallid osa võtavad, kuuluvad redoksreaktsioonide hulka.

Metallide reageerimine mittemetallidega. Metallid reageerivad energiliselt hapniku, väävli, halogeenide ja teiste mittemetallidega. Reaktsioon kulgeb kas tavalisel või kõrgemal temperatuuril.

Hapnikuga reageerimisel moodustuvad oksiidid. Reaktsioon kulgeb aga olenevalt metalli iseloomust ja katsetingimustest mitmeti. Leelismetallid kaalium ja naatrium ühinevad õhuhapnikuga juba toatemperatuuril, oksüdatsiooni vältimiseks säilitatakse neid petrooleumis. Magneesium süttib õhus kuumutamisel. Ka raud põleb hapnikus (hõõgumiseni kuumutatud terastraadi viimisel hapnikuga täidetud purki, raua sepistamisel jm.), moodustades raud(II,III)oksiidi:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Katse. Kuumutame põleti leegis vasktraati ja viime siis kiiresti hapnikuga täidetud nõusse. Pärast jahtumist asetame traadi katseklaasi, milles on lahjendatud väävelhape. Kuumutamisel moodustub vase pinnale vask(II)oksiid, mille reageerimisel väävelhappega moodustub sinise värvusega vask(II)sulfaat.

Väärismetallid hõbe, kuld ja plaatina ei oksüdeeru kuumutamisel.

Metallide reageerimine väävliga toimub erineva kiirusega. Leelis- ja leelismuldmetallid, magneesium, tsink ning alumiinium reageerivad väävliga energiliselt juba nõrgal soojendamisel. Teised metallid reageerivad väävliga aeglasemalt ja reaktsioon kulgeb kõrgemal temperatuuril. Ainult kuld ei ühine väävliga.

Kõik metallid reageerivad halogeenidega. Kõige energilisemalt kulgeb reaktsioon fluoriga, seejärel alanevas järjestuses kloori, broomi ja joodiga. Reaktsioon halogeenidega toimub erineva kiirusega. Kõige aktiivsemalt ühinevad leelismetallid, kõige aeglasemalt aga väärismetallid.

Metallid reageerivad veega. Leelis- ja leelismuldmetallid tõrjuvad veest vesiniku välja juba tavalisel temperatuuril, moodustades vastavaid hüdroksiide. Teised metallid reageerivad veega soojendamisel või veeauruga. Näiteks raua ja veeauru vahel toimub reaktsioon kõrgel temperatuuril:

$$3Fe + 4H_2O \underset{\text{aur}}{\rightleftarrows} Fe_3O_4 + 4H_2$$

Metallide reageerimist hapete ja soolade vesilahustega käsitletakse metallide pingerea juures.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milline on kõige aktiivsem a) metall, b) mittemetall?
2. Iseloomustada metallide reageerimist mittemetallidega.
3. Kuidas muutub metallide redutseerimisvõime perioodide ja rühmade ulatuses?

. . .

4. Mitu grammi väävlit ja naatriumi kulub 0,5 mooli naatriumsulfiidi moodustamiseks?
5. 10 g rauapulbrit põletati hapnikus. Mitme protsendi võrra kasvas reaktsiooni saaduse mass?
6. Mitu liitrit vesinikku eraldub 0,5 g-aatomi tsingi reageerimisel soolhappega? Kirjutada reaktsiooni võrrand, kuid arvutada peast.
7. Arvutada, mitu liitrit vesinikku võib saada 6 g raua reageerimisel veeauruga, kui raud sisaldab 12% lisandeid.

. . .

8. 10 g vase kuumutamisel suurenes aine mass 0,2 g võrra. Saadust käsitleti lahjendatud väävelhappega. Mitu grammi 1%-list vask(II)sulfaadi lahust võib seejuures saada?
9. 6,5 g tsinki, mis sisaldas 10% lisandeid, reageeris lahjendatud soolhappega. Tekkinud gaas põletati hapnikus. Mitu liitrit tekkis seejuures veeauru?

6. METALLIDE PINGERIDA.

- *Metallide suhteline aktiivsus*
- *Metallide reageerimine soolade lahustega*
- *Pingerea ülesehitus*
- *Metallide reageerimine hapetega*

Metallide keemiline aktiivsus on väga erinev. Võrreldes erinevate metallide reageerimist vee ja hapetega, näiteks sool- ja väävelhappega, saab reaktsiooni kulgemise intensiivsuse järgi võrrelda metallide keemilist aktiivsust. Leelismetallid reageerivad

vee ja hapetega väga energiliselt, magneesiumi reageerimine hapetega toimub aktiivselt, veega vaid soojendamisel, hõbedasse ja kullasse ei toimi ei vesi ega ka sool- ja väävelhape.

Reageerimisel loovutavad metallid elektrone ja muutuvad positiivselt laetud ioonideks:

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

Iooniliselt:

$$2Na + 2H_2O = 2Na^+ + 2OH^- + H_2 \uparrow$$

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

Iooniliselt:

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

Seega sõltub metallide keemiline aktiivsus sellest, kui kergesti metalli aatomid loovutavad elektrone ja muutuvad ioonideks.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi tsinksulfaadi lahust ja teise niisama palju vask(II)sulfaadi lahust. Esimesse katseklaasi asetame vasetüki, teise katseklaasi tsingitüki. Mõne aja pärast jälgime metallitükke. Vasetükiga muutusi pole toimunud, tsingitükk kattub aga vasekihiga.

$ZnSO_4 + Cu$ – reaktsiooni ei toimu

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

Katsest järeldub, et tsink on vasest aktiivsem. Tsingi aatomid annavad vaskioonidele kaks elektroni, minnes lahusesse ioonidena, vask eraldub metallina.

Katse 2. Võtame viide katseklaasi paar milliliitrit vask(II)-kloriidi lahust, esimesse asetame magneesiumi-, teise — alumiiniumi-, kolmandasse — tsingi-, neljandasse — raua- ja viiendasse — pliitükikese.

$$Mg + CuCl_2 = MgCl_2 + Cu$$

$$2Al + 3CuCl_2 = 2AlCl_3 + 3Cu$$

$$Zn + CuCl_2 = ZnCl_2 + Cu$$

$$Fe + CuCl_2 = FeCl_2 + Cu$$

$$Pb + CuCl_2 = PbCl_2 + Cu$$

Katseliselt võib kindlaks teha, millised metallid tõrjuvad teisi ioonilisest olekust (nende soolade vesilahusest) välja. Nii saab metalle reastada nende aktiivsuse järgi.

K a t s e 3. Võtame kuude katseklaasi 2 ml soolhapet. Asetame igasse neist erineva metalli graanuli või tüki: magneesium, alumiinium, tsink, raud, plii ja vask. Jälgime reaktsiooni kulgemise intensiivsust vesiniku eraldumise järgi. Magneesium, alumiinium, tsink ja raud reageerivad soolhappega.

Katse 2 ja 3 tulemuste alusel võib need metallid järjestada aktiivsuse vähenemise suunas järgmiselt: Mg, Al, Zn, Fe, Pb, Cu.

Rida, millesse metallid on asetatud nende keemilise aktiivsuse järgi, nimetatakse p i n g e r e a k s. Vene teadlane N. Beketov paigutas sellesse ritta ka vesiniku, sest viimane nii nagu metallidki võib esineda positiivselt laetud ioonina. Vesinik jaotab pingerea kaheks osaks: metallid, mis on vesinikust vasakul, ja metallid, mis asetsevad vesinikust paremal. Mida kaugemal vesinikust vasemal metall asub, seda aktiivsem ta on.

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

Metallide pingerida algab aktiivsemate metallidega ja lõpeb vähemaktiivsetega. I g a m e t a l l s e l l e s r e a s t õ r j u b k õ i g i t e m a l e j ä r g n e v a t e m e t a l l i d e i o o n i d l a h u s e s t v ä l j a, k u i d e i s u u d a v ä l j a t õ r j u d a t e m a l e e e l n e v a i d m e t a l l e. Näiteks tsink tõrjub soolade lahustest välja raua, plii, vase, hõbeda ja kulla, kuid ei tõrju välja magneesiumi ja alumiiniumi. Vask tõrjub soolade lahustest välja elavhõbeda, hõbeda ja kulla, kuid ei tõrju välja magneesiumi, tsinki ja rauda. Metallid, mis tõrjuvad veest vesiniku välja (näiteks kaalium, naatrium), ei tõrju vähemaktiivseid metalle välja nende vesilahusest, sest aktiivse metalli reageerimisel soola vesilahuses veega moodustub vastav hüdroksiid. Näiteks metalliline naatrium ei tõrju tsinkkloriidi lahusest tsinki välja, naatriumi reageerimisel veega tekib naatriumhüdroksiid ja viimane reageerib tsinkkloriidiga, moodustades tsinkhüdroksiidi:

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

$$2NaOH + ZnCl_2 = Zn(OH)_2 + 2NaCl$$

M e t a l l i d, m i s a s e t s e v a d p i n g e r e a s v e s i n i k u s t v a s a k u l, t õ r j u v a d t e d a l a h j e n d a t u d h a p e t e s t v ä l j a. Need metallid, mis on aga vesinikust paremal, ei tõrju

hapetest vesinikku välja. Pingerea algul asuvad metallid (kaalium, naatrium) tõrjuvad vesiniku veest välja toatemperatuuril. Aktiivsete metallide puhul moodustuvad seejuures hüdroksiidid. Vähemaktiivsete metallide puhul, kus reaktsioon toimub veeauruga kõrgemal temperatuuril, tekivad oksiidid.

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb	H	Cu Hg Ag Pt Au
tõrjuvad hapetest (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) välja vesinikku (välja arvatud HNO_3 ja konts. H_2SO_4)		ei tõrju hapetest vesinikku välja

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas on koostatud metallide pingerida?
2. Kui asetada tsinkplaat vask(II)sulfaadi lahusesse, kattub plaat vasekihiga. Kuidas muutub seejuures plaadi mass, kas plaat muutub a) kergemaks, b) raskemaks ja mispärast?

. . .

3. 10 g raudplaat asetati 100 g 0,5%-lise vask(II)sulfaadi lahusesse. Arvutada plaadi mass pärast reaktsiooni lõppemist.
4. 5 g sulamit, mis koosneb 40% rauast, 40% tsingist ja 20% vasest, käsitleti soolhappega. Mitu liitrit eraldub seejuures vesinikku?
5. 5 g vaskplaadi käsitlemisel elavhõbe(II)nitraadi lahusega muutus plaat 0,1 g võrra raskemaks. Mitu grammi elavhõbedat sadestus plaadile?

. . .

6. 60 g kaaliumkloriidi lahuse reageerimisel hõbenitraadi lahusega moodustus 0,5 g sademena eralduvat ainet. Arvutada kaaliumkloriidi protsentuaalne sisaldus lahuses.

7. SULAMID.

- *Sulami iseloomustamine*
- *Sulami omaduste erinevus lähtemetallide omadustest*
- *Tähtsamad sulamid*

Paljud metallid segunevad üksteisega sulas olekus ja moodustavad tardumisel ühtlase massi — s u l a m i. Metallide segunemisprotsess sulatamisel meenutab mõnevõrra aine lahustumist

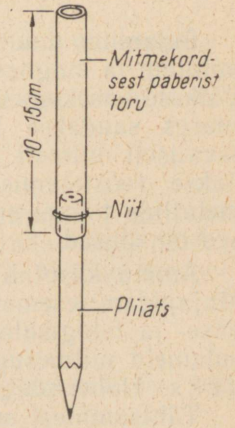
lahustis. Sulamis saab metallide vahekorda muuta teatud piirides, nii nagu saab lahustunud aine ja lahusti vahekorda muuta lahuses. Niisugust sulamit nimetatakse tahkeks lahuseks. Mõned metallid võivad sulas olekus reageerida üksteisega, moodustades keemilisi ühendeid, näiteks magneesiumi ja plii sulamis on kindlaks tehtud ühend Mg_2Pb. Metallidevahelisi ühendeid nimetatakse intermetalseteks ühenditeks. Sulami koostisse võivad kuuluda ka mittemetallid.

Rahvamajanduses kasutatakse nii puhtaid metalle kui ka sulameid. Puhtaid metalle tarvitatakse pooljuhtmaterjalidena ja aatomireaktorite ehitamisel. Tööstuses leiavad rakendamist tavaliselt sulamid.

Sulami omadused on teistsugused kui sulamit moodustavail koostismetallidel. Ainult sulami tihedus on enam-vähem lähedane koostismetallide tihedusele.

Sulami sulamispunkt on tavaliselt madalam kui koostismetallidel. Plii (sulamispunkt 327° C) ja tina (sulamispunkt 232° C) sulami — jootetina — sulamispunkt on 180° C.

Katse. Asetame raudtiiglisse 10 g pliid ja 20 g tina. Kuumutame tiiglit statiivirõngal, kuni metallid sulavad, ja segame neid raudtraadiga. Sulanud metalli valame metall-lehest valmistatud lehtri abil paberist vormi. Viimase valmistamiseks keerame paberi mitmekordselt ümber jämedama pliiatsi. Saadud paberist toru suleme alt pliiatsiga (joonis 100) ning



Joon. 100. Paberist vorm jootesulami valamiseks.

kinnitame ta statiivi. Ülevalt kallame lehtri abil sisse sulanud metalli.

Saadud sulamit nimetatakse jootesulamiks ning seda kasutatakse metallide jootmisel ja tinatamisel.

Eriti madal sulamispunkt on Woodi (loe: vuudi) sulamil, mis koosneb pliist (25%), tinast (12,5%), vismutist (50%) ja kaadmiumist (12,5%). Woodi sulam sulab juba kuumas vees temperatuuril 70° C, seega tunduvalt madalamal temperatuuril kui selle sulami madalaima sulamispunktiga koostismetall tina (sulamispunkt 232° C). Madala sulamispunktiga sulameid kasutatakse signaalaparatuuris ja automaatsetes tulekustusseadmetes.

Malm ja teras on mõlemad rauasulamid, mis erinevad teineteisest peamiselt süsiniku sisalduselt. Puhta raua sulamispunkt on 1540° C. Malmis on enam kui 1,7% süsinikku ja ta sulab umbes 1200° C juures. Seega muudavad rauas sisalduvad lisandid tunduvalt tema omadusi.

Tabel 14.

Raua-süsinikusulami nimetus	Süsinikusisaldus (%-des)	Sulamispunkt (°C)	Omadused
Puhas raud	—	1540	hästi taotav, pehme
Teras	0,1—1,7	1400—1500	tugev, elastne, karastatav
Malm	üle 1,7	1200	kõva, habras, hästi valatav

Sulamites muutuvad ka koostismetallide teised omadused. Alumiinium ja magneesium on näiteks kerged, kuid pehmed metallid. Väikese vasekoguse lisamine muudab aga sulami kõvemaks. Seejuures saadakse kergeid, kuid kõvu sulameid. Raud roostetab tavaliselt kiiresti. Kui rauale lisada aga kroomi või niklit, saadakse roostetamisele vastupidav nn. roostevaba teras. Nende metallide toimel suurenevad terase tugevus ja muud mehhaanilised omadused.

Ammu kasutab inimkond vase- ja tinasulamit p r o n k s i. Majapidamisesemete ja masinaosade valmistamiseks tarvitatakse vase- ja tsingisulamit m e s s i n g i t (valgevaske). Elavhõbedasulameid mitmesuguste metallidega nimetatakse a m a l g a a m i d e k s. Hõbeamalgaami kasutatakse hammaste plombeerimiseks.

Tähtsamatest sulamitest annab ülevaate järgmine tabel.

Nimetus	Koostis	Kasutamisalad
Teras	raud, 0,1—1,7% C	metallosad, seadmed, aparatuur
Malm	raud, 1,7—5% C	masinaalused ja kandeosad
Duralumiinium	Al, vähesel määral Cu, Si, Mg	kerge ja tugev, sulam, lennukiehituses
Pronks	Cu, Sn	masinaosad, aparaadid, kujud
Messing	Cu, Zn	aparaadid, majapidamistarbed
Elektron	Mg, Al, vähesel määral Mn, Zn	ülikerge sulam (tihedus 1,8), lennuki- ja autoehituses
Jootemetall	Sn, Pb	metallosade ühendamiseks, tinatamiseks
Kroomnikkel	Ni, Cr	suure elektrilise takistuse tõttu elektripliitide ja -ahjude kütteelementideks
Melhior ja uushõbe	Cu, Ni, Zn	majapidamisesemed, ehted
Pobediit	W, Co, C, Fe	kõvasulam, kõvadus on lähedane teemandi kõvadusele, kasutatakse metallilõiketerade valmistamiseks

Küsimusi ja ülesandeid.

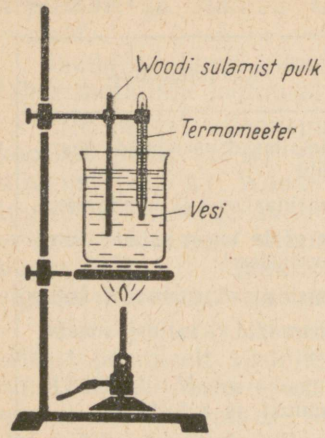
1. Võrrelda sulami ja ta koostismetallide a) sulamistemperatuure, b) kõvadust, c) värvust.
2. Iseloomustada tähtsamaid sulameid ja nende kasutusalasid.

. . .

3. Valmistada Woodi sulamist peenike metallpulk. Kinnitada ta statiivi külge koos termomeetriga, asetada veega täidetud keeduklaasi ja soojendada (joonis 101). Millisel temperatuuril Woodi sulam sulab?

. . .

4. Arvutada plii ja tina aatomite vahekord jootesulamis, kui 10 g plii kohta on sulamis 20 g tina.



Joon. 101. Woodi sulam sulab juba keevas vees.

5. Kaaliumi ja naatriumi sulamis esineb intermetalne ühend Na_2K. Mitu protsenti naatriumi ja kaaliumi sisaldub selles ühendis (sulamis)?
6. Vask(II)sulfaadi lahusesse asetati raudplaat. Mõne aja pärast oli plaadi mass suurenenud 0,1 g võrra. Mitu grammi vaske sadestus plaadile?
7. Vaskplaadi hõbetamisel hõbenitraadi lahusega suurenes plaadi mass 0,2 g võrra. Kui palju hõbedat sadestus plaadile?

. . .

8. Sulam sisaldas 20% magneesiumi, 30% alumiiniumi ja 50% tsinki. Mitu liitrit vesinikku eralduks 2 g sulami reageerimisel lahjendatud soolhappega ja mitu liitrit hapnikku kuluks sama metallikoguse oksüdeerimiseks?

8. METALLIDE KORROSIOON.

- *Korrosiooniprotsesside klassifikatsioon olenevalt keskkonnast ja protsessi iseloomust*
- *Keemilise ja elektrokeemilise korrosiooni erinevus*
- *Tegurid, mis soodustavad korrosiooni*
- *Elektrokeemilise korrosiooniprotsessi mehhanism*

Sõna k o r r o s i o o n tuleneb ladinakeelsest sõnast *corrosio* ja tähendab puruksnärimist, söövitust. Igapäevasest elust tuntud nähtused, nagu raua roostetamine, vask- ja pronksesemete tume-

nemine ning kattumine roheka kihiga, hõbeda mustenemine, on kõik korrosiooninähted.

Korrosiooniks nimetatakse metallide keemilist hävinemist ümbritseva keskkonna toimel.

Metalli pind kattub oksiidi-, sulfiidi- või karbonaadikihiga. Kui see kiht on tihe ja lahustumatu, siis kaitseb ta metalli edasise korrosiooni eest, näiteks alumiiniumi pinnal olev alumiiniumoksiidikiht. Raudesemeid kattev roostekiht on kohev ning habras ja raua pinnaga nõrgalt seotud, nii et see ei kaitse rauda edasi roostetamast.

Olenevalt keskkonnast, milles korrosioon toimub, eristatakse atmosfäärilist, gaasilist, vedelikulist ja pinnaselist korrosiooni. Korrosiooniprotsessi iseloomu järgi eristatakse kahte liiki korrosiooni: *keemilist* ja *elektrokeemilist*.

Metallide korrosioon on redoksprotsess, kus metallide aatomid oksüdeeruvad ning muutuvad positiivselt laetud ioonideks:

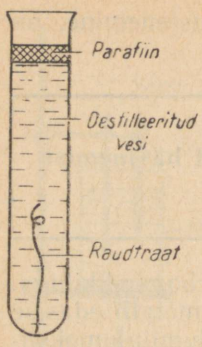
$$Cu - 2e = Cu^{2+}$$

$$Fe - 3e = Fe^{3+}$$

Keemilise korrosiooni puhul reageerib metall elektrit mittejuhtiva keskkonnaga. Keskkonnaks võib olla kuiv gaas, näiteks hapnik, halogeenid, divesiniksulfiid, vääveldioksiid jt. Keemiline korrosioon esineb gaasiturbiinides, reaktiivmootori düüsides, ahju armatuuris jm. Metallilise naatriumi kiire oksüdatsioon õhus kuulub samuti keemilise korrosiooni hulka. Keemiline korrosioon toimub ka vedelikes — mitteelektrolüütides, näiteks bensiini- või naftahoidlates.

Raua korrosioon. Üheks levinumaks korrosiooniprotsessiks on raua roostetamine, mille puhul raudesemed kattuvad roostekihiga. Rooste ligikaudset koostist väljendab valem $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Raua roostetamist soodustavad mitmed tegurid.

Kui asetada destilleeritud vette, millest on keetmisega kõrvaldatud lahustunud hapnik, raudtraat ja sulgeda katseklaas õhukindlalt (lisades kuuma vette tükikese steariini või parafiini, mis sulab kuumas vees ning tardunult takistab õhuhapniku juurdepääsu) (joonis 102), siis sellistes tingimustes raudtraat ei korrodeeru. *Raua korrosiooniks on vaja õhuhapnikku.*



Joon. 102. Kui vees ei ole lahustunud hapnikku, siis raud ei korrodeeru.

Ka kuivas õhus (näiteks eksikaatoris) raud ei roosteta. Raua korrosioon toimub siis, kui raud on üheaegselt kokkupuutes õhuhapniku ja veeauruga.

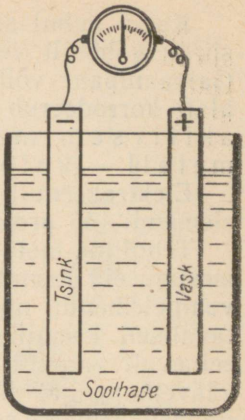
Kõige levinumaks korrosiooniliigiks on elektrokeemiline korrosioon.

Elektrokeemiline korrosioon toimub elektrolüütide lahuste kokkupuutel metallidega.

Elektrolüütide lahustega ei puutu metall kokku ainult siis, kui ta on asetatud soola, happe või aluse lahusesse, vaid isegi siis, kui metall seisab õhus. Kõikide metallide pinnale tekib õhus veekelme. Selle kelme paksus on ühest kuni sadade vee molekulideni. Teades vee molekuli läbimõõtu, võib arvutada, et niisugune kelme on niivõrd õhuke, et seda ei saa avastada isegi mikroskoobiga. Kuid selles üliõhukeses veekelmes lahustuvad õhus sisalduvad gaasid: süsinikdioksiid, vääveldioksiid ja lämmastikoksiidid. Oksiidide reageerimisel veega moodustuvad happed. Linnade ja tööstuskeskuste õhus on väävli- ja lämmastikuühendite sisaldus küllaltki suur. Näiteks arvestatakse, et Moskvas tekib kütuste põletamise tagajärjel õhku nii palju väävliühendeid, et neist võiks päevas moodustuda 300 t väävlis- ja väävelhapet. Ka sildade teraskonstruktsioonid ning laevakered on kokkupuutes elektrolüüte sisaldava lahusega — jõe- ja mereveega.

Elektrokeemilise korrosiooniprotsessi olemust selgitab järgmine katse.

Katse. Asetame lahjendatud soolhappesse vask- ja tsinkplaadi, mis on juhtmete kaudu ühendatud galvanomeetriga (joonis 103). Galvanomeeter näitab voolu. Katsest järeldub, et elektrolüüdi lahusesse asetatud erinevate metallide ühendamisel elektrijuhtmega tekib elektrivool. Tsink- ja vaskplaat moodustavad elektrolüüdi lahuses elektrivooluallika — galvaanielemendi.



Joon. 103. Galvaanielement.

Tõstame vaskplaadi lahusest välja, galvanomeeter voolu enam ei näita, ja ka tsingi reageerimine soolhappega nõrgeneb.

Seletame antud katset, lähtudes metallide pingereast ja elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriast.

Vesinikkloriidhape dissotsieerub lahuses ioonideks:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

Tsingi ja vase asendist metallide pingereas järeldub, et tsink kui aktiivsem metall reageerib happega, muutudes positiivselt laetud ioonideks. Tsinkplaat omandab aga elektronide liia tõttu negatiivse laengu (anoodne protsess):

$$Zn - 2e = Zn^{2+}$$

Tsingi poolt loovutatud elektronid siirduvad juhtme kaudu vaskplaadile ning sealt vesinikioonidele (katoodne protsess):

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

Vesinikioonid liidavad elektrone ja muutuvad neutraalseteks aatomiteks; aatomid ühinevad paarikaupa ja moodustavad vesiniku molekuli:

$$2H = H_2$$

Vesiniku molekulid eralduvad gaasina vaskplaadilt.

Tsink-vask galvaanielemendi töö aluseks on järgmine redoksreaktsioon:

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

Katse puhul selgus, et tsingi poolt loovutatud elektronid ei siirdu vahetult vesinikioonidele, vaid lähevad vaskplaadi kaudu. Galvaanipaar võib moodustuda ka teiste metallide vahel, kuid alati korrodeerub keemiliselt aktiivsem metall. Keemiliselt aktiivsem metall on anoodiks, vähem aktiivne metall — katoodiks.

Elektrokeemiline korrosioon sarnaneb oma olemuselt galvaanielemendi töö protsessiga.

