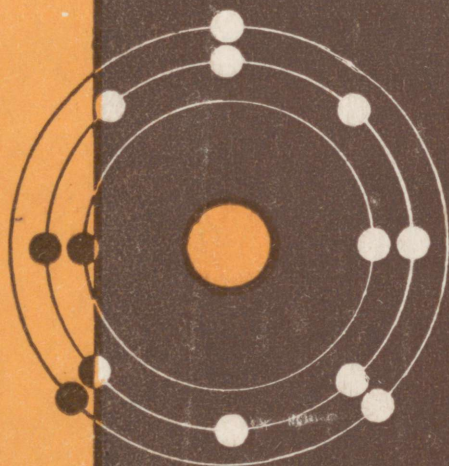


K. PRINKMAN

# KEEMIA



IX

KLASSILE

AKA

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

\* L a n t a a

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

\*\* A k t i n

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

mentide rühmad

VI		VII		VIII			0
		(H)					<sup>2</sup> <sub>4,003</sub> He Heelium
<sup>8</sup> <sub>16,0000</sub> O Hapnik	<sup>9</sup> <sub>19,00</sub> F Fluor						<sup>10</sup> <sub>20,183</sub> Ne Neoon
<sup>16</sup> <sub>32,066</sub> S Väävel	<sup>17</sup> <sub>35,457</sub> Cl Kloor						<sup>18</sup> <sub>39,944</sub> Ar Argoon
<sup>24</sup> <sub>52,01</sub> Cr Kroom	<sup>25</sup> <sub>54,94</sub> Mn Mangaan	<sup>26</sup> <sub>55,85</sub> Fe Raud	<sup>27</sup> <sub>58,94</sub> Co Koobalt	<sup>28</sup> <sub>58,69</sub> Ni Nikkel			
<sup>34</sup> <sub>78,96</sub> Se Seleen	<sup>35</sup> <sub>79,916</sub> Br Broom						<sup>36</sup> <sub>83,80</sub> Kr Krüptoon
<sup>42</sup> <sub>95,95</sub> Mo Molübdeen	<sup>43</sup> <sub>(99)</sub> Tc Tehneetsium	<sup>44</sup> <sub>101,1</sub> Ru Ruteenium	<sup>45</sup> <sub>102,91</sub> Rh Roodium	<sup>46</sup> <sub>106,7</sub> Pd Pallaadium			
<sup>52</sup> <sub>127,61</sub> Te Telluur	<sup>53</sup> <sub>128,91</sub> J Jood						<sup>54</sup> <sub>131,3</sub> Xe Ksenoon
<sup>74</sup> <sub>183,92</sub> W Volfram	<sup>75</sup> <sub>186,31</sub> Re Reenium	<sup>76</sup> <sub>190,2</sub> Os Osmium	<sup>77</sup> <sub>192,2</sub> Ir Iriidium	<sup>78</sup> <sub>195,23</sub> Pt Plaatina			
<sup>84</sup> <sub>(210)</sub> Po Poloonium	<sup>85</sup> <sub>(210)</sub> At Astatiin						<sup>86</sup> <sub>(222)</sub> Rn Radoon
RO <sub>3</sub>		R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		RO <sub>4</sub>			
RH <sub>2</sub>		RH					

niidiid

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

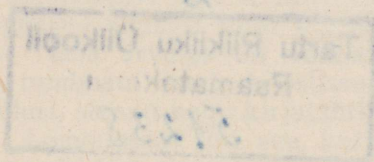
iidiid

<sup>97</sup> <sub>(249)</sub> Bk Berkelium	<sup>98</sup> <sub>(249)</sub> Cf Kalifornium	<sup>99</sup> <sub>(255)</sub> E Einsteinium	<sup>100</sup> <sub>(255)</sub> Fm Fermium	<sup>101</sup> <sub>(256)</sub> Mv Mendelevium	<sup>102</sup> <sub>(253)</sub> No Nobeelium	103
--	--	---	---	---	---	-----

KARL PRINKMAN

# KEEMIA

IX KLASSILE



EESTI RIIKLIK KIRJASTUS  
TALLINN 1961

Lubatud  
Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt.



ARHIIVKOGU

## I peatükk.

### D. I. MENDELEJEVI KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISUSE SEADUS JA PERIOODILINE SÜSTEEM.

#### § 1. Sissejuhatus.

Kujutlused keemilistest elementidest tekkisid juba kauges minevikus, kuid ligikaudu sada aastat tagasi muutusid nad selleks harmooniliseks süsteemiks, mis tänapäeval moodustab keemiaalaste teaduste aluse. Selle suure teadusliku tähtsusega süsteemi loomine on tihedalt seotud kahe ülemaailmse kuulsusega teadlase — M. V. Lomonossovi ja D. I. Mendelejevi — nimega.

M. V. Lomonossov omistas suurt tähtsust keemiliste elementide uurimisele. Tema arvates oli võimatu uurida põhjalikult ainete omadusi, tundmata nende koostisse kuuluvate keemiliste elementide omadusi, samuti nagu kirjatähti tundmata on võimatu õppida lugema. Lomonossov oli see, kes pani aluse tänapäeva arusaamadele keemilistest elementidest.