Tehniline metall ei ole struktuurilt ühtlane, vaid sisaldab mitmesuguseid lisandeid. Lisand koos põhimetalliga moodustab galvaanielemendi, mille toimel põhimetall korrodeerub, kuna see on tavaliselt keemiliselt aktiivsem kui lisand. Võrreldes tsingi ja eelnevalt vasksulfaadi lahusesse asetatud tsingitüki reageerimist väävelhappega, järeldub, et viimasel juhul kulgeb reaktsioon intensiivsemalt, sest tsingitüki pinnale on osaliselt sadestunud vaske, mis moodustab seal Zn-Cu galvaanielemendi. Järelikult, mida vähem lisandeid metall sisaldab, seda vastupidavam on ta korrosioonile.

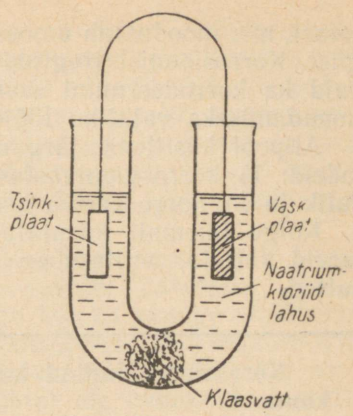
Elektrokeemiline korrosioon on tingitud metalli ebaühtlasest struktuurist ning lisanditest, mis koos põhimetalliga moodustavad galvaanipaari. Elektrolüüdiks on kas vedelik (merevesi, lahused) või happekelme, mis on tekkinud õhus olevate gaaside (SO_2, CO_2, NO_2) lahustumisel ja reageerimisel metalli pinda katvas veekelmes.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda raua korrodeerumist vase korrosiooniga. Mis on siin ühist ja mille poolest nad erinevad?
2. Võrrelda keemilist ja elektrokeemilist korrosiooni.
3. Mispärast puhtad metallid on korrosiooni suhtes vastupidavamad?

. . .

4. Paneme ühte katseklaasi 1—2 tsingitükikest ja lisame 1—2 ml 10%-list väävelhapet. Teise katseklaasi võtame samuti 1—2 tsingitükikest, kuid kastame need eelnevalt mõneks sekundiks vasksulfaadi lahusesse, ja lisame siis 1—2 ml 10%-list väävelhapet. Võrrelda reaktsioonide kiirust ja anda seletus.



Joon. 104. Elektrokeemiline korrosioon.

5. Valame U-torusse naatriumkloriidi lahust ja lisame mõne tilga fenoolftaleiini lahust. Üheks elektroodiks võtame eelnevalt puhastatud vaskplaadi, teiseks — tsinkplaadi. Ühendame elektroodid traadiga (joonis 104). Mida täheldame mõne aja möödumisel? Anda katsele seletus lähtudes naatriumkloriidi ja vee dissotsiatsiooni võrranditest.

. . .

6. Kivisüsi sisaldab 2% väävlit. Mitu kilogrammi väävelhapet saaks toota ühe tonni kivisöe põletamisel tekkinud heitgaasidest?
7. Raud korrodeerus täielikult. Mitu korda on rooste mass raskem lähteainest, kui rooste valem on $Fe_2O_3 \cdot H_2O$?
8. Lähtudes Woodi sulami koostisest (vt. lk. 220), arvutada plii, tina, vismuti ja kaadmiumi aatomite vahekord sulamis.

9. METALLIDE KAITSMINE KORROSIOONI EEST.

- *Korrosioonivastase võitluse rahvamajanduslik tähtsus*
- *Metalsed ja mittemetalsed korrosioonivastased katted*
- *Korrosioonikindlad sulamid*
- *Korrosiooni inhibiitorid*

Korrosioon tekitab rahvamajandusele suurt kahju. Varem hävis korrosiooni läbi aastas peaaegu veerand malmi ja terase aastatoodangust. Viimasel ajal juurutatakse aga üha enam uusi korrosioonivastaseid vahendeid ning seepärast ka metallide kaod korrosiooni tõttu vähenevad. On arvutatud, et 1963. a. hävis Nõukogude Liidus korrosiooni tõttu umbes 8 miljonit tonni malmi ja

terast, mis moodustab umbes 10% mustade metallide aastatoodangust. Korrosioonist tingitud kahju ei seisne ainult materjalikaos, vaid ka korrodeerunud seadmete (sillatugede, veetorustiku jm.) uuendamiseks vajaliku tööjõu kulus.

Allpool käsitleme järgmisi korrosiooni vastu võitlemise meetodeid: 1) korrosioonivastased katted, 2) metalli otstarbekohane valik ja 3) korrodeeriva keskkonna mõjustamine.

Kõige laiemalt kasutatakse rahvamajanduses korrosioonivastaseid katteid, milleks on tavaliselt metalsed ja mittemetalsed katted.

Korrosioonikindlad katted isoleerivad metalli väliskeskkonnast.

Metalsete katete saamiseks kantakse metalli pinnale mõne teise korrosioonikindlama metalli õhuke kelme. Selleks kasutatakse tavaliselt värvilisi metalle (tina, plii, tsink, nikkel, kroom). Metalli pinna kaitsmiseks tarvitatakse tinatamist, kroomimist või nikeldamist kas elektrolüütiliselt või siis sulanud kattemetalli pihustamisel.

Metalsete katete hulka loetakse ka kaitsekihte, mis on tekitatud kaitstava metalli pinnale viimase keemilisel mõjutamisel (näiteks oksüdeerimisel).

Katse. Puhastame raudnaela liivapaberiga ja asetame selle katseklaasi, milles on 3—4 cm³ naatriumnitraati. Kuumutame katseklaasi kuni naatriumnitraadi sulamiseni ja laseme reaktsioonil aeglaselt kulgeda (soojendades samal ajal katseklaasi). Mõne aja pärast võtame raudnaela sulanud massist välja, laseme jahtuda, peseme veega ja hõõrume õlise lapiga üle.

Raudnaela pinnale moodustub tumeda värvusega raud(II, III)-oksiidikiht (Fe_3O_4), mis erinevalt roostekihist ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) on korrosioonikindel.

Mittemetalsete kaitsekatete saamiseks kaetakse metalli välispind laki, värvi, emaili, kummi või mõne muu polümeerse materjali õhukese kihiga. Nii saavutatakse tugev ja elastne kaitsekelme. Sageli kaetakse pind ka tehnilise vaseliini või õlikihiga, mis takistab väliskeskkonnaga kokkupuutumist.

Metalli otstarbekohase valikuga tehakse tooted kas roostevabast terasest või värviliste metallide korrosioonikindlatest sulamitest. Näiteks kroomi, mangaani või nikli lisandid suurendavad terase korrosioonikindlust.

Korrodeeriva keskkonna toime mõjutamiseks kasutatakse inhibiitoreid. Need on ained, mis lisatuna väikeses koguses korrodeerivasse keskkonda vähendavad või pidurdavad korrosiooniprotsessi. Kui võrrelda metalli reageerimist happega ja inhibeeritud happega, s. t. happega, millesse on lisatud inhibiitoriks želatiini, kaseiini, tärklist, urotropiini või formaliini, siis näeme, et vesiniku eraldumise kiirus inhibeeritud happes on palju aeglasem.

Inhibeeritud happeid kasutatakse tööstuses laialdaselt. Rauapinna puhastamiseks roostest ei ole kasulik kasutada tavalist hapet, sest hape reageerib nii roostega kui ka rauaga. Inhibeeritud hape reageerib aga ainult korrosiooniproduktiga ega söövita puhast metalli pinda. Katlakivi kõrvaldamiseks kasutatakse soolhapet. Et hape ei söövitaks katlakivikihi alt vabanevat metallipinda, peab ta sisaldama inhibiitorit. Inhibeeritud soolhapet saab transportida terastsisternides, nii saab vältida kergesti puruneva klaastaara kasutamist. Nõukogude teadlaste poolt on välja töötatud efektiivsed inhibiitorid «КС», «ЧМ» ja «ПБ-5». Juba keskaja meistrid kasutasid katseliselt leitud inhibiitoreid. Nad teadsid, et kui happesse lisada mõnede taimede lehti, õisi, pärmi või jahu, siis hävineb metalli roostekihi alt vähem.

Metallist laiatarbekaupu (nõelu, žiletiteri) kaitstakse korrosiooni eest nn. inhibeeritud paberiga. Paberi immutamisel inhibiitori lahusega saadakse pärast kuivamist suurepärane pakkimisvahend, millesse pakitud esemed ei korrodeeru.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda metalseid ja mittemetalseid kaitsekatteid.
2. Millised tegurid soodustavad korrosiooni ja kuidas väldi-takse nende mõju?
3. Mispärast korrodeerub raudplekist tinatatud nõu, kui tinakihi pealispind on vigastatud?

. . .

4. Võtame kolme katseklaasi lahjendatud soolhapet ja asetame igasse raudnaela. Jälgime reaktsiooni kulgemist. Siis lisame esimesse katseklaasi 1 ml formaliini (metanaali 40%-list vesilahust), teise umbes 0,5 g urotropiini ja võrdleme vesiniku eraldumise intensiivsust. Teha järeldus.
5. Võtame kolme katseklaasi lahjendatud väävelhapet ning asetame igasse raudnaela. Soojendame katseklaase, kuni

reaktsioon hakkab kulgema energiliselt. Siis lisame esimesse katseklaasi 1 ml tärklise või želatiini lahust, teise 2—3 tilka kaaliumjodiidi lahust ja võrdleme vesiniku eraldumise intensiivsust. Kumb on neist efektiivsem inhibiitor?

. . .

6. Raudplekiriba asetamisel nikeldamisvedelikku (nikkel(II)-kloriidi lahus) kattus raud mõne aja möödumisel niklikihiga. Kas raudpleki mass praktiliselt muutus? Põhjendada vastust.
7. Mitu grammi sisaldas lahus vasksulfaati, kui tsingile sadestus 0,2 g vaske?

. . .

8. 200 g vask(II)sulfaadi lahusesse asetati raudplekiriba. Ribale sadestus 0,1 g vaske. Leida, a) mitme protsendiline oli vask(II)sulfaadi lahus (kui vask sadestus raudplekile täielikult), b) mitme protsendiline on tekkinud raud(II)sulfaadi lahus.

10. METALLIDE LEVIK LOODUSES.

- *Metallide leidumine ehedalt ja ühenditena*
- *Metallide ebaühtlane levik*
- *Polümetallilised ja kompleksmaagid*

Metalle leidub looduses nii ehedalt kui ka keemiliste ühenditena. Kulda ja plaatinat leidub looduses ainult ehedalt. Harvemini leidub ehedana hõbedat, vaske, elavhõbedat, tina ja mõningaid teisi metalle. Enamik metalle esineb looduses ühenditena.

Metallide levik looduses on ebaühtlane. Kõige levinumaks metalliks on alumiinium. Talle järgnevad (kahanevas reas): raud, kaltsium, naatrium, kaalium ja magneesium. Need kuus elementi moodustavad ligi 23% maakera massist (litosfääri, atmosfääri ja hüdrosfääri massist), ülejäänud metallilisi elemente on aga alla 0,7%. Vaadeldes elementide levikut aatomi ehituse seisukohalt, näeme, et looduses on enam levinud kerged elemendid, aatommassiga kuni 65.

Metallide ühenditest on kõige rohkem levinud sulfiidid, oksiidid, kloriidid ja karbonaadid.

Metallide looduslikke ühendeid, millest töötuses toodetakse metalle, nimetatakse maakideks.

Laialt kasutatavateks maakideks on näiteks punane rauamaak, mille peamiseks koostisosaks on Fe_2O_3, alumiiniumimaak boksiit $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Kui maak sisaldab kahte või enam metalli, siis nimetatakse teda polümetalliliseks maagiks, näiteks plii-hõbedamaak. Maaki, millest saab toota nii metalli kui ka mittemetalle, nimetatakse kompleksmaagiks. Kertši rauamaagist saab toota raua ja vanaadiumi kõrval ka fosforit.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks metallide pingerea algul asetsevaid metalle ei leidu looduses ehedalt?
2. Millised on looduses levinumad a) metallid, b) mittemetallid?

. . .

3. On antud vask(II)hüdroksiidkarbonaat. Saada sellest a) kuumutamisel vask(II)oksiidi, b) viimase taandamisel sõega saada metalset vaske.

. . .

4. Kumb rauamaak on rauarikkam: a) Fe_2O_3, b) Fe_3O_4 (kui lisandeid mitte arvestada)?
5. Arvutada elementide protsentuaalne sisaldus kaltsiumfosfaadis $[Ca_3(PO_4)_2]$.
6. On antud üks g-aatom tsinki ja üks g-aatom alumiiniumi. Kumma metalli oksüdeerimiseks kulub rohkem hapnikku ja mitu korda?
7. 50 g vees lahustati 3 g vask(II)sulfaat-5-vett ja 4 g raud(II)sulfaat-7-vett. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne koostis.
8. Ühe g-aatomi magneesiumi reageerimisel kuuma veega tekkinud sade filtriti ja kuumutati portselankausis. Missugust ainet ja kui palju jäi portselankaussi?
9. 5 g tsinki, mis sisaldas 10% lisandeid, reageeris soolhappega. Mitu liitrit vesinikku eraldus seejuures?

. . .

10. 4 g vaske, mis sisaldas 10% lisandeid, reageeris kontsentreeritud lämmastikhappega. Mitu liitrit lämmastikdioksiidi moodustus?

§ 2. LEELISMETALLID.

1. LEELISMETALLIDE ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS.

● *Leelismetallide omaduste muutumine rühmas*
● *Leelismetallide keemiline aktiivsus ja asend pingereas*

Leelismetallideks on elemendid liitium (Li), naatrium (Na), kaalium (K), rubiidium (Rb), tseesium (Cs) ja frantsium (Fr). Nad asuvad perioodilisuse süsteemi esimese rühma pea-alarühmas. Nimetus leelismetallid anti neile seepärast, et nende metallide hüdroksiidid on leelised. Leelismetallide aatomite väliskihis on üks elektron, mille äraandmisel nad moodustavad positiivselt laetud ioone. Elektrone nad ei liida ega moodusta negatiivselt laetud ioone. Leelismetallide tähtsamad füüsikalised omadused on avaldatud järgmises tabelis.

Tabel 16.

Omadus	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Aatommass	6,9	23	39	85,5	133	223
Aatomi raadius (Å)	1,34	1,86	1,96	2,11	2,25	3,7
Iooni raadius (Å)	0,6	0,95	1,33	1,48	1,69	1,78
Järjenumber	3	11	19	37	55	87
Elektronide arv väliskihil	1	1	1	1	1	1
Elektronide arv elektronikihtidel (K, L, ...)	2; 1	2; 8; 1	2; 8; 8; 1	2; 8; 18; 8; 1	2; 8; 18; 18; 8; 1	2; 8; 18; 32; 18; 8; 1
Tihedus	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	2,1—2,4
Sulamispunkt °C	180	98	63,5	39	28,5	15—23
Keemispunkt °C	1340	880	760	700	685	615—620
Leiduvus maakoores, massi %-des	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,60	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	

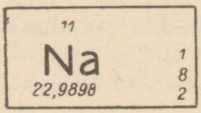
Tabelist näeme, et mitmed füüsikalised konstandid frantsiumi kohta on antud teatud piirides (sulamistemperatuur 15° kuni 23° C), see on tingitud sellest, et frantsiumi pole senini saadud kaalutavas hulgas. Fr on radioaktiivne element,

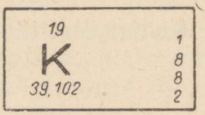
kõige pikema elueaga isotoobi poolestusaeg on 21 minutit. Arvatakse, et maakoores on vaid $\frac{1}{40}$ grammi frantsiumi.

Võrreldes ühe ja sama elemendi aatomi ja iooni raadiust järeldub, et viimane elektronikiht asub eelviimasest elektronikihist küllalt kaugel, seepärast on külgetõmbejõud aatomituuma ja valentselektroni vahel võrdlemisi väike ja aatom võib elektroni kergesti loovutada. Suure keemilise aktiivsuse tõttu ei leidu leelismetalle looduses ehedalt, vaid ainult ühenditena. Leelismetallid oksüdeeruvad kergesti, olles samaaegselt tugevateks redutseerijateks.

Liikudes perioodilisuse süsteemi leelismetallide alarühmas liitiumilt frantsiumi suunas, suureneb aatomi raadius ja kasvab elektronikihtide arv aatomis (vt. tabel), järelikult nõrgeneb side aatomituuma ja valentselektroni vahel. Leelismetallide keemiline aktiivsus kasvab alarühmas liitiumilt frantsiumi suunas. Praktiliselt kättesaadavaks ning kõige aktiivsemaks leelismetalliks on t s e e s i u m. Tseesium süttib õhus iseenesest ja veega reageerib plahvatusega. Suurest keemilisest aktiivsusest tingituna on leelismetallid paigutatud metallide pingerea algusesse. Nad on kõik niivõrd aktiivsed, et reageerivad tavalisel temperatuuril energiliselt veega, moodustades vastava hüdroksiidi; seejuures eraldub vesinik.

2. NAATRIUMI JA KAALIUMI FÜÜSIKALISED OMADUSED.





- *Leelismetallide kõvaduse seos kristallivõre ehitusega*
- *Na ja K tihedus, elektri- ja soojusjuhtivus*
- *Radioaktiivne kaaliumi isotoop*

Naatrium ja kaalium on hõbevalged metallid. Nad on kergesti sulavad (vt. tabel lk. 232) ja veest kergemad. Naatrium ja kaalium on väga pehmed metallid, seepärast võib neid hõlpsasti noaga lõigata. Leelismetallide pehmust saab seletada nende kris-

tallivõre ehitusega. Naatriumi metallivõres on naatriumioonide vaheline kaugus 3,71 Å. Arvestades, et naatriumiooni raadius on 0,95 Å, jääb ioonide vahele 1,81 Å suurune «tühimik», mistõttu metalne naatrium on kokkusurutav. Küllaltki suur «tühimik» on ka teiste leelismetallide metallivõredes. Ülejäänud metallide kristallivõredes on ioonid üksteisele palju lähemal ja metallid on seepärast vähem kokkusurutavad. Näiteks esimese rühma vase alarühma metallide puhul on see «tühimik» järgmine: vase kristallivõres — 0,63 Å, hõbedal — 0,36 Å, kullal — 0,14 Å.

Naatrium ja kaalium on head elektri- ja soojusjuhid. Seepärast kasutatakse naatriumi allveelaevade ja aatomielektrijaamade reaktorites soojuskandjana.

Looduslikes ühendites leidub ainult ühte naatriumi isotoopi massiarvuga 23, kaaliumi isotoope on kolm: K-39, K-40 ja K-41. Neist isotoop K-40 on radioaktiivne (ta kiirgab beetakiirgust). Kuna looduslikes kaaliumiühendites on umbes 0,12% K-40, siis on kõik kaaliumiühendid nõrgalt radioaktiivsed.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Põhjendada leelismetallide aktiivsuse muutumist rühma ulatuses. Milline on kõige aktiivsem leelismetall?
2. Võrrelda leelismetallide aatomi- ja iooniraadiusi rühma ulatuses. Võrrelda viimase ja eelviimase elektronikihi vahelist kaugust.
3. Kuidas muutuvad leelismetallide tihedus ja sulamistemperatuur rühma ulatuses?
4. Võrrelda naatriumi ja kaaliumi füüsikalisi omadusi teiste leelismetallidega.
5. Millega on seletatav leelismetallide suhteline pehmus?

. . .

6. Ühes katseklaasis on kaaliumkarbonaadi, teises kaaliumsulfaadi lahus. Kuidas kindlaks määrata, kummas katseklaasis mingi lahus on, kui määramiseks on kasutada ainult baariumkloriidi ja vesinikkloriidi lahus? Määrata kahel eri viisil.
7. Ühes katseklaasis on kaaliumkloriidi, teises — kaaliumsulfaadi ja kolmandas katseklaasis kaaliumkarbonaadi lahus. Kuidas kindlaks määrata, millises katseklaasis mingi aine on, kui määramiseks võib kasutada ainult punast lakmuspaberit ja baariumkloriidi lahust? Kirjutada

vastavad reaktsiooni ja hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.

8. Mitu aatomit on ühes milligrammis a) naatriumis, b) kaaliumis?
9. 0,6 kg sulatatud tehnilise naatriumkloriidi elektrolüüsil saadi 230 g metalset naatriumi. Leida naatriumkloriidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

* * *

10. Looduslikud kaaliumiühendid sisaldavad kolme kaaliumi isotoopi: K-39, K-40 ja K-41 massivahekorras vastavalt 93,2%, 0,12% ja 6,73%. Radioaktiivne neist on K-40. Arvutada, mitu grammi radioaktiivset kaaliumkloriidi leidub 100 g kaaliumkloriidis.
11. Füsioloogilises lahuses on 100 g vee kohta 0,85 g naatriumkloriidi. Mitu g-aatomit naatriumi tuleb selles lahuses ühe mooli vee kohta?
12. Mitu grammi tehnilist naatriumhüdroksiidi, mis sisaldab 95% NaOH, kulub 30 g 20%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?

3. NAATRIUMI JA KAALIUMI KEEMILISED OMADUSED.

- *Na ja K reageerimine mittemetallidega*
- *Peroksiidide teke ja kasutamine*
- *Na ja K reageerimine vee ja hapetega*

Naatrium ja kaalium on väga reaktsioonivõimelised ained. Õhus oksüdeeruvad nad väga kiiresti. Metalli värskelt lõigatud pind tuhmub silmanähtavalt, kattudes valge kirmega. Viimane koosneb vastava elemendi oksiidi, hüdroksiidi ja karbonaadi segust. Metalle säilitatakse tavaliselt petrooleumis.

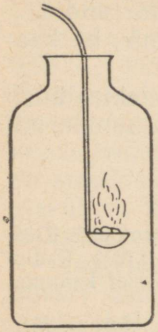
Reageerimisel hapnikuga moodustavad naatrium ja kaalium vastavalt peroksiidi ja hüperoksiidi.

Katse 1. Võtame raudlusikasse tükikese naatriumi, kuumutame teda põleti leegis, kuni ta süttib, ja asetame siis purki, milles on hapnik või õhk (joonis 105):

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Naatriumperoksiidi struktuurivalemist Na—O—O—Na selgub, et naatrium on selles ühevalentne. Perioodilisuse süsteemi esimese rühma tüüpvalemist R_2O järeldub, et naatrium peab moodustama oksiidi Na_2O. Naatriumi otsesel ühinemisel hapnikuga tekib aga Na_2O_2 ja vaid lisandina veidi Na_2O. Kaaliumi põlemisel tekib hüperoksiid:

$$K + O_2 = KO_2$$



Joon. 105. Naatriumi põletamine.

Naatriumoksiidi saamiseks kuumutatakse naatriumperoksiidi metalse naatriumiga:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

(Sama reaktsioon kulgeb osaliselt ka naatriumi põlemisel.)

Naatriumperoksiidi reageerimisel vee või hapetega moodustub vesinikperoksiid:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH,$$

mille tekke tõttu kasutatakse naatriumperoksiidi villa, sulgede, juuste, siidi ja teiste ainete pleegitajana.

! Naatriumperoksiidi kokkupuutel söe, õlgede, saepuru jt. ainetega võib toimuda tugev plahvatus, kusjuures need ained süttivad. Seepärast peab naatriumperoksiidi käsitsemisega olema ettevaatlik. Peroksiidide reageerimisel süsinikdioksiidiga vabaneb hapnik, mistõttu neid kasutatakse süsinikdioksiidi sidumiseks suletud ruumides (joonis 106), näiteks allveelaevades.

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

Naatrium ja kaalium reageerivad väävliga, moodustades sulfiide.



Joon. 106. Õhu regenereerimisseade.

Katse 2. Võtame uhmrisse umbes pool grammi väävlipulbrit, lisame tikupeasuuruse naatriumitüki ja hõõrume ettevaatlikult uhmrinuiaga (panna ette kaitseprillid!). Hõõrumisel vabaneva soojuse arvel toimub energiline ühinemisreaktsioon ja moodustub naatriumsulfiid:

$$2Na + S = Na_2S$$

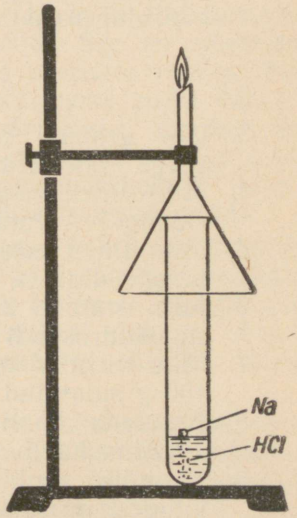
Reaktsioon vee ja hapetega kulgeb väga energiliselt.

Katse 3. Paneme veega täidetud keedukläasi filterpaberitükikese, millel on tikupeasuurune eelnevalt puhastatud naatriumitükk. Kuna naatrium on veest kergem, ujub ta veepinnal. Vesiniku eraldumise tõttu liigub naatriumitükike reaktiivjõul mööda veepinda. Fenoolftaleiini lahusega määrame kindlaks tekkinud lahuse reaktsiooni:

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

Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka kaaliumiga, kuid kaaliumi suurema aktiivsuse ja reageerimise tõttu õhuhapnikuga vesinik süttib.

! Naatrium ja kaalium reageerivad aktiivselt hapetega. Kaaliumiga toimub reaktsioon tugeva plahvatusega. Naat-



Joon. 107. Naatriumi reageerimine soolhappega.

rium reageerib soolhappega vähem energiliselt, kuid väävelhappes ta plahvatab.

Katse 4. Võtame katseklaasi 2—3 ml kontsentreeritud soolhapet ja asetame sellesse tikupeasuuruse naatriumitüki (joonis 107). Süütame eralduva vesiniku.

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

Naatriumkloriidi vähese lahustuvuse tõttu soolhappes sadenevad katseklaasi põhja naatriumkloriidi kristallid.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada naatriumi ja kaaliumi reageerimist a) hapniku, b) väävli, c) vee ja d) hapetega. Kuidas võiksid need reaktsioonid kulgeda liitiumi ja frantsiumi puhul? Motiveerida vastust.

. . .

2. On antud naatriumsulfaadi, naatriumkarbonaadi ja naatriumkloriidi lahused. Määrata need kindlaks, kui kasutada on lakmuse (punane) ja hõbenitraadi lahus. Kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni ja tõestusreaktsioonide võrrandid.

. . .

3. Ühe grammi mingi ühevalentse metalli reageerimisel veega eraldub 487 ml vesinikku. Mis metall see on?
4. Mitu liitrit hapnikku reageerib ühe grammaatomi naatriumiga? Arvutada peast.
5. Mitu liitrit süsinikdioksiidi võib siduda 10 g naatriumperoksiidiga ja kui palju hapnikku seejuures eraldub?
6. Mitu grammi 2%-list soolhapet kulub 10 g 2%-lise naatriumhüdroksiidi neutraliseerimiseks?
7. Mitu liitrit kloori ja mitu grammi metalset kaaliumi tekib 100 g sulatatud kaaliumkloriidi elektrolüüsil?
8. Arvutada kaaliumi, hapniku ja süsiniku protsentuaalne sisaldus kaaliumkarbonaadis.
9. Puutuhk sisaldab umbes 25% kaaliumkarbonaati. Mitu kilogrammi tuhka asendab element kaaliumi sisalduse suhtes 100 kg kaaliumkloriidi?

- *Tähtsamad naatriumiühendid looduses*
- *NaCl levikust looduses*
- *Looduslikud kaaliumiühendid*
- *Na- ja K-ühendite ringkäik looduses*

Ühenditena on naatrium ja kaalium looduses väga levinud. Nad kuuluvad paljude mineraalide ja kivimite koostisse. Naatriumi- ja kaaliumiühendeid leidub pinnases ja looduslikes vetes. Looduses enam levinud naatriumisooladeks on naatriumkloriid, naatriumsulfaat ja naatriumkarbonaat.

Naatriumkloriid moodustab kohati suuri kivisoolalademeid, mille paksus ulatub sadadesse meetritesse (Iletskis 1,5 km). Merevees on naatriumkloriidi keskmiselt 2,5%, Balti meres on 0,6—1,7%, Vahemeres 3%, Surnumeres aga kuni 20%. Mõnede soolajärvede (Elton, Baskuntšak) vesi on naatriumkloriidi suhtes küllastunud. Soolajärvede vee tugeval aurustumisel kuuma suve jooksul sadestub keedusool paksu kihina.

Naatriumkarbonaati sisaldub mitmete Siberi järvede vees, naatriumsulfaati leidub aga Kaspia mere Kara-Bogazi lahes.

Tähtsamateks looduslikeks kaaliumiühenditeks on sülviin (KCl), sülviniit (NaCl+HCl) ja karnalliit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Kaaliumkloriidi nii nagu naatriumkloriidigi leidub looduslikes vetes, kuid palju vähem. Merevees on kaaliumkloriidi umbes 40 korda vähem kui naatriumkloriidi. See on seletatav asjaoluga, et kaaliumioonid adsorbeeruvad pinnases rohkem kui naatriumioonid ning seepärast kandub neid merre palju vähem. Maapinnast kogunevad kaaliumiühendid taimedesse. Kaalium on taimedele vajalik toiteelement. Järelikult on naatriumi- ja kaaliumiühendite tee looduses erinev. Naatriumiühendid kontsentreeruvad meredesse, kaaliumiühendid aga hajuvad mulda.

Varem oli ainsaks kaaliumisoolade tootjaks Saksamaa. 1925. a. avastati Nõukogude Liidus Solikamski linna lähedal maailma suurimad kaaliumisoolade lademed. Nende lademete avastamine ja uurimine on seotud akadeemik *N. Kurnakovi* nimega. Suuri kaaliumisoolade lademeid leidub veel Orenburgi oblastis, Iletskis, Kasahhi ja Valgevene NSV-s.

Kaaliumi- ja naatriumiühendeid leidub ka inimese ja loomade organismis (koemahlades, veres, kudedes). Täiskasvanu organismis on element kaaliumi rohkem kui naatriumi, loote organismis aga vastupidi. Lootes on kaaliumi ja naatriumi vahekord peaaegu sama mis merevees.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millises ringkäigus on kaaliumi- ja naatriumiühendid looduses?
2. Iseloomustada tähtsamaid looduslikke naatriumi- ja kaaliumiühendeid ja nimetada nende leiualasid.

. . .

3. Naatriumi reageerimisel veega eraldus 5,6 l vesinikku. Mitu a) grammi, b) grammaatomit naatriumi reageeris?
4. 4,6 g naatriumi reageeris 100 ml veega. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon (arvestades, et osa vett lagunes).
5. Mitu mooli kaaliumhüdroksiidi kulub 0,1 mooli väävelhappe neutraliseerimiseks? Mitu grammi see on?
6. 10 g 0,5%-list naatriumhüdroksiidi lahust küllastati süsinikdioksiidiga. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.
7. 200 g sooda lahuse reageerimisel soolhappega eraldus 2 l süsinikdioksiidi. Arvutada naatriumkarbonaadi sisaldus selles lahuses.
8. Mitu grammi naatriumsulfaat-10-vett kulub 200 g 5%-lise lahuse valmistamiseks?

. . .

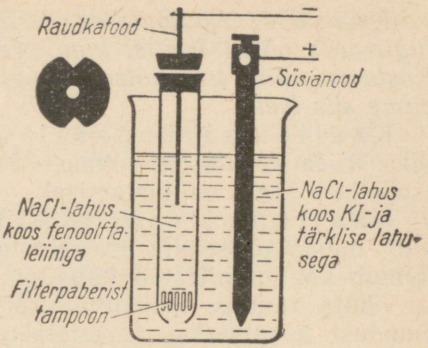
9. 3 g kaaliumi ja naatriumi sulamit, milles on 30% kaaliumi ja 70% naatriumi, reageerib veega. Mitu liitrit eraldub seejuures vesinikku?

5. TÄHTSAMAD NAATRIUMI- JA KAALIUMIÜHENDID.

- *Hüdroksiidide saamine ja kasutamine*
- *Tähtsamate naatriumiühendite kasutusalad*
- *Tähtsamad kaaliumiühendid*
- *Naatriumi ja kaaliumi leekreaktsioon*

Hüdroksiidid. Naatrium- ja kaaliumhüdroksiid on valge värvusega tahked ja hügroskoopsed ained. Neid saadakse tööstuslikult vastavate kloriidide vesilahuste elektrolüüsil.

Katse 1. Koostame seadme vastavalt joonisele 108. Mõne aja möödumisel muutub katoodi ümbrus roosakaks, mis osutab leelise tekkimisele. Anoodil vabanev kloor tõrjub kaaliumjodiidi lahusest joodi välja:



Joon. 108. Naatriumkloriidi lahuse elektrolüüsi skeem.

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{elektrolüüs}} H_2 \text{ (katoodil)} + 2NaOH + Cl_2 \text{ (anoodil)}$$

Naatrium- ja kaaliumhüdroksiid seovad kergesti õhus leiduvat süsinikdioksiidi:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O,$$

kattudes kobeda naatriumkarbonaadikihiga. Selle vältimiseks säilitatakse neid hermeetiliselt suletud nõudes.

! Naatrium- ja kaaliumhüdroksiid söövitavad nahka, puitu, paberit, eriti aga villa ja siidi. Sööbiva toime tõttu nimetati neid varem sööbeleelisteks. Nende käsitsemisel tuleb olla väga ettevaatlik. Leelise lahuse sattumisel nahale tekivad haavandid. Seepärast tuleb kannatada saanud kohta kiiresti pesta rohke veega, loputada lahjendatud äädikhappega ning uhtuda uuesti veega.

Leelisi kasutatakse seebi keetmisel rasvadest, naftatööstuses bensiini puhastamisel, kunstsiidi tootmisel, keemialaboratooriumides ja mujal.

Naatriumsulfaati (Na_2SO_4) kasutatakse glaubrisoola ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) nime all meditsiinis; teda tarvitatakse klaasi tootmisel, paberitööstuses jm.

Naatriumkarbonaati (Na_2CO_3) tuntakse sooda nime all ning tarvitatakse tekstiili-, paberi- ja klaasitööstuses.

Naatriumvesinikkarbonaati ($NaHCO_3$) tuntakse söögisoodana toiduainete tööstuses ja meditsiinis.

Naatriumnitraati ($NaNO_3$) kasutatakse lämmastikväetisena.

Kõik naatriumiühendid värvivad leegi kollaseks.

Katse 2. Kuumutame terastraati (soovitatav elektripirni tugitraat) põleti leegis, kuni see ei muuda enam leegi värvust. Kastame nüüd traadiotsa mingi naatriumiühendi lahusesse ja viime siis leeki.

Kaaliumkarbonaati (K_2CO_3) nimetatakse ka potaseks. Teda kasutatakse klaasi- ja värvimistööstuses ning vedela (rohelise) seebi valmistamisel.

Kaaliumnitraat (KNO_3) on tuntud hinnatava väetisena ning musta püssirohu peamise koostisosana. Püssirohu põlemine toimub kaaliumnitraadi hapniku arvel, seepärast põleb püssirohi ka õhuta ruumis. Kuumutamisel kaaliumnitraat laguneb. Seda omadust kasutatakse keemialaboratooriumis hapniku saamiseks:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$) on tuntud haavade ja limaskestade desinfitseerimisvahendina, samuti vahendina, mis väldib nahapõletuste puhul villide tekkimist. Kooli keemialaboratooriumis kasutatakse teda hapniku saamiseks:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Kaaliumi määramiseks kasutatakse leekreaktsiooni.

Katse 3. Kuumutame terastraati põleti leegis, kastame ta soolhappesse ja kuumutame uuesti. Kordame traadi puhastamisoperatsiooni seni, kuni traat on puhas ja leek ei värvu. Siis puudutame traadiga kaaliumiühendeid või nende lahuseid ja kuumutame uuesti.

Kaaliumiühendid värvivad leegi violetseks. Et kaaliumiühendid sisaldavad lisandina alati naatriumiühendeid, mis värvivad leegi kollaseks ja varjavad sellega violetse värvuse, siis vaadeldakse leeki läbi sinise klaasi (koobaltklaasi), mis neelab kollaseid kiiri ja laseb läbi violetsed kiired.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada tähtsamaid naatriumi- ja kaaliumiühendeid ja nende kasutusalasid.
2. Kuidas määratakse ühendites kindlaks naatriumi ja kaaliumi?

. . .

3. Puhastada terastraat soolhappega (nagu eespool kirjelda-

tud) ja määrata kindlaks, millised uuritavatest sooladest on naatriumi- ja millised on kaaliumisoolad.

. . .

4. Mitu liitrit vesinikkloriidi saab toota naatriumkloriidi lahuse elektrolüüsisaadustest, kui 10 g naatriumkloriidi lagunes elektrolüüsil?
5. Mitu liitrit süsinikdioksiidi seotakse 10 g naatriumhüdroksiidiga, kui 15% naatriumhüdroksiidist reageerib?
6. Must püssirohi on kaaliumnitraadi, söe ja väävli segu. Selle põlemisreaktsioon on järgmine:

$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$$

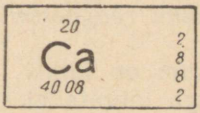
Arvutada, mitu liitrit gaase tekib 10 g musta püssirohu täielikul põlemisel.

7. Inimese organismis sisaldub umbes 0,3% element kaaliumi. Mitu grammi radioaktiivseid kaaliumiühendeid (arvutatult kaaliumkloriidile) on 70 kg raskuses inimeses? Radioaktiivset isotoopi K-40 on kaaliumiühendeis 0,12%.

. . .

8. Mitu grammi 20%-list väävelhapet reageerib 10 g seguga, mis koosneb 30% naatriumhüdroksiidist, 40% kaaliumhüdroksiidist ja 30% kaaliumsulfaadist?

§ 3. KALTSIUM —*Calcium.*



1. KALTSIUMI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS JA TA AATOMI EHITUS.

- *Leelismuldmetallid*
- *Kaltsiumi aatomi ehitus*
- *Kaltsiumi asetus metallide pingereas*

Kaltsiumi ja temale järgnevaid teise rühma pea-alarühma elemente Sr, Ba ja Ra nimetatakse leelismuldmetallideks. Kaltsiumi järjenumber on 20, aatommass 40; ta asetseb teise rühma pea-alarühmas ja neljandas perioodis. Kaltsiumi aatomi tuumalaeng on +20 ja 20 elektroni asuvad neljal elektronikihil. Kaltsiumi aatomi tuumas on 40—20=20 neutronit. Kaltsiumi aatomi elektroniline skeem on järgmine:

Ca: 20+ | 2) 8) 8) 2)

Kaltsiumi aatomi kaks valentselektroni on tuumast suhteliselt kaugel ja viimasega nõrgalt seotud. Keemilistel reaktsioonidel loovutab ta kergesti kaks elektroni väliselt elektronikihilt ja muutub kaltsiumiooniks:

$Ca - 2e = Ca^{2+}$

Kaltsium asub metallide pingerea algul (vt. lk. 217). Ta asetseb isegi aktiivsemast leelismetallist naatriumist eespool.

K a t s e. Asetame katseklaasi vett ning tikupeasuuruse kaltsiumitükikese ja jälgime reaktsiooni kulgemist. Võrdluseks teeme katse naatriumiga.

Vesiniku eraldumise intensiivsusest paistab, nagu oleks naatrium kaltsiumist aktiivsem, pingereas on aga järjestus vastupidine. Kaltsium reageerib veega näiliselt vähem aktiivselt, sest reaktsiooni kulgemisel moodustub kaltsiumitükikese pinnale vähe lahustuv kaltsiumhüdroksiidikiht, mis takistab vee kokkupuudet metallipinnaga:

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

2. KALTSIUMI OMADUSED.

- *Kaltsiumi füüsikalised omadused*
- *Kaltsiumi reageerimine hapniku ja teiste mittemetallidega*
- *Kaltsiumi reageerimine veega*

Kaltsium on läikiv, hõbevalge metall. Nii nagu leelismetalle teda noaga lõigata ei saa, ta on umbes vase kõvadusega. Kaltsiumi tihedus on 1,55 ja sulamispunkt 850° C.

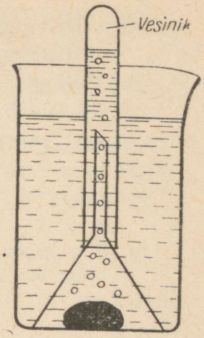
Õhu käes oksüdeerub kaltsium võrdlemisi kiiresti, kattudes kaltsiumoksiidi ja -hüdroksiidi kihiga, seepärast säilitatakse teda tavaliselt petrooleumis. Kuumutamisel ta süttib ja põleb ereda tellispunase leegiga:

$$2Ca + O_2 = 2CaO,$$

moodustades kaltsiumoksiidi.

Veega reageerib kaltsium juba toatemperatuuril.

K a t s e. Mähime kaltsiumitüki marlisse ja asetame ta lehtri alla keeduklaasi. Veega täidetud katseklaasi asetame lehtrile (joonis 109). Kui katseklaas on vesinikuga täitunud, viime ta ilma ümber pööramata põleti leeki.



Joon. 109. Kaltsiumi reageerimine veega.

Kaltsiumi reageerimisel veega moodustub kaltsiumhüdroksiid. Fenoolftaleiini lahuse abil määrame tekkinud aluselise keskkonna.

Kaltsium reageerib kergesti mittemetallidega (halogeenide, väävli, lämmastiku, fosfori jt.):

$Ca + Cl_2 = CaCl_2$ (kaltsiumkloriid)
$Ca + S = CaS$ (kaltsiumsulfiid)
$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$ (kaltsiumnitriid)

Lahjendatud hapetest tõrjub kaltsium välja vesiniku:

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda leelismuldmetallide ja leelismetallide aatomite ehitust.
2. Põhjendada kaltsiumi asetust pingereas.
3. Võrrelda kaltsiumi ja kaaliumi füüsikalisi omadusi.
4. Iseloomustada kaltsiumi keemilisi omadusi.

. . .

5. Puhastada raudtraat soolhappega ja määrata leekreaktsiooniga, kuidas kaltsiumiühendid värvivad leeki.

. . .

6. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub ühe g-aatomi kaltsiumi põletamiseks? Arvutada peast.

7. Mitu grammi kaltsiumhüdroksiidi kulub 15 g 3%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?
8. 250 g 0,1%-list kaltsiumhüdroksiidi lahust neutraliseeriti väävelhappega. Kui palju kulus selleks 5%-list väävelhapet ja mitu grammi tekkis kaltsiumsulfaati?

. . .

9. 2 g kaltsiumi oksüdeeriti klooriga, saadus lahustati 100 ml vees. Arvutada tekkinud lahuse protsentuaalne koostis.

3. KALTSIUMOKSIID JA KALTSIUMHÜDROKSIID.

- *Kaltsiumoksiidi saamine ja omadused*
- *Lubja kustutamine*
- *Kaltsiumhüdroksiid kui süsinikdioksiidi reaktiiv*
- *Kustutatud lubja kasutusalad*

Kaltsiumoksiid moodustub kaltsiumi põlemisel. Tööstuslikult toodetakse teda lubjapõletamisel, s. t. lubjakivi kuumutamisel vastavates ahjudes. Kõrgel temperatuuril kaltsiumkarbonaat (lubjakivi) laguneb:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Igapäevases elus nimetatakse kaltsiumoksiidi kustutamata ehk põletatud lubjaks.

Valades kustutamata lubjale vett, imbub see lubjatükkidesse ning reageerib kaltsiumoksiidiga:

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

Seda protsessi nimetatakse lubja kustutamiseks ning tekkinud kaltsiumhüdroksiidi nimetatakse k u s t u t a t u d l u b j a k s.

K a l t s i u m h ü d r o k s i i d on valge värvusega kristalne aine, mis lahustub vähesel määral vees. Tema vesilahust nimetatakse l u b j a v e e k s.

Kaltsiumhüdroksiid reageerib hapete ja happeliste oksiididega.

K a t s e 1. Võtame katseklaasi kaltsiumhüdroksiidi lahust ja juhime sellesse süsinikdioksiidi:

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

Süsinikdioksiidi reageerimisel kaltsiumhüdroksiidiga moodustub vees raskesti lahustuv kaltsiumkarbonaat.

Kaltsiumhüdroksiidi lahus on reaktiiviks süsinikdioksiidi avastamisel.

Katse 2. Juhime eelmises katses saadud lahusesse, milles on kaltsiumkarbonaadi sade, süsinikdioksiidi kuni sademe lahustumiseni. Süsinikdioksiidi lahustumisel vees moodustub süsihape:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

Viimane reageerib kaltsiumkarbonaadiga ja tekitab vees lahustuva kaltsiumvesinikkarbonaadi [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Lubi on lähteaineks paljude ehitusmaterjalide tootmisel. Juba vanast ajast kasutatakse kustutatud lupja sideainena kiviehituste püstitamisel ja seinte krohvimisel. Kustutatud lubja kasutamine sideainena põhineb tema omadusel reageerida õhus oleva süsinikdioksiidiga ja moodustada kaltsiumkarbonaadi tugevat massi. Protsess kulgeb aeglaselt, sest õhu süsinikdioksiidisisaldus on väike. Reaktsioonil eraldub vesi, seepärast on värskelt krohvitud ruumid alati niisked.

Lupja kasutatakse toorainena keemiatööstuses (kaltsiumkarbiidi, kaltsiumnitraadi, kloorlubja valmistamisel), ehitusmaterjalide (silikaattellis, silikaatbetoon) tootmisel ning happeliste muldade lupjamiseks.

ENSV tähtsamad lubjatehased asuvad Männikul, Tamsalus ja Rakkes.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saadakse ja kasutatakse a) kustutamata, b) kustutatud lupja?
2. Milliste reaktsiooni võrranditega saab omavahel seostada järgmised ühendid: CaO, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Ca(HCO_3)_2$?
3. Milliste omaduste tõttu kasutatakse kaltsiumiühendeid ehitustegevuses?

. . .

4. Kuumutada tiiglitangide vahel marmori- või lubjakivitükikest, kuni ta servad hakkavad hõõguma. Pärast jahtumist näeme, et servadele on tekkinud valge aine — kaltsiumoksiid. Asetada see tükike katseklaasi, milles on vesi,

ja loksutada. Määrata fenoolftaleiini lahusega kindlaks lahuse reaktsioon. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

5. Puhuda klaastoru kaudu kaltsiumhüdroksiidi lahusesse väljahingatavat õhku. Jälgida sademe tekkimist. Jätkata puhumist, kuni sade lahustub. Kirjutada vastavate reaktsioonide ioonilised võrrandid.
6. Mitu liitrit süsinikdioksiidi eraldub 0,5 mooli kaltsiumkarbonaadi kuumutamisel?
7. Mitu liitrit süsinikdioksiidi võib siduda 100 g 0,15%-lise kaltsiumhüdroksiidi lahusega?
8. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi tekib 800 kg lubjakivi põletamisel, kui viimane sisaldab 80% kaltsiumkarbonaati?

. . .

9. Laboratooriumis on vaja valmistada 50 l süsinikdioksiidi. Mitu grammi lubjakivi peab selleks reageerima soolhappega, kui lubjakivis on 85% kaltsiumkarbonaati ja kaod protsessil on 20%?

4. KALTSIUMISOOLAD.

- *Kipsi kõvastumisprotsess*
- *Kaltsiumkloriidi hügroskoopsus*
- *Kaltsiumfluoriidi ja kaltsiumkarbiidi kasutusalad*

Kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) on valge värvusega vees raskesti lahustuv kristalne aine. Looduses leidub teda kaltsiumsulfaat-2-vee kujul: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Seda mineraali nimetatakse kipsiks.

Kuumutamisel 150—180° C juures kaotab kips osa oma kristallhüdraadi koostisse kuuluvast veest:

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

Osaliselt veest vabastatud kipsi nimetatakse alabastriks ehk põletatud kipsiks. Viimase segamisel veega moodustub püdel tainas, mis kiiresti muutub kaltsiumsulfaat-2-veeks. Seejuures mass kõvastub, kuna toimub alabastri tekkele vastupidine reaktsioon:

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

Omaduse tõttu kõvastuda valmistatakse alabastrist valuvorme ning kasutatakse sidematerjalina seinte ja lagede krohvimisel ning kipslahaste tegemisel.

Kaltsiumkloriid ($CaCl_2$) on valge värvusega hügroskoopne kristalne aine. Ta seob ahnelt vett ja veeauru, seepärast kasutatakse teda gaaside kuivatamiseks, õhu kuivatamiseks eksikaatoris, vee kõrvaldamiseks orgaanilistest vedelikest (eetrist, benseenist) jm. Seejuures toimub järgmine reaktsioon:

$$CaCl_2 + 6H_2O \text{ (niiskus, veeaur)} = CaCl_2 \cdot 6H_2O$$

Kaltsiumkloriidi kaubastatakse tavaliselt kristallhüdraadina: kaltsiumkloriid-6-veena ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$). Viimase kuumutamisel saadakse veevaba sool $CaCl_2$.

Kaltsiumfluoriid (CaF_2) on vees raskesti lahustuv kristalne aine. Looduses esineb mineraal sulapaona. Teda kasutatakse räbustina metallurgias ja keraamikatööstuses.

Kaltsiumkarbiid (CaC_2) on hallika värvusega kristalne aine. Teda toodetakse söe ja lubja segu kuumutamisel:

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

Kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega tekib etüün (atsetüleen), mida kasutatakse metallide lõikamisel ja keevitamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada järgmiste kaltsiumiühendite omadusi ja kasutusalasid: a) kaltsiumsulfaat, b) kaltsiumkloriid, c) kaltsiumfluoriid, d) kaltsiumkarbiid.

* * *

2. Mitu liitrit vesinikku eraldub ühe g-aatomi kaltsiumi reageerimisel veega? Arvutada peast.
3. Arvutada elementide protsentuaalne sisaldus kaltsiumkarbonaadis.
4. Mitme protsendi võrra muutub kips kergemaks, kui temast moodustub alabaster?
5. Mitu grammi vett võib siduda 100 g kaltsiumkloriidi, kui reaktsioonisaaduseks on kaltsiumkloriid-4-vesi?
6. Mitu grammi kaltsiumfluoriidi kulub väävelhappega reageerimiseks, kui on vaja valmistada 250 g 5%-list vesinikfluoriidi vesilahust?

* * *

7. Gaas sisaldas 5% niiskust. Kuivatamiseks juhiti 5 l gaasi üle kaltsiumkloriidi. Mitu grammi kaltsiumkloriid-6-vett võis seejuures tekkida?
8. 10 g tehnilist kaltsiumkarbonaati, mis sisaldab 10% lisandeid, kuumutatakse süsinikdioksiidi eraldumise lõpuni ja saadus lahustatakse vees. Kui palju kulub vett küllastunud lahuse moodustamiseks (küllastunud lahuses on 0,16 g kaltsiumhüdroksiidi 100 g vee kohta)?

5. KALTSIUMIÜHENDID LOODUSES.

- *Tähtsamad kaltsiumiühendid looduses*
- *Kaltsiumkarbonaadi muundumine kaltsiumvesinikkarbonaadiks ja vastupidi*

Suure keemilise aktiivsuse tõttu ei leidu kaltsiumi looduses ehedalt. Kaltsiumiühendid on lubjakivi, kriidi, marmori (kaltsiumkarbonaat), silikaatide, fosforiitide ning apatiitide (kaltsiumfosfaat) ja kipsi näol looduses laialt levinud. Kohati koosnevad nendest terved mäeahelikud. Kaltsiumiühendeid sisaldub looduslikes vetes kaltsiumsulfaadi ja kaltsiumvesinikkarbonaadi kujul. Luude põhiosa moodustab kaltsiumfosfaat.

Kaltsiumkarbonaati ($CaCO_3$) leidub looduses paekivi, kriidi ja marmorina. Kriiti kasutatakse kiti, maalrivärvi ja hambapulbri valmistamiseks ning lihvimispulbrina. Marmorit tarvitatakse ehitustel sise- ja välisarhitektuuriliseks kujundamiseks, skulptuuritöödeks jm. Paekivi kasutatakse ehituskivina ja lubja ning tsemendi toorainena.

Põhja-Eesti aluspõhjaks on paas. Suuremad paekarjäärid meie vabariigis asuvad Maardus ja Lasnamäel. Vasalemmas ja Padisel kaevandatakse nn. Vasalemma marmorit. Dolomiiti ehk Saaremaa marmorit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) kaevandatakse Saaremaal Kaarma lähedal.

Kaltsiumvesinikkarbonaat [$Ca(HCO_3)_2$] tekib kaltsiumkarbonaadist süsinikdioksiidiga küllastunud pinna- ja põhjavete toimel. Maasügavuses küllastuvad veed süsinikdioksiidiga ja lahustavad pinnases olevat kaltsiumkarbonaati:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Kaltsiumkarbonaadist moodustub vees lahustuv kaltsiumvesinikkarbonaat, mida vesi edasi kannab. Aja jooksul moodustuvad lubjakiviladem etesse suured maa-alused koopad, jõed ning järved. Kaltsiumvesinikkarbonaati sisaldava vee tilkumisel maa-aluste koobaste laest satub vesi atmosfääri rõhu alla. Osaliselt süsinik-



Joon. 110. Stalagmiidid ja stalaktiidid.

dioksiid eraldub, vesi aurustub ning kaltsiumvesinikkarbonaat laguneb:

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

Tekkinud kaltsiumkarbonaadist moodustuvad koobaste põrandale stalagmiidid ja lakke stalaktiidid (joonis 110).

Kaltsiumsulfaati leidub looduses kipsina ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) või anhüdriidina ($CaSO_4$).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas toimub looduses kaltsiumkarbonaadi muundumine kaltsiumvesinikkarbonaadiks ja vastupidi? Milles on nende protsesside tähtsus?
2. Iseloomustada tähtsamaid looduslikke kaltsiumiühendeid.

. . .

3. Arvutada järgmiste ühendite kaltsiumisisaldus: a) kaltsiumkarbonaat, b) kaltsiumsulfaat, c) kaltsiumfosfaat.
4. Mitu milliliitrit 20%-list soolhapet (tihedus 1,10) reageerib 10 g kaltsiumoksiidiga?
5. 200 g marmori reageerimisel soolhappega eraldus 42 l süsinikdioksiidi. Mitu protsenti kaltsiumkarbonaati sisaldus marmoris?
6. Mitu liitrit süsinikdioksiidi reageeris 200 g kaltsiumkarbonaadiga, kui reaktsiooni tulemusena moodustus kaltsiumvesinikkarbonaat?

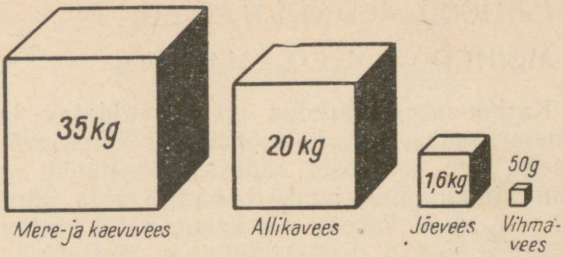
. . .

7. Lahus sisaldab 8 g kaltsiumvesinikkarbonaati. Mitu milliliitrit 12%-list soolhapet (tihedus 1,06) kulub selle lahusega reageerimiseks?

6. VEE KAREDUS.

- *Pehme ja kare vesi*
- *Karbonaatne, püsiv ja üldkaredus*
- *Vee pehmendamise vajalikkus*
- *Kationiitveepehmendi töö ja regenereerimine*

Looduslik vesi ei ole täiesti puhas. Vesi puutub pinnases kokku mitmesuguste kivimite ja mineraalidega, lahustab nende mõningaid koostisosi ja kannab neid lahustunud olekus edasi. Seepärast erinevad järvede, jõgede, merede ja allikate veed üksteisest nii koostiselt kui ka lahustunud ainete sisalduselt (joonis 111). Mere- ja ookeanivees sisaldub peamiselt kloriide ja vähemal määral sulfaate; jõe- ja järvevees on vesinikkarbonaate. Vihmavesi on kõige puhtamaks looduslikuks veeks. Lahustunud soolade hulga järgi jaotatakse looduslikku vett järgmiselt: 1) m a g e v e s i — sisaldab alla ühe grammi lahustunud aineid ühes liitris vees, 2) m i n e r a a l v e s i — keskmiselt 1—10 g sooli



Joon. 111. Kuivainesisaldus ühes tonnis looduslikus vees.

liitri kohta, 3) soolane vesi, milles on kuni 50 g sooli liitris.

Looduslik vesi sisaldab alati mitmesuguseid kaltsiumi- ja magneesiumiühendeid — sulfaate, vesinikkarbonaate ja kloriide. Vett, mis sisaldab palju kaltsium- ja magneesiumioone, nimetatakse karedaks veeks, vähe või üldse mitte kaltsium- ja magneesiumioone sisaldavat vett nimetatakse pehmeks veeks. Loodusliku vee karedus on väga suurtes piirides kõikuv.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi 4—5 ml kaltsiumhüdroksiidi lahust ja juhime sellesse süsinikdioksiidi, kuni esialgu tekkiv kaltsiumkarbonaadi sade lahustub. Seejuures moodustub kaltsiumvesinikkarbonaati sisaldav kare vesi. Teise katseklaasi võtame niisama palju küllastunud kaltsiumsulfaadi lahust (0,2 g $CaSO_4$ — 100 g vees). Kolmandasse katseklaasi võtame destilleeritud vett. Lisame igasse katseklaasi 1 ml seebi lahust, loksutame tugevasti ja asetame siis statiivi. Jälgime lahuste vahustumist igas katseklaasis ja vahu püsimist.

Karedas vees seep ei vahuta või vahutab halvasti, sest kaltsium- ja magneesiumioonid moodustavad seebiga reageerimisel vees raskesti lahustuvaid ühendeid, mis helvestena tõusevad vee pinnale või sadestuvad pestavatele esemetele. Seepärast suureneb pesemisel ka seebikulu.

Eristatakse karbonaatset, püsivat ja üldkaredust.

Karbonaatne karedus on tingitud vees lahustunud kaltsiumvesinikkarbonaadist ja magneesiumvesinikkarbonaadist.

Katse 2. Valmistame katseklaasis kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust (analoogiliselt katsele 1) ja keedame seda. Katseklaasi sadestub kaltsiumkarbonaat.

Kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadid on ebapüsivad ning lagunevad kergesti vee keetmisel:

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

$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2$

Karbonaatne karedus on kõrvaldatav keetmisega, seepärast nimetati seda varem ka mööduvaks kareduseks. Karbonaatse karedusega vee keetmisel sadestub keedunõu seintele ja põhja kaltsium- ja magneesiumkarbonaat, mida nimetatakse katlakiviks. Kestval kareda vee kasutamisel kattuvad aurukatla seinad ja torud paksu katlakivikihiga. Katlakivi on halb soojusjuht, tema esinemise korral suureneb kütusekulu. Näiteks kui katlakivikihi paksus on 1 mm, suureneb kütusekulu umbes 5% võrra. Katlakivi söövitab ka aurukatelde ja torude seina ning soodustab katlapleki tugevat ülekuumenemist, mis võib põhjustada katla lõhkemist.

Katse 3. Katses 2 sadestunud katlakivile lisame vesinikkloriidhapet:

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

Tööstuses kasutatakse katlakivi kõrvaldamiseks inhibeeritud soolhapet, mis ei toimi katlapleki materjalisse.

Püsiv karedus on tingitud vees lahustunud kaltsium- või magneesiumsulfaadist või -kloriidist. Vee keetmisel need soolad ei lagune, seepärast pole jääkkaredus kõrvaldatav keetmisega.

Karbonaatne ja püsiv karedus kokku moodustavad vee üldkareduse.

Kuna nii koduses majapidamises kui ka tööstuses ei ole kareda vee kasutamine otstarbekohane, siis tuleb veest kõrvaldada karedust põhjustavad kaltsiumi- ja magneesiumiühendid, s. t. vesi tuleb pehmendada.

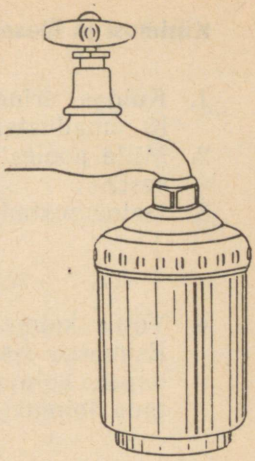
Varem kasutati vee pehmendamiseks lubi-sooda-menetlust. Kaltsiumhüdroksiidi lahuse (lubi) lisamisel reageerib vees sisalduv kaltsiumvesinikkarbonaat ja moodustab lahustumatu kaltsiumkarbonaadi:

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$

Naatriumkarbonaadi (sooda) lahusega reageerib kaltsiumsulfaat:

$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

ja sadestub kaltsiumkarbonaadina. Seega karbonaatne karedus kõrvaldatakse kustutatud lubjaga ja püsiv karedus soodaga.



Joon. 112. Kationiitveepehmendi.

Käesoleval ajal pehmendatakse karedat vett i o n i i t i d e g a. Tavaliselt kasutatakse selleks k a t i o n i i t i, mille valemit võib tinglikult tähistada Na_2R. Kationiit vahetab tema koostisse kuuluvad naatriumioonid vee karedust põhjustavate kaltsiumi- või magneesiumioonide vastu:

$$Na_2R + Ca(HCO_3)_2 = CaR + 2NaHCO_3$$

$$Na_2R + CaSO_4 = CaR + Na_2SO_4$$

Naatriumisoolad vee karedust ei põhjusta. Koduses majapidamises ja koolis võib kasutada kaubandusvõrgus müüdavat kationiitveepehmendit (joonis 112). Nii saadakse küllaldaselt pehme vesi pesemiseks, fotolahuste valmistamiseks, autoradiaatoriveeks jm. otstarbeks. Kui kõik naatriumioonid on kationiidis asendunud kaltsium- või magneesiumioonidega, kaotab ioniit oma veepehmendusvõime. Kationiidi regenereerimiseks juhitakse sellest läbi kontsentreeritud naatriumkloriidi (keedusoola) lahust. Pärast seda on kationiit uuesti töövõimeline. Väga puhta vee (demineraliseeritud vee) saamiseks kasutatakse kationiit- ja anioniitfiltrit.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas erineb pehme vesi karedast veest a) koostiselt, b) omadustelt?
2. Mille poolest karbonaatne karedus erineb püsivast karedusest?
3. Iseloomustada tähtsamaid veepehmendusmenetlusi.

. . .

4. Võtta kolme katseklaasi kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust. Esimesse lisada kaltsiumhüdroksiidi lahust, teise — soolhapet, kolmandasse — naatriumkarbonaadi lahust. Seletada toimuvat ja kirjutada ioonireaktsiooni võrrandid.

. . .

5. 100 ml loodusliku veega reageerimiseks kulus 4 ml 0,4%-list soolhapet. Mitu grammi kaltsiumvesinikkarbonaati sisaldus selles vees?
6. Kui palju kaltsiumkarbonaati sadestub katlakivina, kui keeta vett, milles on lahustunud 1,2 g kaltsiumvesinikkarbonaati?
7. Mitu grammi 10%-list väävelhapet kulub 5 g kaltsiumsulfaadi saamiseks?
8. Mitu grammi kaltsiumkloriid-6-vett kulub 150 g 10%-lise kaltsiumkloriidi lahuse valmistamiseks?

7. II RÜHMA PEA-ALARÜHMA ELEMENTIDE ISELOOMUSTUS.

- *Elementide omaduste muutumine alarühmas*
- *Elementide aktiivsuse muutumine alarühma piires*

Selle alarühma elemendid Be, Mg, Ca, Sr, Ba ja Ra on iga perioodi teiseks elemendiks. Järgnedes perioodides leelismetallidele, avaldavad nad metallilisi omadusi, kuigi nõrgemal määral kui leelismetallid. Kuna teise rühma pea-alarühma esimeseks elemendiks on berüllium, nimetatakse kogu pea-alarühma b e r ü l l i u m i a l a r ü h m a k s.

Berülliumi alarühma elementide aatomite välisel elektronikihil on kaks valentselektroni. Keemilistel reaktsioonidel võivad nad neid loovutada ja moodustada positiivselt kahevalentseid ioone.

Berülliumi alarühma elementide omadusi iseloomustab tabel 17.

Tabel 17.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Aatommass	9	24,3	40	86,6	137,3	226
Järjenumber (tuumalaeng)	4	12	20	38	56	88
Aatomi raadius (Å)	0,89	1,36	1,74	1,91	1,98	2,45
Iooni raadius (Å)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	—
Elektronikihtide arv	2	3	4	5	6	7
Elektronikihtide arv väliselektronikihil	2	2	2	2	2	2
Tihedus	1,9	1,74	1,54	2,6	3,5	~6
Sulamistemperatuur	1285	650	845	757	710	960
Keemiline aktiivsus	suureneb →					
Oksiidi valem	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
Hüdroksiidi valem	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Ra(OH)_2$
Aluselised omadused	kasvavad →					
Hüdroksiidi lahustuvus	suureneb →					

Alarühma viimase elemendi, raadiumi puhul tuntakse ainult radioaktiivseid isotoope.

Berülliumi alarühma elemendid on hõbedase läikega metallid, nende kõvadus on suurem kui vastavatel I rühma metallidel. Rühmas berülliumilt raadiumi suunas kasvab elektronikihtide arv ning elementide aatomi raadius, järelikult nõrgeneb side aatomi tuuma ja välise elektronikihi valentselektronide vahel. Elementide aktiivsus suureneb berülliumilt raadiumi suunas. Baarium reageerib veega väga energiliselt, nii nagu esimese rühma leelismetallidki. Berülliumi alarühma elemendid asuvad metallide pingerea algul.

Õhus kuumutamisel nad süttivad ja põlevad pimestava leegiga, moodustades vastavaid oksiide. Väga pimestava leegiga põleb magneesium. Seda omadust kasutati varem fotograafias (välkvalgus) ja sõjanduses.

Berülliumi alarühma metallid reageerivad energiliselt halogeenide, väävli ja hapetega:

$Mg + Br_2 = MgBr_2$

$Ca + S = CaS$

$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$

Alarühma elementide ühendid värvivad leeki: kaltsiumiühendid — tellispunaseks, baariumiühendid — roheliseks ja strontsiumiühendid — erepunaseks. Nimetatud omadusi kasutatakse nende elementide kindlaksmääramiseks tundmatu koostisega segust (leekreaktsiooniga) ja värviliste signaalrakettide valmistamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas muutuvad leelismuldmetallide omadused alarühma piires? Võrrelda nende omadusi vastavate leelismetallidega.
2. Kuidas muutub leelismetallide aatomi ehitus alarühma ulatuses?

. . .

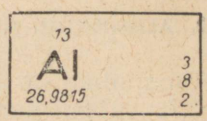
3. Puhastada terastraat soolhappega ja uurida, kuidas värvivad põleti leeki a) baariumi-, b) strontsiumi-, c) kaltsiumiühendid.
4. Võtta katseklaasi baariumhüdroksiidi vesilahust ja puhuda sellesse klaastoru abil väljahingatavat õhku. Teha järeldus ja kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.
5. On antud naatriumsulfaadi, väävelhappe ja naatriumkarbonaadi lahus. Määrata need lahused kindlaks, kui määramiseks võib kasutada lakmust ja baariumkloriidi lahust. Vastus motiveerida, kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.

. . .

6. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 0,5 g-aatomi magneesiumi põletamiseks? Lahendada peast.
7. Mitu liitrit divesiniksulfiidi tekib 10 g tehnilise kaltsiumsulfiidi reageerimisel soolhappega, kui kaltsiumsulfiidis on 10% lisandeid?

8. Mitu grammi 3%-list baariumkloriidi lahust kulub 20 g 5%-lise naatriumsulfaadi lahusega reageerimiseks?
9. 100 l gaasi juhtimisel läbi baariumhüdroksiidi lahuse eraldus 2,1 g baariumkarbonaati. Mitu protsenti süsinikdioksiidi see gaas sisaldas?

§ 4. ALUMIINIUM — *Aluminium.*



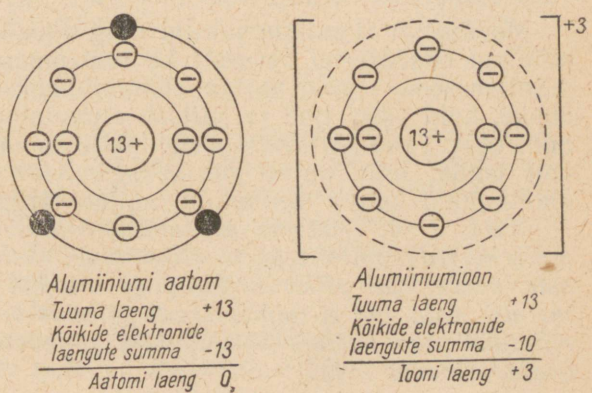
1. ALUMIINIUMI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS.

- *Alumiiniumi aatomi ehitus*
- *Alumiiniumi aatomi muutumine iooniks*
- *Alumiiniumi amfoteersus*
- *Alumiiniumi paiknemine metallide pingereas*

Alumiinium asetseb perioodilisuse süsteemis 13. kohal. Tema järjenumber on 13 ja aatommass ümardatult 27. Alumiiniumi aatomi välises elektronikihis on 3 elektroni. Viimased on suhteliselt suure aatomi raadiuse tõttu tuumaga nõrgalt seotud ning loovutatakse keemiliste reaktsioonide puhul:

$$Al - 3e = Al^{3+}$$

Selle tulemusena muutub alumiiniumi aatom alumiiniumiooniks (joonis 113).



Joon. 113. Alumiiniumi aatomi ja alumiiniumiooni ehituse skeem.

Kuna alumiinium asub perioodilisuse süsteemis metallilise elemendi magneesiumi ja mittemetallilise elemendi räni vahel, võib järeldada, et alumiinium on amfoteerne element.

Metallide pingereas asub alumiinium rea vasakul poolel magneesiumi ja mangaani vahel. Selle põhjal võib teda pidada suhteliselt aktiivseks metalliks.

2. ALUMIINIUMI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Alumiinium on hõbedase läikega kerge metall. Tema tihedus on 2,7, sulamispunkt 660° C. Alumiinium on väga plastiline ja hästi töödeldav. Teda saab kergesti traadiks tõmmata ja õhukesteks lehtedeks valtsida. Puhas alumiinium juhib hästi elektrit, mistõttu temast valmistatakse elektrijuhtmeid.

3. ALUMIINIUMI KEEMILISED OMADUSED.

Reageerimine lihtainetega.

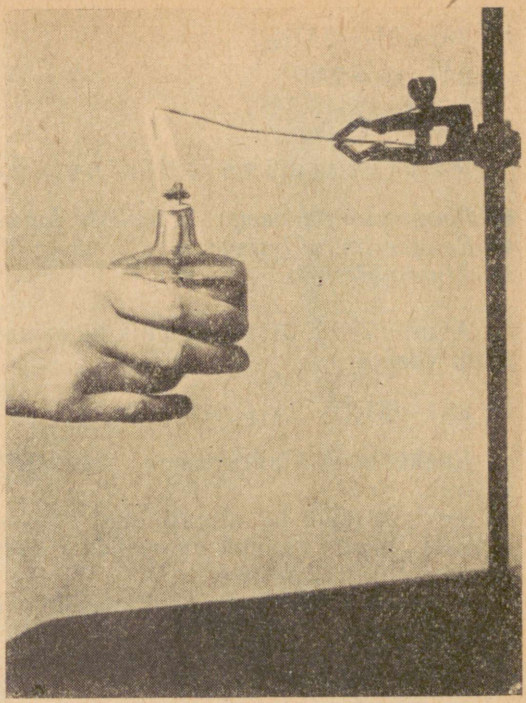
- *Alumiiniumi katva oksiidikihi kaitsev toime*
- *Reageerimine väävliga*
- *Reageerimine halogeenidega*

Igapäevase elu kogemuste põhjal näib meile, et alumiinium on keemiliselt inertne. Tema asukoht metallide pingereas aga ei kinnita seda. Kui puistata alumiiniumipulbrit põletileeki, põleb see sädemeid tekitades:

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

Moodustub alumiiniumoksiid ning vabaneb palju soojust. Alumiinium oksüdeerub kergesti ka toatemperatuuril, mistõttu alumiiniumesemete pind kattub alumiiniumoksiidiga. Oksiidikiht on õhuke, kuid väga tihe ja kaitseb alumiiniumi edasise oksüdeerumise eest. Tänu kaitsvale oksiidikihile saamegi alumiiniumnõudes vett hoida, toitu keeta jne. Seda, kuivõrd tihe ja vastupidav on alumiiniumi kattev oksiidikiht, näitab järgmine katse.

Katse 1. Asetame alumiiniumtraadi kaldu statiivi ja kuumutame teda põleti leegis. Alumiiniumi sulamispunkt on suhteliselt madal ja võiks oodata, et traadist hakkab tilkuma sula metalli, seda aga ei toimu. Traat paindub vaid alla ning sula alumiinium jääb püsima oksiidikihist kotikesse, valgudes selle alaosasse (joonis 114).



Joon. 114. Alumiiniumi katva oksiidikihi vastupidavuse demonstreerimine.

Alumiinium reageerib kõrgel temperatuuril väävliga, kusjuures tekib alumiiniumsulfiid:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

K a t s e 2. Võtame uhmrisse veidi pulbrilist alumiiniumi ja segame pulbrilise väävliga (väävlit võtame umbes 2 korda rohkem). Paneme segu raudplaadile, kinnitame selle statiivi klambri külge ja soojendame, kuni hakkab kulgema reaktsioon. Seejärel eemaldame põleti ja hoiame eemale, kuna reaktsioonisegu võib laiali paiskuda. Pulbrilise väävli ja alumiiniumi segu võib plekitükil süüdata ka pika põleva pirru abil.

Kloori, broomi ja joodiga reageerib alumiinium soojendamisel. Ka nende reaktsioonide puhul alumiinium oksüdeerub, näiteks:

$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$

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

$6I + 6e = 6I^-$

Reageerimine liitainetega.

- *Reageerimine veega ja leeliste lahustega*
- *Reageerimine hapetega*
- *Aluminotermia*

Alumiiniumi katva oksiidikihi eemaldamisel reageerib alumiinium veega:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$$

Reaktsiooni tulemusena tekivad alumiiniumhüdroksiid ja vesinik.

Vesinik tekib ka alumiiniumi reageerimisel leeliste lahustega. Sellisel viisil saadud vesinikku kasutati Vene-Jaapani sõjas aerostaatide täitmiseks.

Alumiinium reageerib mitmete hapetega. Lahjendatud sool- ja väävelhappest tõrjub ta vesiniku välja:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$$

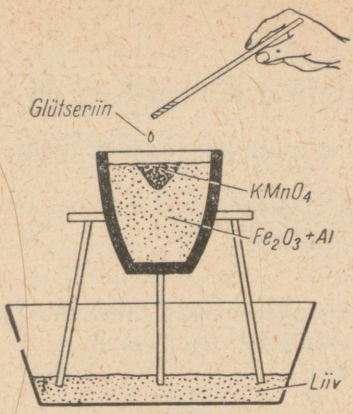
$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2 \uparrow$$

Looniliselt:

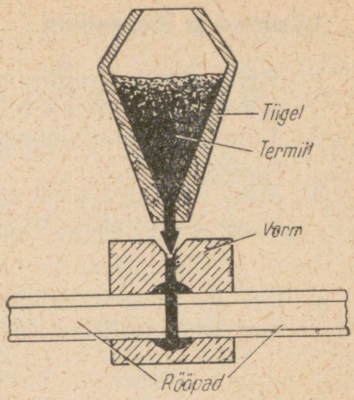
$$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2 \uparrow$$

Tugevasti lahjendatud ja ka kontsentreeritud lämmastikhape alumiiniumisse ei toimi. Alumiiniumi pinda kattev oksiidikiht ei reageeri lämmastikhappega, mistõttu välditakse kontakti metalli ja happe vahel ning reaktsiooni ei toimu. Väga aeglaselt kulgeb reaktsioon siiski lämmastikhappe keskmiste kontsentratsioonide puhul.

Alumiiniumil on omadus ühineda kõrgel temperatuuril metalloksiidide koostisse kuuluvate hapniku aatomitega, tõrjudes seejuures teisi metalle oksiididest välja. Nendel reaktsioonidel vabaneb nii suur hulk soojust, et väljatõrjutud metall sulab. Sellel alumiiniumi omadusel põhineb aluminotermia, mida kasutatakse raskesti sulavate metallide (kroomi, volframi jt.) saamiseks nende oksiididest ning väga kõrgete temperatuuride tekitamiseks.



Joon. 115. Termiidi süütamine.



Joon. 116. Termiitkeevituse skeem.

Katse. Segame uhmris hoolega 5 g raud(III)oksiidi 1,7 g pulbrilise alumiiniumiga (või 5 g Fe_3O_4+1,6 g Al). Paneme segu portselantiiglisse ja kinnitame viimase statiivi külge. Tiigli alla asetame nõu liivaga. Segu süütame magneesiumilindiga või kasutame selleks umbes 1 g uhmris hästi peenestatud kaaliumpermanganaati (joonis 115), mille süütamiseks tilgutame 1—2 tilka glütseriini. Segu süttib umbes poole minuti pärast.

Reaktsioon kulgeb väga kiiresti. Eralduva soojuse toimel oksiidist redutseeritud raud sulab, kuna tekkinud alumiiniumoksiid tõuseb räbuna raua pinnale ja kaitseb seda oksüdeerumise eest:

$$2Al+Fe_2O_3=Al_2O_3+2Fe$$

Nimetatud reaktsioonil põhineb termiitkeevitus (joonis 116).

Termiidiks nimetatakse alumiiniumi ja raudoksiidi segu.

Termiiti kasutatakse sõjatööstuses süütepommide valmistamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused alumiiniumi füüsikalised ja keemilised omadused on hinnatavad tehnikas?
2. Nimetada reaktsioone, milles alumiinium esineb redutseerijana.
3. Miks alumiiniumist esemed on vastupidavad korrosioonile, kuigi alumiinium oksüdeerub kergesti?

. . .

4. On antud alumiinium- ja naatriumsulfaadi lahused. Teha kindlaks, millises katseklaasis kumbki neist asub.

. . .

5. Mitu liitrit õhku on vaja 81 g alumiiniumi oksüdeerimiseks?
6. Mitu liitrit vesinikku tekib 0,5 g-aatomi alumiiniumi reageerimisel soolhappega?
7. Mitu kilogrammi kumbagi koostisainet on 107 kg termiidis?
8. Mitu kilogrammi kroomi võib saada aluminotermiat kasutades 1 t kroom(III)oksiidist, milles on 10% lisandeid?
9. Mitu kilogrammi mangaani võib saada aluminotermia meetodil 200 kg pürolüsiidist (mangaanimaagist), milles on 87% MnO_2?

. . .

10. Mitu grammi alumiiniumi läheb vaja 0,2 mooli alumiiniumsulfaadi saamiseks ja mitu milliliitrit väävelhapet (tihedusega 1,44) reageerib antud juhul?
11. Mitu grammi tekib sademena eralduvat ainet, kui 3 mooli naatriumhüdroksiidi sisaldava lahusega toimida lahusesse, mis sisaldab 1 mool alumiiniumnitraati?

4. ALUMIINIUM LEIDUMINE LOODUSES.

- *Alumiiniumi leidumine maakoores*
- *Korund, rubiin, safiir ja smirgel*
- *Kunstlik korund — alundum*
- *Alumiiniumimaagid*

Metallilistest elementidest on alumiinium maakoores kõige enam levinud. Ta moodustab ligi 7,5% maakoore kaalust. Keemilise aktiivsuse tõttu ei leidu alumiiniumi looduses vabas olekus. See-eest kuulub ta paljude mineraalide koostisse.

Looduslik kristalne alumiiniumoksiid on korund. Kõvaduselt on korund teisel kohal teemandi järel. Selle omaduse tõttu kasutatakse korundi lihvimiskäiade ja mitmesuguste lihvimisvahendite valmistamiseks.

Korundi leidub looduses ka läbipaistvate värviliste kristallidena. Kroomiühenditest tingitud punase värvusega korundi nimetatakse rubiiniks, sinise värvusega korundi safiiriks. Safiir ja rubiin on vääriskivid. Läbipaistmatuid korundi kristalle, mis sisaldavad rohkesti lisandeid, nimetatakse smirgliks ja kasutatakse smirgelriide, -paberi ja -käiade valmistamiseks.

Tänapäeval valmistatakse rubiini, safiiri ning tavalist korundi kunstlikult alumiiniumoksiidist. Kunstlik korund, mida nimetatakse alundumiks, on looduslikust korundist omadustelt parem ning seetõttu kasutatakse teda tulekindlate tiiglite, lihvimiskäiade ja kellamehhanismide valmistamiseks.

Looduses esineb väga laialdaselt silikaate, mille koostises on ka alumiiniumi ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Viimased moodustavad kohati suuri lademeid. Alumosilikaatide porsumise saadusteks on kaoliin, liiv ja leelismetallide soolad (K_2CO_3, Na_2CO_3).

Kaoliin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) on eri liiki savi. Puhast kaoliini kasutatakse portselanisavina. Raua ja mangaani oksiide sisaldavat kaoliini nimetatakse tavaliseks saviks.

Boksiit ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) on tähtis alumiiniumimaak. Ta tekib aluminosilikaatidest. Boksiit on alumiiniumi tootmise tooraine. Suuri boksiidilademeid leidub Uraalis ja Siberis.

Nefeliin ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) on suure tehnilise tähtsusega alumiiniumimetallurgias. Akadeemik Fersman avastas nefeliini rikkalikud leiukohad Koola poolsaarel (Hibiinides).

Krüoliit ($AlF_3 \cdot 3NaF$) on harva esinev mineraal. Seda kasutatakse elektrolüüdina alumiiniumi tootmisel alumiiniumoksiidist.

5. ALUMIINIUMISULAMID.

- *Duralumiiniumi omaduste sõltuvus keemilisest koostisest*
- *Duralumiiniumi kasutamine*
- *Silumiin ja teised valatavad alumiiniumisulamid*

Alumiiniumi ja selle sulameid kasutatakse tööstuses laialdaselt nende kerguse, mehaanilise tugevuse ning vastupidavuse tõttu.

Tähtsamaks alumiiniumisulamiks on duralumiinium (ladina keeles *durus* tähendab «kõva»). Duralumiiniumimarkide koostises on vaske 2,2—5,2%, magneesiumi 0,2—1,8% ja mangaani 0,3—1,0%. Ülejäänu moodustab alumiinium. Alumiinium annab sulamile kerguse, vask ja magneesium aga tugevuse. Mangaan suurendab duralumiiniumi kõvadust ja korrosioonikindlust. Selleks et duralumiiniumi mehhaanilisi omadusi veelgi parandada, teda karastatakse. Sellisena on tema mehhaanilised omadused võrreldavad terase omadustega.

Duralumiinium on survega töödeldav. Peamiseks duralumiiniumi kasutajaks on lennukitööstus. Temast valmistatakse masinate detaile, propelleritiivikuid, neete jm.

Valatava alumiiniumisulamina tuntakse silumiini, alumiiniumi-vasesulameid ja alumiiniumi-magneesiumisulameid.

Silumiin sisaldab keskmiselt 12% räni. Tal on head valuomadused (hea vedelvoolavus jm.). Silumiinist valatakse keeruka konstruktsiooniga masinadetaile, mis peavad vastu suurtele koormustele.

Teistest nimetatud alumiiniumi valusulamitest valmistatakse automootorite kolbe, aparaatide osi, löökkoormusega töötavaid detaile jm.

Väiksemal määral sisaldavad alumiiniumi veel paljud sulamid (magneesiumisulamid, titaanisulamid jt.).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks tehnikas kasutatakse enamasti sulameid, aga mitte puhtaid metalle?
2. Tuua näiteid alumiiniumi kasutamise kohta.

. . .

3. Teha kaks reaktsiooni, mille käigus alumiiniumi aatomid muutuvad alumiiniumioonideks. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Kasutades antud ainetest vajalikke, saada alumiiniumsulfaadist lähtudes alumiiniumnitraati.

. . .

5. Reageerima pandi 2,7 g alumiiniumi ja 39 g joodi. Mitu grammi alumiiniumjodiidi tekib?

6. Reageerima pandi 20 g väävlit ja 10,8 g alumiiniumi. Mitu grammi alumiiniumsulfiidi tekib?
7. Lahus, mis sisaldas 27 g alumiiniumkloriidi, pandi reageerima 400 g 6%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega. Mitu grammi tekkis sademena eralduvat ainet?

. . .

8. Vesinikfluoriidhappega pandi reageerima 78 g alumiiniumhüdroksiidi ja 120 g naatriumhüdroksiidi. Mitu grammi saadi krüoliidi ($AlF_3 \cdot 3NaF$) koostisega soolade segu?

6. ALUMIINIUMOKSIID. Al_2O_3

- *Alumiiniumoksiidi saamine*
- *Alumiiniumi anodeerimine*
- *Alumiiniumoksiidi amfoteersus*

Alumiinium moodustab hapnikuga oksiidi Al_2O_3. Alumiiniumoksiidi võib saada näiteks alumiiniumi põletamisel või alumiiniumhüdroksiidi kuumutamisel:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$
$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Tööstuses saadakse alumiiniumoksiidi boksiidi töötlemisel.

Õhu käes kattub alumiinium tiheda oksiidikihiga. Sellest tingituna on alumiiniumist esemete pind kergelt tuhm. Alumiiniumi elektrolüütilisel oksüdeerimisel väävelhappes moodustub aga alumiiniumi pinnale tunduvalt paksem alumiiniumoksiidi kiht. Niisugust protsessi nimetatakse alumiiniumi a n o d e e r i m i s e k s. Anodeeritud alumiinium on kergesti värvitav, seejuures võib saada kulda imiteeriva pinna. Seda menetlust kasutatakse dekoratiivkatete tekitamiseks käekelladele ja muudele tarbeesemetele.

Alumiiniumoksiid reageerib nii hapete kui ka leelistega ning kuulub seega amfoteersete oksiidide hulka.

7. ALUMIINIUMHÜDROKSIID. $Al(OH)_3$

- *Alumiiniumhüdroksiidi saamine*
- *Alumiiniumhüdroksiidi lagunemine kuumutamisel*
- *Alumiiniumhüdroksiidi amfoteersus*

Alumiiniumhüdroksiid tekib leeliste reageerimisel alumiiniumisoola lahustega:

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl$$

Taandatud ioonilise võrrandina:

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$$

Alumiiniumhüdroksiid moodustab valge sültja sademe. Kuumutamisel vesi eraldub temast järk-järgult ning lõpuks tekib alumiiniumoksiid (Al_2O_3).

Alumiiniumhüdroksiid (samuti nagu tsinkhüdroksiid) on tuntud amfoteerse hüdroksiidina. Ta võib moodustada soolasid reageerimisel nii hapete kui ka leelistega. Hapetega reageerimisel tekivad soolad, mis sisaldavad positiivselt laetud alumiiniumioone:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

Taandatud ioonilise võrrandina:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

Alumiiniumhüdroksiidi reageerimist leelistega põhjustab võime siduda täiendavalt ioone OH^-:

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$

Selle tulemusena moodustuvad lahusesse anioonid $[Al(OH)_4]^-$. Soolasid, mis neid anioone sisaldavad, nimetatakse a l u m i n a a t i d e k s.

Reaktsiooni võrrandi alumiiniumhüdroksiidi ja naatriumhüdroksiidi vahel võib seega märkida järgmiselt:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Naatriumaluminaat dissotsieerub järgmiselt:

$Na[Al(OH)_4] \rightleftarrows Na^+ + [Al(OH)_4]^-$

Aluminaadid tekivad ka alumiiniumoksiidi ja metall alumiiniumi reageerimisel leelistega:

$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$

$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks alumiiniumhüdroksiidi saamisel ei lisata alumiiniumisoola lahusele naatriumhüdroksiidi lahust liias?
2. Miks on alumiiniumhüdroksiidi saamisel sobiv kasutada ammoniaagi vesilahust?
3. Miks ei tohi alumiiniumnõudes a) kapsaid ja kurke hapendada, b) leelisi hoida või sooda lahust kasutades pesu pesta?

. . .

4. Saada alumiiniumhüdroksiidi ja tõestada, et see on amfoteerne hüdroksiid.
5. Viia läbi alumiiniumsulfaadi kvalitatiivne määramine.

. . .

6. Arvutada, mitu liitrit vesinikku võib saada 10,4 g pulbrilise alumiiniumi reageerimisel kaaliumhüdroksiidi lahusega.
7. Mitu g-aatomit alumiiniumi on vaja 3,42 g alumiiniumsulfaadi saamiseks? Mitu milliliitrit väävelhapet (tihedus 1,46) kulub seejuures (vt. tiheduste tabelit)?
8. 8 g alumiiniumhüdroksiidi pandi reageerima 200 g 5%-lise soolhappega. Mitu grammi alumiiniumkloriidi tekkis?
9. Pandi reageerima 0,1 mooli alumiiniumhüdroksiidi ja 0,15 mooli naatriumhüdroksiidi. Kas võetud ainekogused reageerisid täielikult?
10. Valati kokku lahused, mis sisaldasid 2 mooli alumiiniumkloriidi ja 10 mooli kaaliumhüdroksiidi. Mitu grammi soola tekkis?

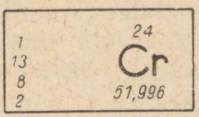
. . .

11. Peale loodusliku boksiidi puhastamist lisanditest saadi alumiiniumoksiid, mis sisaldas veel 0,3% SiO_2 ja 0,048% Fe_2O_3. Leida räni ja raua protsentuaalne sisaldus selles oksiidis.

8. ÜLEVAADE III RÜHMA PEA-ALARÜHMA ELEMENTIDEST.

III rühma pea-alarühma kuuluvad järgmised elemendid: boor (B), alumiinium (Al), gallium (Ga), indium (In) ja tallium (Tl). Alarühmas elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega boorilt talliumini suureneb ka elektronikihtide arv aatomis ning seoses sellega ka aatomi raadius. Aatomi raadiuse suurenemise määral hoitakse aga valentselektrone nõrgemini kinni ning elementide metallilised omadused suurenevad. Alarühma esimene element boor on mittemetall, mis moodustab happelise oksiidi B_2O_3 ja happe H_3BO_3, alumiinium on amfoteerne element, gallium on aga juba metall, mis moodustab aluselise oksiidi Ga_2O_3 ja aluse $Ga(OH)_3$. Seega on alumiinium üleminekuelemendiks metallide ja mittemetallide vahel nii perioodis kui ka alarühmas.

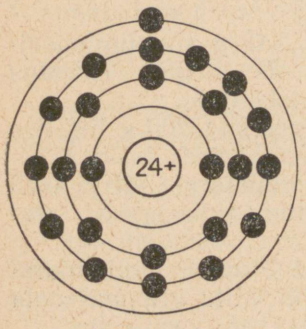
§ 5. KROOM — *Chromium.*



1. KROOMI ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS.

- *Kroomi alarühma elemendid*
- *Kroomi aatomite ehitus ja valents*

Kroom paikneb perioodilisuse süsteemis neljanda perioodi paarisarvulises reas. Koos molübdeeni (Mo) ja volframiga (W)



Joon. 117. Kroomi aatomi elektroniline skeem.

moodustab ta kuuenda rühma kõrvalalarühma ehk kroomi alarühma.

Kroomi aatomi tuum koosneb 24 prootonist ja 28 neutronist. Ümber aatomi tuuma tiirleb 24 elektroni, neist väliskihis üks (joonis 117). Väikesest väliselektronide arvust on tingitud kroomi metallilised omadused ja tema erinevus pea-alarühma elementidest. Ühendites on kroom peamiselt kahe-, kolme- või kuuevalentne. Seda põhjustab asjaolu, et kroomi aatom võib lisaks väliselektronile loovutada või anda sidemete moodustamiseks elektrone ka eelviimasest kihist.

2. KROOMI OMADUSED JA KASUTAMINE.

- *Kroomi füüsikalised omadused*
- *Kroomi keemilised omadused*
- *Kroomterased ja kroomimine*

Kroom on hõbevalge, läikiv, raskesti sulav metall (sulamispunkt 1800° C). Metallidest on ta kõige kõvem, lähenedes kõvaduselt teemandile; samal ajal on kroom habras.

Kroom paikneb metallide pingereas tsingi ja raua vahel. See osutab tema vastupidavusele keemiliste mõjutuste suhtes, kuid ta on võimeline mitmeid metalle (tina, nikkel, vask jt.) nende soolade lahustest välja tõrjuma.

Kroom tõrjub lahjendatud hapetest vesiniku välja ning läheb seejuures lahusesse positiivselt kahevalentse ioonina:

$$Cr + 2HCl = \underset{\text{kroom(II)kloriid}}{CrCl_2} + H_2 \uparrow$$

Iooniliselt:

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

Sarnaselt alumiiniumiga ei reageeri kroom lämmastikhappega. Tema pinnale tekib väga õhuke, kuid tihe kaitsev oksiidikiht. Viimane on aga nii õhuke, et ei varja kroomi metalset läiget. See võimaldab kroomi kasutada teiste metallide ja sulamite elektrolüütiliseks katmiseks — kroomimiseks.

Kroom ei reageeri veega ega oksüdeeru õhuhapniku toimel. Korrosioonikindla metallina kasutatakse teda kõrgekvaliteediliste sulamite tootmisel.

Kuumutamisel reageerib kroom kergesti hapniku, halogeenide, fosfori ja väävliga ning isegi süsiniku, räni ja booriga.

Kroomilisand (1 kuni 2% kroomi) muudab terase kõvaks ja vastupidavaks. Seda terast kasutatakse relvade ja soomusplaatide valmistamiseks. Teras, mis sisaldab 12—18% kroomi, on roostevaba. Roostevabast terasest valmistatakse tööriistu, majapidamistarbeid, allveelaevade keresid, keemiaaparatuuri jm. Kroomimist kasutatakse autode iluliistude, -võrede ja kaitseraudade katmisel. Tänapäeval eelistatakse auto- ja lennukitööstuses nikeldamisele kroomimist, sest kroomitud pind on kulumisele vastupidavam ega tuhmu nii kergesti. Puhast kroomi saadakse kroom(III)oksiidist aluminotermiliselt.

3. KROOMI TÄHTSAMAD ÜHENDID.

- *Ühendid, milles kroom on kolmevalentne*
- *Kroomhapped ja kromaadid*
- *Kroomiühendid mineraalvärvidena, peitsimis- ning parkimisvahenditena.*

Kroomi oksiididest on tähtsamaks kroom(III)oksiid (Cr_2O_3). Seda rohelise värvusega ainet tuntakse kroomrohelise nimetuse all ja kasutatakse roheliste värvide valmistamisel. Kroomrohelise lisamisel klaasimassile saadakse roheline klaas.

Kroom(III)oksiid ja temale vastav kroom(III)hüdroksiid on amfoteersed.

Kroomi sooladest on tähtsamad kroommaarjas [$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$], mis kujutab endast kaaliumi ja kroomi kaksiksulfaati. Kaalium on selles soolas ühe-, kroom aga kolmevalentne. Kroommaarjat kasutatakse tekstiilitööstuses värvimisel peitsimisvahendina ning nahaparkimisel (kroomnahk). Samal otstarbel kasutatakse ka mitmeid kroomhappe (H_2CrO_4) ja dikroomhappe ($H_2Cr_2O_7$) soolasid — kromaate ja dikromaate. Kroom ja dikroomhappele vastav kroomtrioksiid (CrO_3) on happeline oksiid. Veega reageerimisel moodustab ta vastavaid happeid.

Kromaatidest kasutatakse mineraalvärvidena pliikromaati — $PbCrO_4$ (kroomkollane), tsinkkromaadi ja kaaliumkromaadi kaksiksoola — $3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$ (tsinkkollane) jt. Kõik need värvid on ilusad, vastupidavad ja hea kattevõimega, kuid mürgised.

Kromaadid ja dikromaadid leiavad kasutamist ka tugevate oksüdeerijatena keemilises sünteesis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas seletada kroomi esinemist ühendites kahe-, kolme- või kuuevalentsena?
2. Nimetada kroomi omadusi, millel põhineb tema kasutamine.
3. Miks eelistatakse kroomimist nikeldamisele?
4. Millest tuleneb nimetus «kroomnahk»?

. . .

5. Saada vahetusreaktsioonil kroom(III)hüdroksiidi ja tõestada, et ta on amfoteerne hüdroksiid.

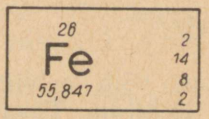
. . .

6. Tähtsamaks kroomimaagiks on kromiit ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Mitu protsenti kroomi ja rauda on selles maagis?
7. Arvutada, mitu kilogrammi kroomi võib saada 400 kg kroom(III)oksiidi redutseerimisel alumiiniumiga.
8. Mitu kilogrammi puhast kroomi on võimalik (teoreetiliselt) välja sulatada 304 kg kroom(III)oksiidist aluminotermilisel meetodil?

. . .

9. Kiirlõiketeras sisaldab 20% volframit. Mitu kuupsentimeetrit volframit on vaja 10 g kiirlõiketerase valmistamiseks (volframi tihedus on 19,3)?
10. Ühest tonnist kromiidist ($FeO \cdot Cr_2O_3$) tekkis kõrgahjus 240 kg raua ja kroomi sulamit — ferrokroomi. Viimane sisaldas 65% kroomi. Mitu protsenti lisandeid oli maagis?

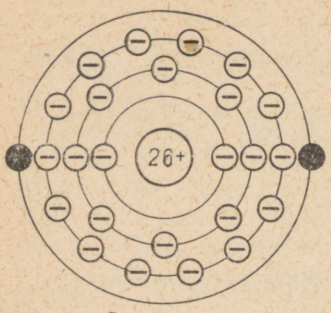
§ 6. RAUD — *Ferrum.*



1. RAUA ASETUS PERIOODILISUSE SÜSTEEMIS.

- *Raua aatomi elektroniline struktuur*
- *Raua aatomite muutumine raudioonideks*

Raud paikneb perioodilisuse süsteemis neljandas perioodis ja kaheksanda rühma alarühmas. Koos koobalti ja nikliga moodustab ta nn. raua triaadi.



Raua aatom
Tuuma laeng +26
Kõikide elektronide laengute summa -26
Aatomi laeng 0

Joon. 118. Raua aatomi elektroniline skeem.

Raua aatomis paiknevad elektronid neljal kihil (joonis 118). Väliskihil on neist kaks.

Raua aatom võib oma kaks valentselektroni teiste elementide aatomitega reageerimisel kergesti loovutada, muutudes seejuures positiivselt kahevalentseks raudiooniks:

$$Fe - 2e = Fe^{2+}$$

Tugevate oksüdeerijate (halogeenid, HNO_3) toimel kaotab raua aatom kergesti ka kolmanda elektroni eelviimaselt elektronikihilt, muutudes positiivselt kolmevalentseks raudiooniks:

$$Fe - 3e = Fe^{3+}$$

Raua aatom võib eelviimaselt elektronikihilt loovutada ka enam kui ühe elektroni. Tavaliselt esineb raud ühendites positiivselt kolmevalentsena.

2. RAUA FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Puhas raud on hallikasvalge kõva ja raske metall. Tema tihedus on 7,86, sulamispunkt 1540° C. Puhtal raual on hea plastilisus, mistõttu ta laseb end hästi sepistada ja valtsida. Raual on väga head magnetilised omadused.

3. RAUA KEEMILISED OMADUSED.

- *Reageerimine hapnikuga*
- *Reageerimine veega*
- *Reageerimine hapetega*

Raud kuivas õhus ei oksüdeeru. Niiskes õhus kattub ta aga roostekihiga. Keemiliselt puhas raud, mida saadakse elektrolüütiliselt, on korrosioonile vastupidav.

Kõrge temperatuurini kuumutatuna põleb peenestatud raud õhus ja hapnikus, muutudes raud(II,III)oksiidiks (Fe_3O_4 ehk $FeO \cdot Fe_2O_3$). Sama aine tekib ka hõõgkuuma raua sepistamisel (rauatagi):

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Raud reageerib energiliselt veel kloori, väävli, fosfori, süsiniku ja teiste lihtainetega.

Tavalisel temperatuuril raud vesinikku veest välja ei tõrju. Kõrgemal temperatuuril seevastu toimib raud lagundavalt vee molekulidesse, mille tagajärjel vesinik redutseerub, raud aga oksüdeerub:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 \uparrow$$

Seda reaktsiooni kasutatakse tööstuses mõnikord vesiniku saamiseks (raua-veeauru meetod).

Raud paikneb metallide pingereas kroomi kõrval, sellest paremal. Ta on võimeline lahjendatud hapetest vesinikku välja tõrjuma. Raud astub asendusreaktsiooni ka temast pingereas paremal asetsevate metallide soolade lahustega, tõrjudes neist välja metalle (koobalt, nikkel, tina, vask jt.). Raud kuulub keskmise aktiivsusega metallide hulka.

Reaktsioonidel lahjendatud hapetega läheb raud lahusesse positiivselt kahevalentsete ioonidena:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

Iooniliselt:

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

Kontsentreeritud väävelhape (üle 93% H_2SO_4) ja lämmastikhape oksüdeerivad rauda, tekitades tema pinnale õhukese oksiidikihi, mis kaitseb rauda happe edasise toime eest. See võimaldab

kontsentreeritud väävelhapet, samuti ka kontsentreeritud lämmastikhapet transportida raudtsisternides ja hoida raudvaatides. Soojendamisel reageerib kontsentreeritud väävelhape rauaga.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge raua, kroomi ja alumiiniumi omadusi.
2. Missugused keemilised reaktsioonid iseloomustavad raua redutseerimisvõimet?
3. Miks on võimalik kontsentreeritud väävelhapet transportida terastsisternides?
4. Selètada raua roostetamist.

. . .

5. Saada vask(II)sulfaat-5-veest lähtudes metall vaske ja kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, näidates, mis oksüdeerub, mis redutseerub.
6. Saada raudsulfiidi ja tõestada, et ta on vesiniksulfiidhappe sool.

. . .

7. Mitu liitrit vesinikku võib saada 10 g veeauru reageerimisel rauaga?
8. Mitu liitrit vesinikku võiks saada 560 g 10%-lise väävelhappe reageerimisel rauaga?
9. Kui palju raud(III)kloriidi tekkis, kui 11,2 g rauaga reageeris 6,7 liitrit kloori?
10. 17 g rauda pandi reageerima 294 g 10%-lise väävelhappega. Mitu grammi raud(II)sulfaati tekkis?

. . .

11. 400 g 10%-lisele raud(III)sulfaadi lahusele lisati 120 g 10%-list naatriumhüdroksiidi lahust. Tekkiv sade eraldati filtreerimisega. Mis värvi on filtraat?
12. Mitu milliliitrit 58%-list lämmastikhapet (tihedus 1,362) kulub reaktsioonil 6 g vasega? Mitu liitrit ja missugust gaasi eraldub seejuures?

4. RAUAÜHENDID.

- *Raua oksiidid*
- *Raua hüdroksiidid*
- *Tähtsamad rauasoolad*
- *Kahe- ja kolmevalentsete raudioonide tõestamine*

Tähtsamad raua oksiidid on raud(II)oksiid (FeO), raud(III)-oksiid (Fe_2O_3) ja raud(II, III)oksiid (Fe_3O_4).

Raud(II)oksiid on musta värvusega aine. Aluselise oksiidina reageerib ta lahjendatud hapetega, moodustades seejuures positiivselt kahevalentseid raudioone sisaldavaid soolasid. Praktilist tähtsust raud(II)oksiidil ei ole.

Raud(III)oksiid on aluseline oksiid, mida võib saada raud(III)hüdroksiidi kuumutamisel:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Raud(III)oksiid on punakaspruuni värvusega, teda leidub looduses punase ja pruuni rauamaagi koostises.

Raud(III)oksiidi kasutatakse rauamenniku, ookri ja muumia nimetuse all maalrivärvide valmistamisel. Hästi peenestatud raud(III)oksiidi kasutatakse kristallklaasi lihvimisel ning poleerimisel.

Raud(II, III)oksiidi võib vaadelda kahest oksiidist koosnevana: $FeO \cdot Fe_2O_3$. See on püsivaim raua oksiid. Looduses leidub seda magnetrauamaagina ehk magnetiidina. Raud(II, III)-oksiidi saadakse raua põlemisel või veeauru toimel rauasse. See on musta värvusega kristalne aine. Raua pinda kattev õhuke raud(II, III)oksiidikiht (tagikiht) kaitseb rauda roostetamise eest, mistõttu raudesemete, näiteks tööriistade pinnale tekitatakse tahtlikult selline kiht.

Tehnikas nimetatakse Fe_3O_4 ferritiks ning seda kasutatakse magnetofonilindi, nn. ferriitantennide, arvutusmasinate mäluseadmete ja tugevate püsimagnetite valmistamisel.

Raud(II)oksiidile vastab raud(II)hüdroksiid [$Fe(OH)_2$], raud(III)oksiidile aga raud(III)hüdroksiid [$Fe(OH)_3$].

Raud(II)hüdroksiid eraldub valge helbelise sademena leeliste reageerimisel värskelt valmistatud kahevalentse raua soolade lahustega:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Looniliselt:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$

Katse. Lahustame keedetud vees mõned raud(II)sulfaadi kristallid ja lisame siis keedetud naatriumhüdroksiidi lahust. (Keetmine on vajalik selleks, et eemaldada lahusest õhuhapnikku; viimase toimel tekkiv $Fe(OH)_2$ oksüdeerub kohe.)

Õhuhapniku toimel valge värvusega raud(II)hüdroksiid oksüdeerub kiiresti, värvudes algul roheliseks ja lõpuks raud(III)hüdroksiidi tekke tõttu pruuniks:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Eriti kiiresti toimub see reaktsioon vedeliku pinnal, mis on kokkupuutes õhuga.

Katse on näiteks ka selle kohta, kuidas kahevalentse raua ühendid oksüdeeruvad kergesti kolmevalentse raua ühenditeks. Vastupidine võib toimuda vaid väga tugevate redutseerijate toimel.

Raud(II)hüdroksiid on aluseliste omadustega. Ta reageerib hapetega, moodustades soolasid. Raud(III)hüdroksiidi aluselised omadused on tunduvalt nõrgemad. Raud(III)hüdroksiidil on isegi väga nõrku happelisi omadusi.

Raud(III)hüdroksiid tekib leeliste toimel kolmevalentse raua soolade lahustesse:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$$

Kuumutamisel raud(III)hüdroksiid laguneb, seejuures eraldub vesi ja moodustub pruunikaspunase värvusega raud(III)oksiid:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Rauasooladest on tähtsamaks raud(II)sulfaat-7-vesi ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), mis on tuntud ka raudvitrioli nimetuse all. Raud(II)sulfaati saadakse raua reageerimisel lahjendatud väävelhappega:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Raud(II)sulfaadi lahust kasutatakse taimekahjurite tõrjeks ja puidu konserveerimiseks, peale selle kasutatakse teda villa värvimisel ning tindi ja värvainete valmistamisel.

Raudkarbonaati ($FeCO_3$) leidub looduses mineraal sideriidina. Vees raudkarbonaat ei lahustu, lahustub aga süsinikdioksiidi sisaldavas vees, muutudes seejuures raudvesinikkarbonaadiks:

$$FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2$$

Looduslik kare vesi sisaldab sageli raudvesinikkarbonaati, mis vee keetmisel reageerib õhuhapniku ja veega ning muutub raud-

(III)hüdroksiidiks. Keedunõu seintele ja põhjale moodustuv katlakivi on sel juhul pruunika värvusega, mis osutabki raudvesinikkarbonaadi olemasolule vees.

Pruunika värvusega raud(III)kloriid ($FeCl_3$) on väga hügroskoopne kristalne aine. Tema 3—5%-list lahust kasutatakse väiksemate haavade puhul verejooksu tõkestamiseks.

Raud(III)sulfaat [$Fe_2(SO_4)_3$] on kollakasvalge hügroskoopne pulber. Ta moodustab leelismetallide sulfaatidega ning ka ammooniumsulfaadiga kaksiksoolasid:

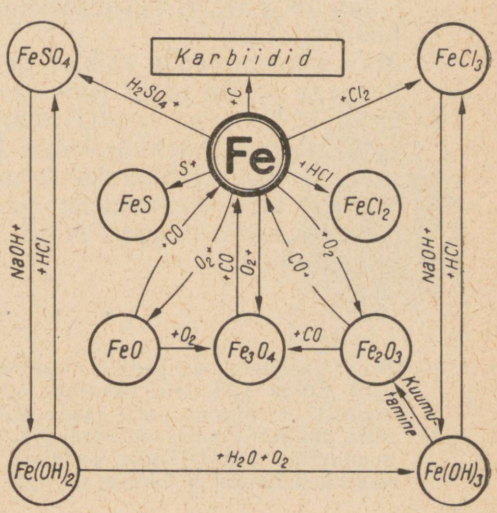
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — kaaliumraud(III)sulfaat-12-vesi ehk kaaliumraudmaarjas

$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ammooniumraud(III)sulfaat-12-vesi ehk ammooniumraudmaarjas

Raud(III)sulfaati ja maarjaid kasutatakse värvimisel peitsidena.

Kolmevalentse raua soolade eristamiseks kahevalentse raua sooladest kasutatakse kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi (KSCN, NH_4SCN) lahuseid. Värvuseta tiotsüanaatioonid (SCN^-) moodustavad kolmevalentsete raudioonidega (Fe^{3+}) veripunase värvusega vähedissotsieeruva raud(III)tiotsüanaadi $Fe(SCN)_3$:

$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl$$



Joon. 119. Raua ja tema ühendite vastastikuse seose skeem.

Iooniliselt:

$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$

Kahevalentsed raudioonid selliselt ei reageeri.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugune keemiline side esineb raua oksiidides?
2. Miks raud(II)hüdroksiid muutub õhuga kokkupuutumisel pruuniks?
3. Kahevalentse raua soolasid on raskem säilitada kui kolmevalentse raua soolasid. Millega seda seletada?

. . .

4. Katseklaasides on järgmiste soolade lahused: $BaCl_2$, $FeCl_3$ ja $AlCl_3$. Määrata katseliselt, kus mingi sool asub.
5. Saada lähtudes raud(II)sulfaat-7-veest raud(II)kloriidi.

. . .

6. Mitu grammi õhku (õhus on kaaluliselt 23% hapnikku) kulub 18 g raud(II)hüdroksiidi oksüdeerimiseks raud(III)-hüdroksiidiks?
7. Mitu grammi rauda võib reageerida 30 ml 24%-lise väävelhappega ja kui palju tekib seejuures raud(II)sulfaati?
8. 20 g 15%-lisele raud(II)sulfaadi lahusele lisati 40 ml 12%-list naatriumhüdroksiidi lahust (tihedus 1,137). Mitu grammi raud(II)hüdroksiidi moodustus?
9. Mitmest kuupsentimeetrist rauast tekib nii palju rauaviilmeid, et nende reageerimisel väävliga võiks saada 176 g raudsulfiidi?

. . .

10. Maale langenud meteoriidid sisaldavad keskmiselt 90% Fe, 9% Ni, 0,5% Co ja 0,5% teisi elemente. Millises punase rauamaagi (Fe_2O_3) koguses on niisama palju rauda kui 2-kilogrammises meteoriiditükis?
11. Mitu milliliitrit naatriumhüdroksiidi kulub 1,25 g raud(III)kloriid-6-vee muutmiseks raud(III)hüdroksiidiks? (Arvestada, et 1 ml kasutatavas naatriumhüdroksiidi lahuses on 0,02 g NaOH.)

- *Maak ja aheraine*
- *Tähtsamad rauamaagid*

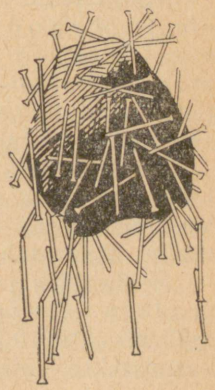
Puhtal kujul leidub rauda ainult maailmaruumist Maale langenud meteoriitides. Maakoores leidub rauda ainult ühenditena. Looduslikke rauaühendeid, mida kasutatakse malmi ja terase tootmiseks, nimetatakse rauamaakideks.

Mineraale, mis esinevad koos maagiga, kuid ei sisalda tootmiseks vajalikku metalli, nimetatakse aherainеks.

Tööstuslikult kasutatakse põhiliselt magnetrauamaaki, punast rauamaaki, pruuni rauamaaki ja rauapagu.

Magnetiit ehk magnetrauamaak (Fe_3O_4) on musta värvusega magnetiline aine. Kui lähendada magnetiiditükile nööpnõelu või väikesi raudnaelu, siis kinnituvad need maagitükile (joonis 120). Rikaste magnetrauamaakide rauasisaldus on 50—72%. Suurimaks rauamaagirajooniks Nõukogude Liidus ja ühtlasi ka kogu maailmas on Kurski oblast (Kurski, magnetilise anomaalia piirkond). Tööstuslikud magnetiidileiukohad asuvad veel Uraalis, Siberis ja teistes rajoonides. Punane rauamaak ehk hematiit (Fe_2O_3) sisaldab 50—65% rauda. Punase rauamaagi lademed asuvad Ukrainas jm.

Pruun rauamaak ehk limoniit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) on kollasest kuni pruuni värvusega aine. Üks pruuni rauamaagi liike on tuntud kollase rauaookrina. Ka meie vabariigis leidub ookrit (Põltsamaal jm.). Rauaookrit saab kasutada maalrivärvide



Joon. 120. Magnetiiditükk raudnaeltega.

valmistamiseks. Väikese leiduvuse tõttu ei sobi meie rauaooker raua tootmiseks.

Pruuni rauamaagi rauasisaldus erinevates leiukohtades on 55—30% ja vahel veelgi väiksem. Aheraine koostis on põhiliselt sama nagu punases rauamaagis. Suured pruuni rauamaagi leiukohad Nõukogude Liidus asuvad Kertši poolsaarel, Uraalis, Kasahhi NSV-s, Lipetski ja Tuula piirkonnas.

Rauapagu ehk sideriit ($FeCO_3$) on helehalli kuni kollakasvalge värvusega maak. Tema rauasisaldus kõigub 30—42% piires. Rauapao tähtsamad leiukohad Nõukogude Liidus asuvad Zlatousti lähedal, Kirovi oblastis jm.

Püriiti (FeS_2) otseselt kõrgahjudes ei kasutata, sest selles sisalduv väävel raskendab raua väljasulatamist ning halvendab malmi kvaliteeti. Küll aga kasutatakse metallurgias püriidi särdamisjääke.

6. RAUASULAMID.

- *Malm ja selle liigid*
- *Teras*
- *Legeeritud teras ja selle kasutamine*

Tähtsamad raua sulamid on malm ja teras. Mõlemad nad on raua ja süsiniku sulamid. Peale raua ja süsiniku sisaldavad malm ja teras veel räni, mangaani, fosforit, väävlit ja teisi elemente.

Malmi toodetakse kõrgahjudes. Temas on süsinikku üle 2%.

Malm võib süsinikku sisaldada mehaanilise lisandina (grafiidina) või raudkarbiidi ehk tsementiidina (Fe_3C). Esimesel juhul on tegemist nn. halli malmi ehk valumalmiga. Grafiidist tingituna on sellise malmi murdepind hall ja teda kasutatakse hea vedelvoolavuse tõttu valandite valmistamiseks. Lõikeriistadega on hall malm hästi töödeldav.

Tsementiiti sisaldava malmi murdepind on valge, mistõttu teda nimetatakse valgeks malmiks ehk toormalmiks. Valamiseks see malm ei sobi ning teda on raske töödelda. Valget malmi kasutatakse toorainena terase tootmiseks.

Peale halli ja valge malmi toodetakse kõrgahjudes veel erimalme ehk ferrosulameid. Viimased sisaldavad suuremal määral (üle 10%) räni, mangaani või kroomi. Ferrosulameid kasutatakse süsinikterasest kõrgekvaliteediliste teraste tootmisel.

Nõukogude Liidus toodetava malmi hulgast moodustab toormalm kuni 80%, valumalm 15—20% ja ferrosulamid ülejäänu.

Suure süsinikusisalduse tõttu on malm habras. Süsinikusisalduse vähendamisega malmis saadakse elastne ja tugev sulam — teras.

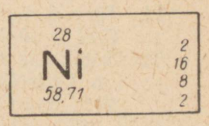
Teraseks nimetatakse süsiniku ja raua sulamit, milles on süsinikku alla 2%.

Sõltuvalt süsinikusisaldusest eristatakse madala (alla 0,25%), keskmise (0,25—0,6%) ja kõrge (0,6—2,0%) süsinikusisaldusega teraseid. Praktikas sageli rauaks nimetatav metall on tegelikult madala süsinikusisaldusega teras. Terast toodetakse spetsiaalsetes seadmetes — konverterites, martään- või elektriahjudes.

Terase omaduste parandamiseks lisatakse temasse mitmeid keemilisi elemente. Sellist terast nimetatakse legeeritud teraseks ehk eriteraseks. Legeerivateks elementideks on kroom, mangaan, koobalt, nikkel, volfram, räni, vanaadium jt. Legeerivad elemendid viiakse terasesse ferrosulamite või puhaste metallide lisamisega. Legeeritud terased omandavad head füüsikalis-mehhaanilised omadused nende termilisel töötlemisel (lõõmutamisel, karastamisel jm.). Legeeritud terastest valmistatakse vastutusrikkaid masinaosi (lennuki- ja automootorite kepsud, kolvisõrmed, hoobade rullikud jne.), mitmesuguseid metallkonstruktsioone, katlaid, auruülekuumendite torusid, agressiivsetes keskkondades ja kõrgel rõhul töötavaid torujuhtmeid, tööriistu jm.

7. RAUAGA SARNASED ELEMENDID.





● *Koobalt ja nikkel — rauatriaadi elemendid*

Rauatriaadi elementidel koobaltil ja niklil on samuti nagu raual ülekaalus metallilised omadused. Nende aatomite välises elektronikihis on kaks elektroni ning nad võivad loovutada elektrone ka eelviimasest kihist. Füüsikaliste ning keemiliste omaduste poolest on raud, koobalt ja nikkel väga sarnased. Koobaltilisand muudab terase väga kõvaks. Lõiketeras stelliit sisaldab näiteks kuni 50% koobaltit. Ka niklit kasutatakse legeeritud terastes lisandina. Nikli- ja vasesulamitest valmistatakse detaile laeva- ja lennukitööstusele ning keemiatööstusele. Nikkelpronksist münditakse ka peenraha.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks enamus toodetavast malmist töödeldakse teraseks?
2. Kuidas rikastatakse maake?
3. Kuidas on võimalik lihtsa katse põhjal veenduda, et malm sisaldab süsinikku?
4. Näidata kaardil rauamaakide tähtsamaid leiukohti Nõukogude Liidus.
5. Mis on separaud?

. . .

6. Lähtudes rauast saada kahel erineval viisil raud(II)sulfaati.
7. Tõestada kolmevalentsete raudioonide olemasolu antud lahuses.

. . .

8. Mitu grammi süsinikdioksiidi tekib 10 g sellise malmi proovi põletamisel hapnikus, mis sisaldab 2% süsinikku?
9. Mitu tonni terast on võimalik toota 10 tonnist punasest rauamaagist, mis sisaldab 60% raud(III)oksiidi, kui terases on 98,6% rauda?
10. Mitu tonni malmi saab toota 5 tonnist punasest rauamaagist, milles on 70% Fe_2O_3? Malmis on 95% rauda.

. . .

11. Teraseproovi, mis kaalus 8 g, põletati hapnikuvoolus. Seejuures tekkis 0,44 g süsinikdioksiidi. Mitu protsenti süsinikku sisaldab see teras?
12. Sepikojas tekitatakse valmistatava eseme pinnale tagikiht (Fe_3O_4), mis on kaitseks roostetamise vastu. Mitu liitrit õhku (õhus on mahuliselt 21% hapnikku) kulub 58 g kaaluva tagikihi tekitamiseks?

§ 7. METALLURGIA.

1. PÕHIMEETODID METALLIDE TOOTMISEKS TÖÖSTUSES.

- *Metallid kaasaegses tehnikas*
- *Näiteid pürometallurgilistest protsessidest*
- *Hüdrometallurgia ja kloormetallurgia*

Kaasaegne tehnika kasutab üha laialdasemalt metalle ja sulameid. Neid vajatakse põllutöömasinate, toiduainete tööstuse seadmete, transpordivahendite, metallurgia- ja kütteainete tööstuse

seadmete valmistamisel, aparaadiehituses, elektrotehnikatööstuses jm. Eriline tähtsus on seejuures malmil ja terasel, millel tegelikult baseerub kogu rahvamajandus ja riigikaitse. Toodetava metalli hulk on heaks rahvamajanduse arengutaseme indikaatoriks riigis.

Ehedana, s. t. puhtal kujul leidub metalle looduses harva. Sellisena saadakse vaid üksikuid metalle (kuld, plaatina). Enamik metalle esineb looduses maakidena.

Metallurgia tegeleb maakidest metallide ja sulamite tootmisega.

Vanimaks ning ka kaasajal põhiliseks metallurgiaharuks on nn. pürometallurgia (kreeka keeles *püro* tähendab leeki). Nagu nimetusest järeldub, saadakse siin metalli väljasulatamiseks maakidest vajalik kõrge temperatuur kütuste põlemisel vabanevast soojusest. Pürometallurgia alla kuulub ka elektrometallurgia (elektrilised sulatusprotsessid ja keemiliste ühendite elektrolüüs), kus metallide tootmiseks kasutatakse elektrienergiat.

Pürometallurgilistest protsessidest sagedamini kasutatakse metallide redutseerimist nende oksiididest söe või süsinikoksiidiga. Nii toodetakse rauamaakidest rauda, vasemaagist (kupriit — Cu_2O) vaske jne.
Näiteks:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$
$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$
$$Fe_3O_4 + 4C = 3Fe + 4CO$$
$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Kui metallimaak kujutab endast sulfiidi, siis särratakse («põletatakse») see esmalt oksiidiks ja viimane taandatakse söega metalliks. Plii tootmist võib iseloomustada järgmiste võrranditega:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
$$PbO + C = Pb + CO$$

Aktiivseid metalle — naatriumi, kaaliumi, magneesiumi, kaltsiumi ja alumiiniumi — saadakse elektrolüüsil. Kaltsiumkloriidi elektrolüüsi võib summaarselt märkida järgmiselt:

$$CaCl_2 \xrightarrow{\text{elektrolüüs}} Ca + Cl_2$$

Raskesti redutseeritavatest oksiididest (kroomi, koobalti, mangaani ja molübdeeni oksiididest) saadakse metalle alumino-termiliselt. Siin kasutatakse ära eksotermiliste reaktsioonide soojus. Näiteks:

$$MoO_3 + 2Al = Al_2O_3 + Mo + q$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + q$$

Ka aluminotermia kuulub ühe haruna pürometallurgia hulka.

Metallurgia teiseks ja uuemaks haruks on hüdrometallurgia. See põhineb maakide töötlemisel niisuguste kemikaalide (hapete, leeliste) lahustega, mis maagis oleva metalliga reageerides viivad selle ioonidena lahusesse. Lahuse järgneval töötlemisel eraldatakse metall sellest lihtainena.

Haruldaste ja värviliste metallide tootmisel kasutatakse kloormetallurgiat. Toormaagi käsitlemisel klooriga viiakse metallid üle kloriididekś, eraldatakse sel kujul ja töödeldakse metalliks. Sel teel toodetakse titaani, tantaali, tina jt. metalle.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid metallide tootmise kohta a) oksiidsetest maakidest, b) sulfiidsetest maakidest.
2. Millel põhineb aluminotermia ning missuguseid metalle sel meetodil toodetakse?
3. Missugused protsessid toimuvad anoodil ja katoodil sula kaaliumkloriidi elektrolüüsil?

. . .

4. Kasutades redutseerijana sütt, saada lähtudes vask(II)-oksiidist vaske.
5. Neljas katseklaasis on järgmiste ainete lahused: $FeCl_3$, $FeCl_2$, $Fe(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$. Teha katseliselt kindlaks, millises katseklaasis on mingi aine.

. . .

6. Mitu kilogrammi tina saab toota taandamisel ühest tonnist tinakivist, mis sisaldab 90% SnO_2?
7. 15,7 kg kroomoksiidi taandamiseks aluminotermiliselt võeti 5 kg alumiiniumi. Kui palju tekkis seejuures kroomi? Kumba ainet võeti liiaga?

8. Mitu kilogrammi tsinki võib saada 800 kg tsinkoksiidi redutseerimisel söega, kui saagise protsent on 90?
9. Kui palju tsinki võib saada teoreetiliselt 6 tonnist tsinkoksiidist, milles on 5% lisandeid ja kui saagise protsent on 90?
10. Mitu kuupmeetrit süsinikoksiidi kulub 5 tonni rauamaagi redutseerimiseks, kui maagi raud(III)oksiidisisaldus on 60%?

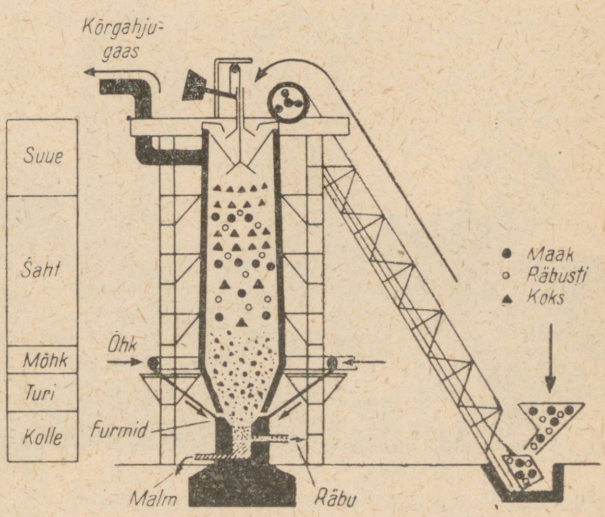
. . .

11. Rauasulami proov, mis kaalus 10 g, lahustati soolhappe liias. Sellest ei lahustunud 0,4 g süsinikku. Kas sulam oli malm või teras?
12. 20 g vase- ja alumiiniumipulbri segu töödeldi soolhappe ülehulgas. Seejuures eraldus 11,2 l vesinikku (normaaltingimustel). Leida segu protsendiline koostis.

2. MALMI TOOTMINE.

Kõrgahi ja selle abiseadmed.

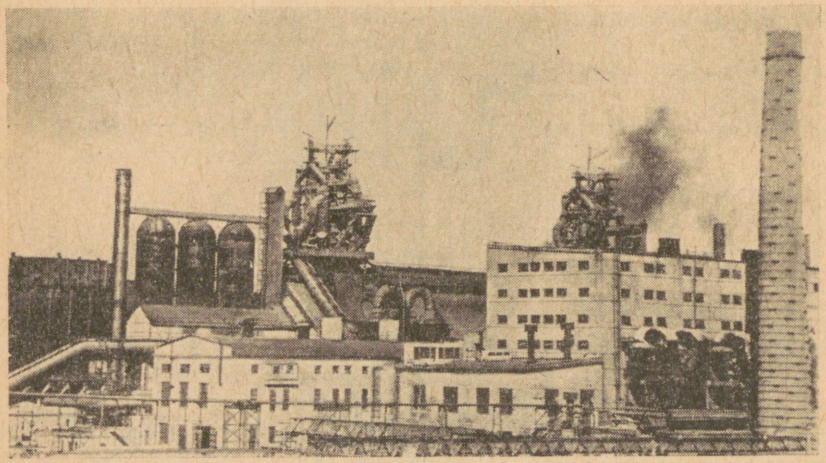
- *Kõrgahju ehitus*
- *Kõrgahju osad*
- *Kõrgahju avad*



Joon. 121. Kõrgahju ehituse skeem.

Malmi toodetakse spetsiaalsetes šahtahjudes, mida nimetatakse kõrgahjudeks (joonis 121). Kõrgahi on ehitatud tulekindlatest tellistest. Väljast on ta kaetud teraskestaga. Kõrgahju läbimõõt on tavaliselt 6 m ja kõrgus üle 40 m. Kõrgahju ülemise osa, suudme kaudu laetakse ahi kihiti toorainetega. Täiteseadise konstruktsioon kindlustab ahju laadimise nii, et tekkivad gaasid välja ei pääse. Allapoole laienev šaht võimaldab täidisel sulatusprotsessis vabalt allapoole vajuda. Malmi tekkimine algab mõhu ja turja piirkonnas, kust ta hiljem koldesse voolab. Allapoole ahenev turi moodustab toe allavajuvale täidisele. Kolde ülaosas on avad, furmid, mille kaudu juhitakse kõrgahju õhku. Kolde alaosa avade kaudu lastakse välja malm ja räbu. Kõrgahju tootlikkus on kuni 3000 tonni malmi ööpäevas. Kord käikulastud kõrgahi töötab vahetpidamata mitu aastat, seni, kuni ta vajab remonti või ümberehitamist.

Toorained viiakse täiteseadmesse tõstevagoneti abil mööda kaldteed. Viimaste täitmine, tõstmine ja tühjendamine, samuti täiteseadme koonuste töö juhtimine kulgeb automaatselt, vastavalt täidise nivoole ahjus.

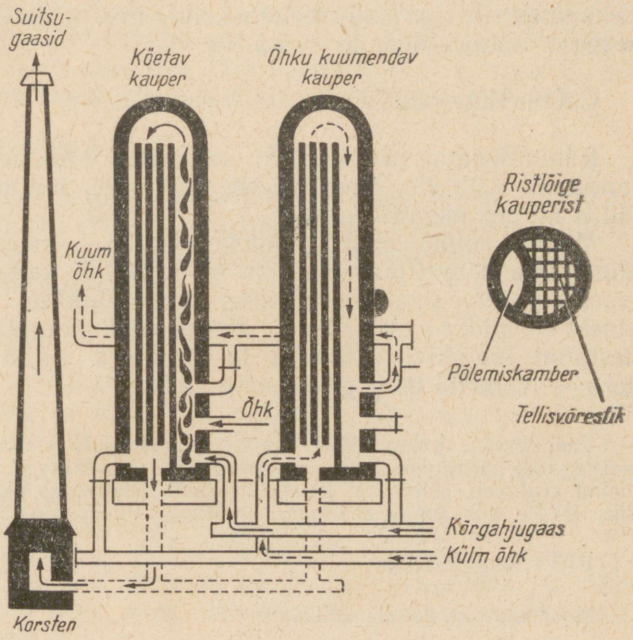


Joon. 122. Vaade metallurgiatehase kõrgahjutsehhile.

- *Koks ja looduslik gaas kõrgahju kütusena*
- *Kõrgahju suunatava õhu koostis ja ettevalmistamine*
- *Räbustid ja räbu*
- *Räbustatud aglomeraadi valmistamine*

Malmi tootmiseks on kõrgahju vaja varustada kütuse, õhu, räbusti ja rauamaagiga. Neid on tarvis kõrgahjuprotsessiks hästi ette valmistada, sest sellest sõltub suurel määral protsessi kulg, kütusekulu ja malmi kvaliteet.

Kütusena kasutatakse kõrgahjudes peamiselt koksi, sest tal on suur küttevääртus ja väike tuhasisaldus. Koks on ka küllalt poorne ja tugev, et vastu pidada suurele survele. Väävlisisaldus temas on minimaalne. Koksil (süsinikul) on kõrgahjuprotsessis järgmised ülesanded: 1) anda protsessiks vajalikku temperatuuri (kuni 1800° C); 2) redutseerida maagist rauda ja



Joon. 123. Kauperite töötamise skeem.

3) rikastada rauda süsinikuga, s. t. muuta ta malmiks. Ühe tonni malmi tootmiseks kulub umbes 800 kg koksi.

Käesoleval ajal juurutatakse paljudes kõrgahjudes kütusena looduslikku gaasi, mis võimaldab koksi tunduvalt kokku hoida ning suurendab kõrgahju tootlikkust.

Õhku vajatakse kõrgahjudes väga suurtes kogustes. Ühe tonni malmi tootmiseks kulub umbes 4000 m^3 õhku. Selleks et külm õhk ei jahutaks kõrgahju, soojendatakse teda kauperites (joonis 123). Kauper on silindrikujuline kuni 46 m kõrgune ehitus, mille sees on tellisvõrestik. Kauperite kütmiseks põletatakse neis kõrgahjugaasi. Kui tellisvõrestik on kuumenenud, hakatakse kauperist läbi juhtima kõrgahju suunatavat õhku.

Paljudes kõrgahjudes kasutatakse hapnikuga rikastatud õhku. See võimaldab redutseerida kroomi, mangaani, räni ja teisi raskesti redutseeruvaid elemente, saada ferrosulameid ning valumalmi.

Räbusteid viiakse kõrgahju rauamaakides sisalduvate lisandite (liiva, savi) ning koksi põlemisel tekkiva tuha kõrvaldamiseks. Räbustitena kasutatakse peamiselt lubjakivi ($CaCO_3$) ja dolomiiti ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Viimaste lagunemisel moodustuvad kaltsiumoksiid ja magneesiumoksiid, mis tekitavad aherainetega kergesti sulava ühendi — räbu:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

Räbu tihedus (umbes 2,5) on malmi tihedusest (umbes 6,9) tunduvalt väiksem. Seetõttu koguneb räbu malmi pinnale, takistades malmi oksüdeerumist.

Maak annab malmi põhikomponendi — raua. Maagi ettevalmistamine kõrgahjuprotsessiks on küllaltki keerukas. Kõigepealt maaki peenestatakse ning eemaldatakse suur osa aherainest — rikastatakse. Peenmaagi paagutamisel koos peenestatud lubjakivi (räbusti) ja kütusega liitub materjal tükkideks — räbustatud agломeraadiks.

Paagutamine toimub 1100—1200° C juures spetsiaalsetes masinates. Lubjakivi laguneb kaltsiumoksiidiks ja süsinikdioksiidiks. Väävel, mis võiks kahjustada malmi kvaliteeti, põleb ära. Raud(III)oksiid redutseerub osaliselt raud(II)oksiidiks (FeO), mis annab aheraines sisalduva ränioksiidiga raudsilikaadi (räbu):

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Moodustub ka kaltsiumsilikaat:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

Silikaadid seovadki täidise komponendid poorseks massiks — räbustatud aglomeraadiks.

Kõrgahju laaditakse räbustatud aglomeraat koksiga vaheldu-vate kihtidena. Aglomeraadi kasutamisega saavutatakse kõrg-ahju suurem tootlikkus ning koksi- ja räbustikulu on väiksem.

KEEMILISED PROTSESSID KÕRGAHJUS.

- *Süsinikoksiidi teke*
- *Raua redutseerimine oksiididest*
- *Malmi teke*
- *Räbu teke*
- *Kõrgahjugaasi teke*

Kõrgahi töötab vastuvoolu põhimõttel. Keemiliste reaktsioo-nide tulemusena tekkivad gaasid liiguvad alt üles, kõrgahju täidis aga ülalt neile vastu. Ahjus kulgevate protsesside järgi võib kõrgahju jagada järgmisteks tsoonideks (joonis 124): soo-jendustsoon, reduktsioonitsoon ja sulamistsoon. Soojendustsoonis kuivab kõrgahju täidis kuumade gaaside toimel. Reduktsioonitsoonis kulgeb raua oksiidide järkjärguline redutseerumine, mille tulemusena tekib tahke käsnataoline aine — käsnraud:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

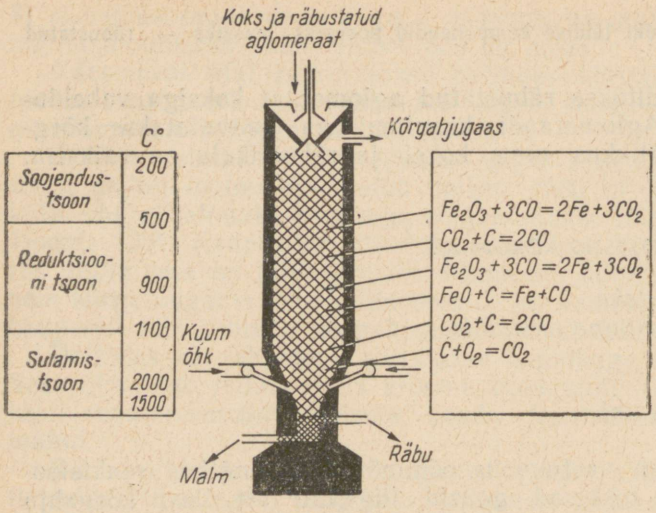
Raud vabaneb reduktsioonil tahkena seetõttu, et see kulgeb raua sulamistäpist (1540° C) madalamal temperatuuril (500—1000° C). Käsnraud reageerib kõrge temperatuuri tõttu süsinikuga, moodustades raudkarbiidi:

$$3Fe + C = Fe_3C$$

Süsinikuga rikastumise tulemusena langeb käsnraua sulamis-temperatuur ning ta läheb üle vedelasse olekusse. Raud, milles on lahustunud raudkarbiid, süsinik, oksiididest redutseerunud mangaan, räni ja fosfor, moodustab malmi. Saadav malm kogu-neb kõrgahju kolde põhjale.

Kõrgahju keskosas toimub ka seni veel eemaldamata aher-aine muutumine räbuks. Selleks lisatakse kõrgahju vähesel mää-ral lubjakivi. Räbusse lähevad peale kaltsiumoksiidi ja ränidi-oksiidi ka kütuse tuhk ning alumiinium- ja magneesiumoksiid, mis ei redutseeru.

Malm ja räbu lastakse perioodiliselt välja kolde seinas eri



Joon. 124. Kõrgahjuprotsessi skeem.

kõrgusel olevate avade (malmiava ja räbuava) kaudu, mis pärast malmi ja räbu väljalaskmist uuesti suletakse.

Kõrgahju räbu kasutatakse tsemendi ja räbutelliste valmistamiseks.

Raua redutseerimiseks vajalik süsinikoksiid ja kõrgahjugaas moodustuvad kõrgahjus järgmiselt.

Kütuse põlemisel koldes moodustub süsinikdioksiid:

$$C+O_2=CO_2$$

Ahju keskosas kõrge temperatuuri toimel reageerib süsinikdioksiid koksiga:

$$C+CO_2=2CO$$

Tekkivat süsinikoksiidi kasutatakse metallide redutseerimiseks. Osa sellest läheb aga koos süsinikdioksiidi ja õhulämmastikuga kõrgahjugaasi koostisse. Kõrgahjugaasi (sisaldab umbes 30% CO) kasutatakse pärast puhastamist kauperite kütteks, koksiahjudes jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas töötab kõrgahju täiteseadis? (Seletada joonise järgi.)
2. Mis osa on kõrgahjus täita koksil?
3. Mis tähtsus on hapnikuga rikastatud õhu kasutamisel kõrgahjus?
4. Mis on räbustatud aglomeraat ja milleks seda kasutatakse?
5. Kuidas toimub kõrgahjus raua rikastamine süsinikuga?

. . .

6. Redutseerida raud(III)oksiidi söega ning tõestada magnetrauda kasutades, et on saadud raud.
7. Neljas katseklaasis on järgmiste ainete kontsentreeritud lahused — $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ja Na_2SO_4. Teha ilma keemilise analüüsita kindlaks, millises katseklaasis mingi soola lahus on.

. . .

8. Arvutada, mitu tonni malmi saab toota 100 t punasest rauamaagist, milles on 20% lisandeid? Malmis on 94% rauda.
9. Arvutada, mitu tonni malmi võib saada kõrgahjuprotsessil, lähtudes 464 t magnetrauamaagist (Fe_3O_4), kui malm sisaldab 96% rauda.
10. Kui palju rauda tekib 200 t punase rauamaagi redutseerimisel süsinikoksiidiga, kui maagis on 88% Fe_2O_3 ja protsessi saagis on 92%?
11. Kõrgahjutsehhi suunati 500 t rauamaaki, mis sisaldas 7,2% liiva (SiO_2). Mitu tonni lubjakivi kulub räbustina liiva viimiseks räbusse?

. . .

12. Kõrgahju tootlikkust hinnatakse malmitoodanguga ööpäevas ja ahju mahu kasutamise koefitsiendiga. Viimane on kõrgahju kasuliku mahu (kuupmeetrites) ja päevase malmitoodangu (tonnides) jagatis. Leida kõrgahju päevane malmitoodang, kui kõrgahju kasulik maht on 1200 m^3 ja ahju mahu kasutamise koefitsient on 0,7.
13. Arvutada koksi teoreetiline kogus, mis kulub raua täielikuks taandamiseks 400 t magnetiidist.

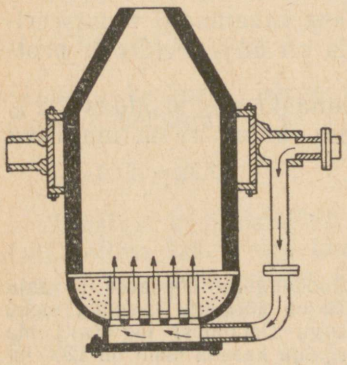
3. TERASE TOOTMINE.

Tänapäeval toodetakse terast peamiselt malmist. Tavaliselt töödeldakse metallurgiatehase kõrgahjutsehhis toodetud malm teraseks sama tehase tsehhides. Malm valatakse kõetavatesse kogujatesse — mikseritesse, milles ühtlustub üksikute malmiannuste keemiline koostis. Mikserist või kohe kõrgahjust valatakse sula malm koppade abil terasesulatamise seadmetesse. Nõukogude Liidus kasutatakse terase tootmisel järgmisi seadmeid: konvertereid (bessemer- ja toomaskonvertereid), martään- ja elektriahje.

TERASE TOOTMISE KONVERTERMEETOD.

- *Konverterite ehitus*
- *Konverterite töötamise põhimõte*
- *Keemilised reaktsioonid bessemerprotsessil*

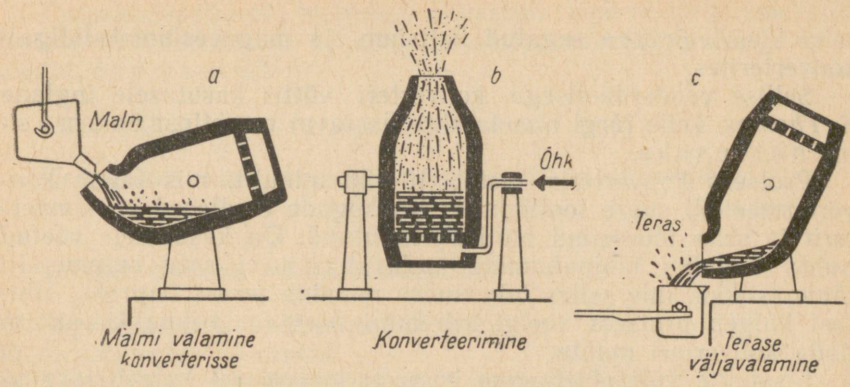
Konvertermeetodil toimub lisandite eraldamine malmist metallkonverterites, mis on vooderdatud tulekindlate kividega. Sulamalmist õhu või hapniku läbipuhumisel oksüdeeritakse malmis olev liigne süsinik, räni ja mangaan. Kasutusel on nii altpuhumisega konverterid (joonis 125) kui ka ülaltpuhumisega konverterid (joonis 126). Konverterite mahutavus on väga eri-



Joon. 125. Altpuhumisega konverteri skeem.



Joon. 126. Ülaltpuhumisega konverteri skeem.



Joon. 127. Konverterterase tootmine.

nev — 5—75 tonni sulamalmi. Konverterid on pööratavad horisontaaltelje ümber. Toormalmiga täitmiseks pööratakse konverter horisontaalasendisse (joonis 127, *a*). Seejärel alustatakse suruõhu läbipuhumist ning pööratakse konverter püstasendisse (joonis 127, *b*). Eralduv süsinikoksiid süttib konverteri suudme kohal. Seejuures moodustub kuni 10 m kõrgune pimestav sinakasvalge leek. Kui peaaegu kogu süsinik on välja põlenud, ilmub konverteri suudme kohale punakaspruun suits, mis on tingitud raud(III)oksiidi tekkimisest. See on tunnuseks, et lisandid on oksüdeerunud. Konverterit kallutatakse (joonis 127, *c*) ja sulateras valatakse vormidesse, kokillidesse, kus ta valuplokkideks hangub.

Konvertermeetodi rajas inglise tehnik *H. Bessemer*. Ta kasutas konverteri vooderdamiseks dinastelliseid, mille peamiseks koostisosaks on ränidioksiid (happeline vooder). Tema nime järgi nimetatakse sellist konverterit bessemeri pirniks ja terase tootmist neis bessemermenetluseks. Bessemermenetlusel pole võimalik kõrvaldada kahjulikke lisandeid: väävlit ja fosforit. Nende räbusse viimiseks ei saa lisada aluselist oksiidi (CaO), mis hävitaks konverteri voodri:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

Bessemerkonverterites töödeldakse seetõttu vaid vähese väävli- ja fosforisisaldusega malmi.

Fosforirikkaid malme töödeldakse aluselise vooderdisega (vee-

vaba kivisõetõrvaga segatud kaltsium- ja magneesiumoksiidiga) konverterites.

Sellise vooderdamisega konverteri võttis kasutusele inglane *S. Thomas,* kelle järgi nimetatakse vastavat menetlust t o o m a s - m e n e t l u s e k s.

Protsess konverteris kestab 10—20 minutit, mis tagab konvertermeetodi suure tootlikkuse. Nõukogude teadlased on konverterit ja selle tööreżiimi oluliselt muutnud. On kasutusele võetud puhta hapniku läbipuhumine malmist. Nii ei satu sulametalli lämmastikku, mis selles lahustudes muudab terase hapraks. Ühtlasi kulgeb protsess veelgi kiiremini ning on võimalik suurendada konverteri mahtu.

Lisandite väljapõletamine bessemermenetlusel kulgeb järgmiselt. Protsessi algul oksüdeerub raud ning vähesel määral ka süsinik, mangaan ja räni:

$$2Fe+O_2=2FeO+q$$

Tekkinud raud(II)oksiid reageerib räni ning mangaaniga:

$$2FeO+Si=2Fe+SiO_2+q$$
$$FeO+Mn=Fe+MnO+q$$

Raud(II)oksiid ja mangaanoksiid moodustavad ränidioksiidiga reageerimisel räbu:

$$FeO+SiO_2=FeSiO_3$$
$$MnO+SiO_2=MnSiO_3$$

Kui sulametalli temperatuur on eksotermiliste reaktsioonide tulemusena tõusnud küllalt kõrgele (1700° C), ilmub konverteri suudme kohale pikk leek ja müra tugevneb. Seda põhjustab süsiniku väljapõlemine:

$$FeO+C=Fe+CO-q$$

Kui süsinik on välja põlenud, leek vaibub ja müra väheneb. Nüüd lõpetatakse läbipuhumine ning lisatakse ferrosulameid. Viimastega konverterisse viidud mangaan, räni ja alumiinium redutseerivad sulametallis lahustunud raud(II)oksiidi, mis muudaks terase hapraks:

$$Si+2FeO=Fe+SiO_2+q$$

Järgneb terase valamine vormidesse.

Toomasmenetlusel reageerib räbustina lisatud kaltsiumoksiid fosfori oksüdeerumisel tekkiva difosforpentoksiidiga ning moodustub toomasräbu:

$$4CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$$

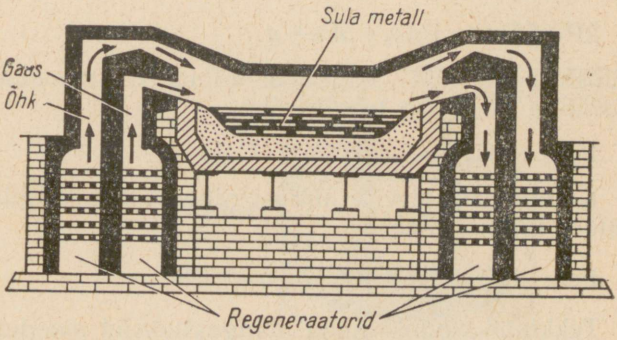
Konverteri aluselist voodrit kaltsiumoksiid ei kahjusta.

TERASE TOOTMINE MARTÄÄNAHJUDES.

- *Regeneraatorite töötamise põhimõte*
- *Martäänahju toorained*
- *Keemilised reaktsioonid vanaraua-maagiprotsessil*

Martäänahi ja martäänmeetod on saanud nime prantslaselt *P. Martinilt,* kes selle meetodi rajas. Martäänmenetlusel toodetakse tänapäeval ligi 85% kogu maailma terasetoodangust.

Martäänahjud kujutavad endast regeneratiivleekahjusid (joonis 128). Neid köetakse generaatorigaasiga ning viimasel ajal ka loodusliku gaasiga. Õhku ja gaase soojendatakse ette kuumade heitgaaside poolt vastavates regeneraatorites. Viimased valmistatakse võretaoliselt laotud tulekindlatest tellistest. Martäänahju vannitaoline tööruum on kaetud kas aluselise või happelise voodriga. Kasutatakse nii statsionaarseid kui ka kallutatavaid martäänahjusid.



Joon. 128. Martäänahju skeem.

Martäänahjudes töödeldakse nii sulamalmi kui ka tahket malmi. Võimalik on ümber sulatada ka vanarauda. Protsess martäänahjus kestab 6—8 tundi. See annab võimaluse protsessi reguleerida ning saada kindla keemilise koostisega terast. Legeeritud terase tootmiseks lisatakse martäänahju vastavaid ferrosulameid või puhtaid metalle.

Nõukogude Liidus kasutatakse viimastel aastatel enne sulaterase valamist selle *vaakuumeerimist*. Selleks valatakse sulateras spetsiaalsesse kambrisse, milles tekitatud hõrenduse tulemusena eralduvad sulaterasest selles lahustunud gaasid.

Martäänahjudes on kasutusel põhiliselt kaks martäänprotsessi varianti: *vanaraua-maagiprotsessi* kasutatakse metallurgiatehaste kombinaatides, *vanarauaprotsessi* aga masinaehitustehaste martäänahjudes.

Käsitleme keemiliste reaktsioonide kulgu vanarauamaagiprotsessil.

Ahju laaditakse vanaraud, räbusti ($CaCO_3$) ja rauamaak. Umbes 1100° C juures lisatakse ahju sulamalm.

Rauamaagi(ka tagi) ja raua vahelisel reaktsioonil tekib raud(II)oksiid:

$$Fe_2O_3 + Fe = 3FeO + q$$
$$Fe_3O_4 + Fe = 4FeO + q$$

Raud(II)oksiid moodustub ka ahju puhutava hapniku toimel:

$$2Fe + O = 2FeO + q$$

Raud(II)oksiid oksüdeerib lisandid (P, S, C, Si, Mn) vastavateks oksiidideks. Fosfor oksüdeerub suhteliselt madalamal temperatuuril:

$$2P + 5FeO = P_2O_5 + 5Fe + q$$

Difosforpentoksiid reageerib räbustist moodustunud kaltsiumoksiidiga ja annab toomasräbu:

$$P_2O_5 + 4CaO = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO + q$$

Kaltsiumoksiid viib ühtlasi räbusse väävli, mis esineb metallis raudsulfiidina (FeS):

$$FeS + CaO = CaS + FeO + q$$

Tekkinud ränioksiid ja mangaanoksiid moodustavad räbu:

$$SiO_2 + MnO = MnSiO_3$$

Kui metalli pinnale on kogunenud uus räbukiht, hakkab metall «keema». Keemist põhjustab süsinikoksiidi intensiivne eraldumine, mis tekib raud(II)oksiidi ja malmis oleva süsiniku reageerimisel:

$$C + FeO = Fe + CO + q$$

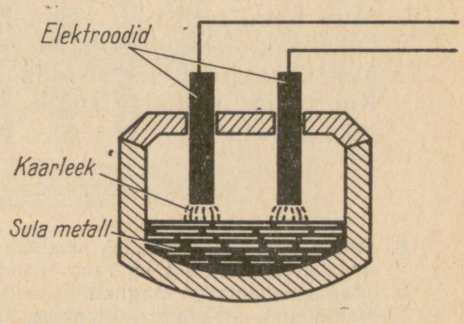
Keemine ühtlustab lisandite oksüdeerumise protsessi. Sulametalli temperatuur tõuseb 1800° C ja enam. Kui keemine on lõppenud, lisatakse ferrosulameid, mis seovad raud(II)oksiidi hapniku.

Martäänahjus saab sõltuvalt voodrist teha 250 kuni 700 sulatust. Seejärel läheb ahi remonti. Martäänahjude mahutavus on 100 kuni 500 tonni.

TERASE ELEKTROMETALLURGIA.

- *Kaarleekahjud ja kõrgsagedus-induktsioonahjud*
- *Elektriahjude eelised*

Paremate terasesortide tootmiseks kasutatakse elektriahje. Viimaseid võib liigitada kaarleekahjudeks ja kõrgsagedus-induktsioonahjudeks. Kaarleekahjudes (joonis 129) saadakse malmi sulatamiseks ja selles olevate lisandite oksüdeerimiseks vajalik soojus süsi- või grafiitelektroodide ja metalli vahel tekkiva kaarleegi soojuse ärakasutamisel. Ahjus võib saavutada temperatuuri üle 2000° C. Kõrgsagedus-induktsioonahjudes saadakse vajalik soojus induktsioonvoolu toimel.



Joon. 129. Kaarleekahju skeem.

Elektriahjude vooder tehakse vastavalt menetlusele kas happelisest või aluselisest tulekindlast materjalist. Elektriahi täidetakse vastava ava kaudu, mis seejärel tihedalt suletakse. Et teras sulatatakse välisõhu ja põlemisgaaside osavõtuta, siis on võimalik selles toota gaasimullidest vaba terast. Malmis olevad lisandid oksüdeeruvad ahju lisatava rauamaagi hapniku toimel.

Elektriahi on kiiresti töökorda viidav ja võimaldab saada palju kõrgemat temperatuuri kui mingi teine sulatusahi. Seega on võimalik selles sulatada eriteraseid, mis sisaldavad selliseid raskesti sulavaid legeerivaid metalle, nagu volframit, vanaadiumi jt.

Elektriahjus saadakse kõrgekvaliteedilisi, soovitud koostisega teraseid.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused on bessemer- ja toomasmeetodi puudused ja kuidas neid välditakse?
2. Mille arvel saavutatakse kõrge temperatuur a) konvertermeetodil, b) martäänmeetodil?
3. Missugused eelised on martäänmeetodil võrreldes konvertermeetodiga?

. . .

4. Mitu tonni koksi (arvestades, et see koosneb 100%-liselt süsinikust) kulub ühe tonni punase rauamaagi redutseerimiseks?
5. 10 g terase põletamisel hapnikuvoolus tekkis 0,2 g süsinikdioksiidi. Mitu protsenti süsinikku oli terases?
6. Mitu tonni terast on võimalik toota 50 tonnist hematiidist, kui maak sisaldab 90% Fe_2O_3 ja terase saagis on 90%?
7. Martäänahju täidis sisaldas 1,4 tonni raudsulfiidi (FeS). Kui palju lubjakivi kulub selles sisalduva väävli viimiseks räbusse?

. . .

8. Antud leiukoha rauamaak sisaldab 80% FeS_2 ja 20% FeAsS. Kui palju seda maaki kulub 1 kg raua saamiseks, kui kaod on 10%?
9. Magnetrauamaagi magnetiidisisaldus oli 89% Fe_3O_4. Lisandid rauda ei sisaldanud. Arvutada selle maagi ühe tonni rauakogus.

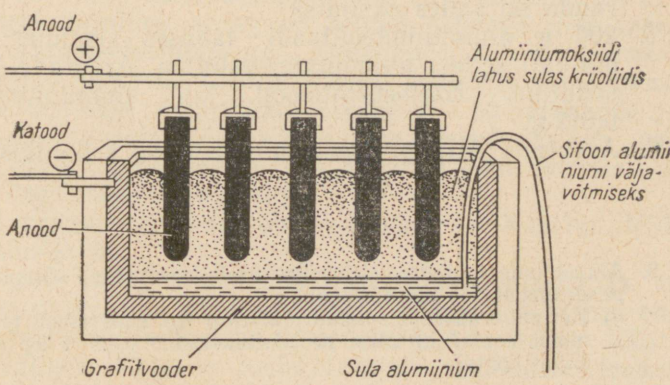
- *Elektrolüüsivanni ehitus*
- *Kasutatav elektrolüüt*
- *Elektrolüüsiprotsessi saadused*

Alumiiniumi toodetakse tööstuses alumiiniumoksiidi elektrolüüsil. Viimast aga saadakse alumiiniumimaakidest — boksiidist ja nefeliinist. Elektrolüüs viiakse läbi elektrolüüsivannis (joonis 130). Vann on ehitatud tulekindlatest kividest. Väljast on ta kaetud teraskestaga, seest aga vooderdatud grafiit- või söeplaatidega. Neisse on paigutatud katoodlatid. Anoodina kasutatakse söeplokke, mis alumise osa ärapõlemise määral laskuvad automaatselt allapoole. Nõnda saavutatakse anoodi võrdne kaugus katoodist. Käesoleval ajal kasutatakse üha laialdasemalt ka täidisanoode. Need kujutavad endast risttahukakujulisi alumiiniumist kesti, mis on täidetud söemassiga.

Alumiiniumoksiid on raskesti sulav aine, seepärast lisatakse elektrolüüsivanni krüoliiti ($AlF_3 \cdot 3NaF$), mis alandab alumiiniumoksiidi sulamistemperatuuri. Elektrolüüdiks on seega alumiiniumoksiidi lahus sulas krüoliidis.

Elektrolüüdi suure takistuse tõttu tõuseb temperatuur vannis kuni 950° C. Selline temperatuur säilitatakse kogu protsessi kestel. Vedelat elektrolüüti katab ülalt tardunud koorik, mis takistab krüoliidi jahtumist.

Alumiiniumoksiid laguneb. Seejuures vabanev hapnik koguneb anoodile ning moodustab selle süsinikuga süsinikoksiidi (CO).



Joon. 130. Alumiiniumi tootmiseks kasutatava elektrolüüsivanni skeem.

Alumiinium koguneb vanni põhjale (katoodile), kust ta perioodiliselt sifooni või vaakuumkopaga välja võetakse.

Tänapäeval ehitatakse elektrolüüsivanne voolutugevusega kuni 140 000 amprit.

Elektrolüüsivann, mis töötab voolutugevusega 50 000 amprit, annab umbes 350 kg alumiiniumi ööpäevas. Elektrienergia kulu 1 kg alumiiniumi saamiseks on 17—19 kWh ja selleks kulub ligikaudu 2 kg alumiiniumoksiidi.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis tähtsus alumiiniumoksiidi elektrolüüsil on krüoliidil?
2. Näidata kaardil alumiiniumimaakide tähtsamad leiukohad Nõukogude Liidus.
3. Missugused on tähtsamad alumiiniumisulamid ja milleks neid kasutatakse?
4. Miks rajatakse alumiiniumi tootmise tehaseid tavaliselt suurte jõgede äärde?

. . .

5. Mitu tonni alumiiniumi on võimalik välja sulatada 13,8 t boksiidist, mille koostist väljendatakse valemiga $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$?
6. Loodusliku boksiidi töötlemisel saadi alumiiniumoksiid, mis sisaldas 0,4% SiO_2 ja 0,08% Fe_2O_3. Mitu protsenti räni ja rauda on selles oksiidis?
7. 200 g alumiiniumsulfaadi lahuses sisalduv alumiinium eraldati sellest alumiiniumoksiidina. Arvutada lahuse protsendiline kontsentratsioon, kui alumiiniumoksiidi oli 0,612 g.
8. Arvutada AlF_3 protsendiline sisaldus krüoliidis.

. . .

9. Alumiiniumi tootmisel elektrolüütiliselt kasutatakse söeanoodi, mis põlemisel moodustab süsinikoksiidi.
   a) Kui palju süsinikku kulub protsessil iga kilogrammi toodetud alumiiniumi kohta? b) Mitu m^3 süsinikoksiidi tekib 1 kg saadud alumiiniumi kohta?

§ 8. METALLURGIA ARENEMINE NÕUKOGUDE LIIDUS.

- *Metallurgia arenemine esimestel viisaastakutel*
- *Metallurgia arenemise põhilised teed tänapäeval*
- *Põhilised suunad värvilise metallurgia arenemises*

Esimene metallurgiatehas Venemaal lasti käiku Uraalis 1701. aastal. Sellest ajast alates on toimunud rauasulamite tootmises pidev areng. Eriti hoogustus metallurgiatööstuse kasv pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni. Revolutsioonieelne Venemaa oli malmi ja terase tootmise alal maailmas viiendal kohal. Esimese maailmasõja ning kodusõja tagajärjel lakkas aga nende tootmine peaaegu täielikult. Metallurgiatööstuse taastamine, rekonstrueerimine ja laiendamine viidi läbi juba esimeste viisaastakute jooksul.

Lisaks NSV Liidu lõunaosas (Donbassis, Dnepri ja Aasovi mere rajoonis) olemasolevale metallurgiabaasile loodi esimeste viisaastakute jooksul uus võimas söe- ja metallurgiabaas — Kuzbass. Metallurgiatehased lasti käiku ka Krivoi-Rogis, Zaporožjes jm.

Sõjajärgsetel viisaastakutel taastati maa lõunaosa metallurgiaettevõtted ja arendati metallurgiatööstust edasi lõunas, Uraalis, Siberis, Nõukogude Liidu Euroopa osa keskrajoonis, Taga-Kaukaasias ja teistes rajoonides. 1958. a. toodeti Nõukogude Liidus malmi 39,6 miljonit tonni, 1965. aastal aga tänu uute kõrgahjude (üle 30) kasutuselevõtmisele juba 66,2 miljonit tonni.

Metallurgia tormiline areng on seotud eelkõige uute maagileiukohtade kasutuselevõtmisega. Nõukogude Liidu rauamaagivarud on tohutu suured. Üksnes Kurski magnetilise anomaalia piirkonnas hinnatakse rauarikkaid maake 25—30 miljardile tonnile. Väiksema rauasisaldusega maakide varud on aga veelgi suuremad. Selle rajooni maagivarud ületavad kümnekordselt näiteks Krivoi-Rogi basseini varusid.

Võimsad rauamaagivarud on avastatud ka Kasahhi NSV-s Kustanai oblastis jm.

Kõrvuti uute maagileiukohtade kasutuselevõtmisega ja uute metallurgiakombinaatide käikulaskmisega pööratakse järjest enam tähelepanu metallurgiatööstuse koopereerimisele teiste tööstusharudega. Näiteks lisatakse fosforivaestele maakidele fosforiiti või apatiiti. See võimaldab terase tootmisel toomasmeetodil saada fosforirikast toomasräbu, mida kasutatakse mineraalväetisena. Boksiiti sisaldavast rauamaagist tekib aga kõrgahjus räbu, mis

on rikas alumiiniumoksiidist. Viimane eraldatakse räbust ning kasutatakse lähteainena alumiiniumi tootmisel.

Metallurgia kõrge arengutempo nõuab järjest uute võimaluste leidmist metallurgiaprotsesside intensiivistamiseks. Peamisteks teedeks on puhta hapniku või hapnikuga rikastatud õhu kasutamine kõrgahjuprotsessil ja terase tootmisel. Efektiivne on ka looduslikku gaasi kasutamine kütusena.

Viimasel ajal tehakse edukaid katseid terase tootmiseks vahetult maakidest. Sel juhul esineb võimalus kasutada koksi asemel otseselt kivisütt, turvast või mõnda muud tahket kütust.

Kiires tempos areneb ka värviline metallurgia. Arengusuunaks on siin peamiselt maakide komplekssе kasutamise täiustamine. Vase-, plii-, nikli- ja tsingimaakide kompleksseks kasutamiseks organiseeritakse käesoleval ajal ühtlasi väävli, väävelhappe, seleeni, telluuri, indiumi, molübdeeni, vismuti, kaadmiumi, koobalti ja teiste metallide ning ühendite tootmine. See saavutatakse põletusahjude heitgaaside ja tolmu ning räbu täieliku ümbertöötamisega.

Haruldaste metallide eraldamiseks jääkproduktidest kasutatakse laialdaselt töötlemist klooriga. Kloriididest redutseeritakse metallid juba elektrolüüsi teel. Edukalt areneb alumiiniumimetallurgia.

Krasnojarski kraisse luuakse odava hüdroelektrienergia ja alumiiniumimaagi nefeliini baasil võimas alumiiniumitööstus. Nefeliin on oma keemiliselt koostiselt kompleksne tooraine, mille töötlemisel kõrvuti alumiiniumiga saadakse odavat tsementi, soodat jm.

Lisa 1.

Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatommassid.

Keemiline element	Ladinakeelne nimetus	Keemiline märk	Loetakse keemilises valemis	Aatommass (ümardatud)
Alumiinium	Aluminium	Al	alumiinium	27
Antimon	Stibium	Sb	stiibium	121,8
Arseen	Arsenicum	As	arseen	74,9
Baarium	Barium	Ba	baarium	137,3
Boor	Borum	B	boor	10,8
Broom	Bromum	Br	broom	79,9
Elavhõbe	Hydrargyrum	Hg	hüdrargürum	200,6
Fluor	Fluorum	F	eff	19
Fosfor	Phosphorus	P	pee	31
Hapnik	Oxygenium	O	oo	16
Hõbe	Argentum	Ag	argentum	107,9
Jood	Iodum	I	jood	126,9
Kaalium	Kalium	K	kaalium	39,1
Kaadmium	Cadmium	Cd	kaadmium	112,4
Kaltsium	Calcium	Ca	kaltsium	40,1
Kloor	Chlorum	Cl	kloor	35,5
Koobalt	Cobaltum	Co	koobalt	58,9
Kroom	Chromium	Cr	kroom	52
Kuld	Aurum	Au	aurum	197
Lämmastik	Nitrogenium	N	enn	14
Magneesium	Magnesium	Mg	magneesium	24,3
Mangaan	Manganum	Mn	mangaan	54,9
Naatrium	Natrium	Na	naatrium	23
Nikkel	Niccolum	Ni	nikkel	58,7
Plaatina	Platinum	Pt	plaatina	195
Plii	Plumbum	Pb	plumbum	207,2
Raud	Ferrum	Fe	ferrum	55,8
Räni	Silicium	Si	siliitsium	28,1
Seleen	Selenium	Se	seleen	79
Strontsium	Strontium	Sr	strontsium	87,6
Süsinik	Carboneum	C	tsee	12
Telluur	Tellurium	Te	telluur	127,6
Tina	Stannum	Sn	stannum	118,7
Tsink	Zincum	Zn	tsink	65,4
Uraan	Uranium	U	uraan	238
Vask	Cuprum	Cu	kuprum	63,5
Vesinik	Hydrogenium	H	haa	1
Vismut	Bismuthum	Bi	vismut	209
Väävel	Sulfur	S	ess	32,1

137

Tähtsamad tunnused sagedamini esinevate mineraalväetiste eristamiseks.

Jrk. nr.	Nimetus ja valem	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Väetislahuse toime			Väetise reageerimine väävelhappe ning vasega	Leegi värvus
				$BaCl_2$ lahusesse	$AgNO_3$ lahusesse	leelise lahusesse (soojendamisel)		
1	Ammooniumnitraat (NH_4NO_3)	valged peened kristallid või pruunid terad	väga hea	ei reageeri	ei reageeri	eraldub ammoniaak (NH_3)	eraldub pruun gaas (NO_2)	—
2	Naatriumnitraat ($NaNO_3$)	valged terad	väga hea	nõrgalt hägune (lisanditest)	vähene sade (lisanditest)	ei reageeri	eraldub pruun gaas (NO_2)	kollane
3	Ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$]	valged või sinakashallid peened kristallid	väga hea	sool- ja äädikhappes lahustumatu valge sade	nõrgalt hägune	eraldub ammoniaak (NH_3)	ei reageeri	—
4	Superfosfaat [$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$]	helehall pulber või terad	lahustub osaliselt	äädikhappes peaaegu täiesti lahustuv valge sade	lahjendatud lämmastikhappes lahustuv kollane sade; lahus värvub kollaseks	ei reageeri	ei reageeri	tellispunane
5	Kaaliumkloriid (KCl)	valged kristallid	väga hea	ei reageeri	ammooniumhüdroksiidis lahustuv valge sade	ei reageeri	ei reageeri	kollane; läbi sinise klaasi vaadeldes lilla

Mineraalide kõvadusastmik

(Mohsi järgi).

Kõige pehmemaks mineraaliks on talk (1 kõvadusühik) ja kõige kõvemaks teemant (10 kõvadusühikut). Suurema kõvadusega mineraal kriimustab pehmema mineraali pinda.

Kõvadus-ühik	Mineraal
1	talk
2	kips
3	kaltsiit, lubjapagu
4	sulapagu
5	apatiit
6	ortoklass (põldpagu)
7	kvarts
8	topaas
9	korund
10	teemant

Mohsi skaalat asendavateks esemeteks võivad olla:

	kõvadus ligikaudu
pehme pliiats	1
küüs	2—2,5
vaskraha	3—4
klaasitükk	5
noatera	6
viil	7

Mõnede ainete kõvadus Mohsi järgi:

Alumiinium	2	Raud	4—5
Graniit	6,5—7	Teras	5—8,5
Grafiit	1—2	Tina	2
Jää	1,5	Tsink	4
Kivisüsi	2—2,5	Vask	2,5—3
Kuld	2,5—3	Vasksulfaat	2
Marmor	3—4	Väävel	1,5—2,5
Plii	1,5		

Ioonide nimetused ja valemid.

Iooni valem	Iooni nimetus	Iooni valem	Iooni nimetus
H^+	vesinikioon	Fe^{3+}	raud(III)ioon
Cl^-	kloriidioon	OH^-	hüdroksiidioon
Br^-	bromiidioon	SO_3^{2-}	sulfitioon
I^-	jodiidioon	SO_4^{2-}	sulfaatioon
S^{2-}	sulfiidioon	NO_3^-	nitraatioon
O^{2-}	oksiidioon	PO_4^{3-}	fosfaatioon
K^+	kaaliumioon	CO_3^{2-}	karbonaatioon
Ca^{2+}	kaltsiumioon	SiO_3^{2-}	silikaatioon
Cu^{2+}	vask(II)ioon		

Soolade ja aluste lahustuvus vees (temperatuuril 18° C).

Anioon \ Katioon	$^{+1}$K	$^{+1}$Na	$^{+2}$Ba	$^{+2}$Ca	$^{+2}$Mg	$^{+3}$Al	$^{+3}$Cr	$^{+2}$Fe	$^{+3}$Fe	$^{+2}$Mn	$^{+2}$Zn	$^{+1}$Ag	$^{+2}$Hg	$^{+2}$Cu	$^{+2}$Pb
^{-1}OH	l	l	l	vl	vl	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
^{-1}Cl	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	e	l	l	vl
^{-2}S	l	l	l	vl	l	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$^{-2}SO_3$	l	l	e	e	e	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$^{-2}SO_4$	l	l	e	vl	l	l	l	l	l	l	l	vl	l	l	e
$^{-3}PO_4$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
$^{-2}CO_3$	l	l	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
$^{-2}SiO_3$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	—	e	e
$^{-2}NO_3$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l

Arvud tähistavad valentsi. Tabelis täht «l» tähendab lahustuvat, «vl» — raskesti lahustuvat, «e» — lahustumatut ühendit.

Hapete ja aluste tihedused
(15° C juures).

Protsendiline sisaldus	HCl	HNO_3	H_2SO_4	NaOH	KOH	NH_3
4	1,019	1,022	1,027	1,046	1,033	0,983
8	1,039	1,044	1,055	1,092	1,065	0,967
12	1,059	1,068	1,083	1,137	1,100	0,953
16	1,079	1,093	1,112	1,181	1,157	0,939
20	1,100	1,119	1,143	1,225	1,176	0,926
24	1,121	1,145	1,174	1,268	1,217	0,913
28	1,142	1,171	1,205	1,310	1,263	0,903
32	1,163	1,198	1,238	1,352	1,310	0,893
36	1,183	1,225	1,273	1,395	1,358	0,884
40	—	1,251	1,307	1,437	1,411	—
44	—	1,277	1,342	1,478	1,460	—
48	—	1,303	1,380	1,519	1,511	—
52	—	1,328	1,419	1,560	1,564	—
56	—	1,351	1,460	1,601	1,616	—
60	—	1,373	1,503	1,643	—	—
64	—	1,394	1,547	—	—	—
68	—	1,412	1,594	—	—	—
72	—	1,429	1,640	—	—	—
76	—	1,445	1,687	—	—	—
80	—	1,460	1,732	—	—	—
84	—	1,474	1,776	—	—	—
88	—	1,486	1,808	—	—	—
92	—	1,496	1,830	—	—	—
96	—	1,504	1,840	—	—	—
100	—	1,552	1,838	—	—	—

Nõukogude Liidu maavarade kaart.

Lisa 7.



Jrk. nr.	Avastatav ioon	Reaktiiv	Analüüsi käik
			I. Kati
1	Vesinikioon, H^+	Lakmus (sinine)	Asetada lahusesse lakmuspaberi riba.
2	Ammooniumioon, NH_4^+	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada määratavale lahusele leelise lahust ja soojendada.
3	Kaaliumioon, K^+	Leekreaktsioon	Puhastada terastraat leegis kuumutamisega, kasta ta määratavasse lahusesse ning viia leeki.
4	Naatriumioon, Na^+	Leekreaktsioon	Puhastada terastraat leegis kuumutamisega, kasta ta määratavasse lahusesse ning viia leeki.
5	Kaltsiumioon, Ca^{2+}	Oblikhape	Lisada analüüsitavale lahusele oblikhapet.
6	Vask(II)ioon, Cu^{2+}	Raud, Fe	Asetada lahusesse raudtraat või -nael.
7	Raud(III)ioon, Fe^{3+}	Tiotsüanaatioon, SCN^-	Lisada lahusele paar tilka kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi lahust.
8	Alumiiniumioon, Al^{3+}	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada lahusele veidi leelise lahust.
			II. Ani
9	Hüdroksiidioon, OH^-	Lakmus (punane), fenoolftaleiin	Asetada lahusesse lakmuspaberi riba. Lisada lahusele paar tilka fenoolftaleiini lahust piirituses.
10	Kloriidioon, Cl^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
11	Jodiidioon, I^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
12	Sulfaatioon, SO_4^{2-}	Baariumioon, Ba^{2+}	Lisada lahusele baariumisoola lahust.

anioonide analüüs.

Reaktsiooni võrrand	Tunnus
o o n i d.	
	Lakmus muutub punaseks.
$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$ $NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = NH_3\uparrow + + H_2O + Na^+ + Cl^-$	Ammoniaagi lõhn. Märg punane lakmuspaber värvub siniseks.
— —	Leek värvub lillaks. Leek värvub kollaseks.
$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2H^+$	Tekib valge sade.
$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$ $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Fe = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu$	Punane vasekiht.
$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$ $Fe^{3+} + 3Cl^- + 3K^+ + 3SCN^- = = Fe(SCN)_3 + 3K^+ + 3Cl^-$	Tekkiv raud(III)tiotsüanaat värvib lahuse veripunaseks.
$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$ $Al^{3+} + 3Cl^- + 3Na^+ + 3OH^- = = Al(OH)_3 + 3Na^+ + 3Cl^-$	Valge sade, mis lahustub nii happes kui ka leelises.
o o n i d.	
— —	Lakmus värvub siniseks. Lahus vaarikpunane.
$Cl^- + Ag^+ = AgCl$ $Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCl\downarrow + + Na^+ + NO_3^-$	Valge kohupiimataoline sade, mis ei lahustu lämmastikhappes, kuid lahustub ammoniaakhüdraadis
$I^- + Ag^+ = AgI$ $Na^+ + I^- + Ag^+ + NO_3^- = AgI\downarrow + + Na^+ + NO_3^-$	Kollane hõbejodiidi sade.
$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$ $2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$	Valge baariumsulfaadi sade, mis ei lahustu sool- ega lämmastikhappes.

Jrk. nr.	Avastatav ioon	Reaktiiv	Analüüsi käik
13	Karbonaatioon, CO_3^{2-}	Hape	Lahusele või tahkele soolale lisada veidi mingit hapet.
14	Nitraatioon, NO_3^-	H_2SO_4 (konts.) ja Cu	Lisada lahusele veidi kontsentreeritud väävelhapet ning asetada sinna vasetükike. Soojendada.
15	Fosfaatioon, PO_4^{3-}	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
16	Sulfiidioon, S^{2-}	Vask(II)ioon, Cu^{2+}	Lisada kahevalentse vase- või kaadmiumisoola lahust.
		Kaadmiumioon, Cd^{2+}	

III. Mõnede liht- ja

17	Süsinikdioksiid, CO_2	Kaltsiumhüdroksiid, $Ca(OH)_2$	Gaasi juhtida läbi lubjavee.
18	Hapnik, O_2	Hõõguv pird	Purki, milles on gaas, asetada hõõguv pird.
19	Trihapnik (osoon), O_3	Kaaliumjodiid, KI	Purki, milles on gaas, asetada kaaliumjodiidis niisutatud filterpaberi riba.
		Kaaliumjodiidi lahus koos tärkliskliistriga	Gaasi juhtida läbi kaaliumjodiidi lahuse, millele on lisatud tärkliskliistrit.
20	Jood, I_2	Tärklis	Lahusele lisada tärklise lahust.

Reaktsiooni võrrand	Tunnus
$2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 \uparrow$ $2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- =$ $= H_2O + CO_2 \uparrow + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$	Intensiivne süsinikdioksiidi eraldumine.
$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4;$ $4\,HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$	Eraldub pruun lämmastikdioksiid.
$PO_4^{3-} + 3\,Ag^+ = Ag_3PO_4$ $3Na^+ + PO_4^{3-} + 3Ag^+ + 3NO_3^- =$ $= Ag_3PO_4 \downarrow + 3\,Na^+ + 3\,NO_3^-$	Tekib kollane hõbefosfaadi sade.
$2H^+ + S^{2-} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} = CuS \downarrow +$ $+ 2\,H^+ + SO_4^{2-}$	Must vask(II)sulfiidi sade.
$2\,H^+ + S^{2-} + Cd^{2+} + SO_4^{2-} = CdS \downarrow +$ $+ 2\,H^+ + SO_4^{2-}$	Kollane kaadmiumsulfiidi sade.
liitainete tõestamine.	
$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$	Lubjavesi muutub tekkiva kaltsiumkarbonaadi tõttu häguseks.
$C + O_2 = CO_2$	Pird süttib.
$O_3 \rightarrow O_2 + O$ $2\,KI + H_2O + O = 2\,KOH + I_2$	Filterpaber värvub tekkiva joodi toimel pruuniks.
—	Tärklis värvub tekkiva joodi toimel siniseks.
—	Lahus värvub siniseks.

SISUKORD.

I. Arvutusi gaasiliste ainetega 3
§ 1. Gaaside gramm-molekuli ruumala (mooliruumala) . . . 3
§ 2. Avogadro seadus 5
§ 3. Arvutusi gaasiliste ainetega 10

II. Hapniku alarühma elemendid 15
§ 1. Hapniku ja väävli asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus 15
§ 2. Väävel 15
§ 3. Divesiniksulfiid (väävelvesinik) 23
§ 4. Vääveldioksiid 26
§ 5. Vääveltrioksiid 28
§ 6. Väävelhape 31
§ 7. Väävelhappe tähtsus rahvamajanduses 37
§ 8. Keemiliste reaktsioonide kiirus ja seda mõjutavad tegurid . 39
§ 9. Katalüüs 42
§ 10. Keemiliste reaktsioonide pöörduvus. Keemiline tasakaal . . 44
§ 11. Väävelhappe tootmise kontaktmenetlus 47
§ 12. Lühiülevaade VI rühma pea-alarühma elementidest . . . 51

III. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 55
§ 1. Ainete lahustumise mehhanism ja elektrolüütiline dissotsiatsioon 55
§ 2. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon 60
§ 3. Ioonide omadused 64
§ 4. Dissotsiatsiooniaste. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid . . 68
§ 5. Ioonivahetusreaktsioonid 72
§ 6. Oksüdatsiooni-reduktsiooni- ehk redoksreaktsioonid . . . 75
§ 7. Ioniidid 80
§ 8. Soolade hüdrolüüs 84
§ 9. Ühendite omaduste sõltuvus aatomi ehitusest 87
§ 10. Lahuste ja sulatatud soolade elektrolüüs 91

IV. Lämmastik ja fosfor 96
§ 1. Lämmastiku ja fosfori asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus 96
§ 2. Lämmastik 96
§ 3. Ammoniaak 100
§ 4. Ammooniumisoolad 105
§ 5. Lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid 110
§ 6. Lämmastikhape 114
§ 7. Lämmastikhappe soolad — nitraadid 118
§ 8. Lämmastikhappe ja nitraatide kasutamine 121
§ 9. Fosfor 123
§ 10. Fosfori ühendid hapnikuga 129
§ 11. Lühiülevaade V rühma pea-alarühma elementidest . . . 131
§ 12. Mineraalväetised 133
§ 13. Lämmastikuühendite tootmine 139
§ 14. Fosfor- ja kaaliumväetiste tootmine 148

V. Süsinik ja räni 153
§ 1. Süsiniku ja räni asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus 153
§ 2. Süsinik 153
§ 3. Süsiniku hapnikuühendid 166
§ 4. Tähtsamad kütused 180
§ 5. Räni 184
§ 6. Silikaaditööstus 192
§ 7. Lühiülevaade IV rühma pea-alarühma elementidest . . . 201

VI. Metallid 202
§ 1. Metallide üldised omadused 202
§ 2. Leelismetallid 232
§ 3. Kaltsium 243
§ 4. Alumiinium 259
§ 5. Kroom 270
§ 6. Raud 273
§ 7. Metallurgia 284
§ 8. Metallurgia arenemine Nõukogude Liidus 303

Lisad 305

Хэрги Карик, Вяйно Ратассепп.

ХИМИЯ ДЛЯ IX—X КЛ.

На эстонском языке.

Художественное оформление А. Сядэ.

Издательство «Валгус».
Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja I. Pikas. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja E. Ainla.

Korrektorid H. Kahar ja V. Leibak.

Laduda antud 19. II 1969. Trükkida antud 29. V 1969. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2, 60×84/16. Trükipoognaid 20. Tingtrükipoognaid 18,60. Arvestuspoognaid 17. Trükiarv 11 000. MB-06057. Tellimuse nr. 1289. Hans Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. I.

Hind 30 kop.

Kontrolleksemplar

30 kop.

A-29866

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00410932 0