Lomonossovi ideid jätkas ja arendas edasi teine suur vene teadlane — D. I. Mendelejev, kelle arvates õpetus keemilistest elementidest moodustab keemia aluse. Mendelejev avastas keemiliste elementide perioodilisuse seaduse ning arendas lõplikult välja õpetuse keemilistest elementidest. Ta rajas keemiale uue, teadusliku aluse ning määras ette keemia edasise arengusuuna.

Igivanast ajast tuntakse juba niisuguseid lihtaineid, nagu kuld, vask, raud ja tina. Hiljem õpiti tundma ka selliseid lihtaineid, nagu hõbe, plii, elavhõbe, väävel, süsinik jt.

XVI sajandi lõpuks tundsid teadlased ligi 15 ainet, mida lihtainetena arvati keemiliselt lagundamatuteks.

XVIII sajandi lõpuks oli avastatud veel rida uusi keemilisi elemente, mistõttu nende üldarv ulatus juba 31-ni.

XIX sajandi algul avastati leelismetallid. Uute looduses esinevate lihtainete otsingul avastati järjest uusi keemilisi elemente.

Uute keemiliste elementide avastamisega käis kaasas ka nende omaduste uurimine. Määrati kindlaks keemiliste elementide aatomkaalud ning kehtestati nende tähistamiseks kõikidele maadele kohustuslikud tähised, nn. keemiliste elementide sümbolid.

Möödunud sajandi 50-ndates aastates kirjeldati keemia käsiraamatutes juba üle 50 keemiliselt lagundamata aine, kuna Mendelejevi teadusliku tegevuse algaastail ulatus tuntud keemiliste elementide arv 63-ni.

XIX sajandi teisel poolel kogunes keemia alal väga rikkalik katseline materjal. Selleks ajaks oli uuritud kõikide tol ajal tuntud keemiliste elementide kui ka nende rohkearvuliste, mitmesse tuhandesse ulatuvate ühendite omadusi. Tekkis keemiliste elementide ja nende ühendite klassifitseerimise vajadus. Enamik selle aja teadlasi arvas, et keemilised elemendid on üksteisest täiesti sõltumatud ning et nendel pole midagi ühist üksteisega.

Keemiliste elementide klassifitseerimise vajadust suurendas uute keemiliste elementide pidev avastamine. Seejuures oli nende avastamine täiesti juhuslik ning sellel polnud näha mingit lõppu, sest teadlased töötasid pimesi. „Puudus teaduse latern,“ kirjutab Mendelejev. Keegi ei teadnud, kus kohas ja missuguses aines on võimalik avastada mingit uut keemilist elementi, missugused on selle veel avastamata keemilise elemendi omadused ja ühendid. Teadlastel tuli lahendada küsimus, kas üldse on võimalik ennustada uute keemiliste elementide avastamist. Selle küsimuse lahendamiseks tuli kõigepealt leida süsteem, mis oleks hõlmanud kõiki keemilisi elemente.

Hiilgavalt lahendas kõik need põhiküsimused vene suur teadlane D. I. Mendelejev, kes avastas süsteemi keemiliste elementide klassifitseerimiseks ja samaaegselt avastas keemia tähtsaima seaduse — perioodilisuse seaduse.

## § 2. Keemiliste elementide klassifikatsioon.

Juba möödunud sajandi algul jaotati kõik keemilised elemendid kahte suurde rühma: metallideks ja mittemetallideks (metalloidid). Selle põhjuseks oli asjaolu, et keemilised elemendid erinevad lihtainete kujul üksteisest niihästi oma füüsikaliste kui ka keemiliste omaduste poolest.

Tuletame meelde, et keemilise elemendi tähtsamateks omadusteks on tema aatomkaal ja valents ning keemilise elemendi tekitatud hapnikuühendi aluseline või happeline iseloom.

Metallide tähtsamaid füüsikalisi ja keemilisi omadusi võib iseloomustada järgmiselt.

*Füüsikalised omadused.* Metallid on tavalisel temperatuuril peamiselt tahked ained, neil on metalne läige ning nad juhivad hästi elektrit ja soojust. Peale selle on enamik metalle hästi sepistatavad ja venitatavad.

*Keemilised omadused.* Metallide hulka kuuluvatel keemilistel elementidel on kindel valents hapniku suhtes; nende oksüüdide hüdraadid kuuluvad aluste klassi; nende aatomid võivad asendada hapete molekulide koostisse kuuluvaid vesiniku aatomeid, moodustades seejuures soolasid; nad ei ühine vahetult vesinikuga.

Mittemetallide (metalloidide) tähtsamaid füüsikalisi ja keemilisi omadusi iseloomustab järgmine kokkuvõte.

*Füüsikalised omadused.* Mittemetallid esinevad tavalisel temperatuuril nii tahkes, vedelas kui ka gaasilises olekus; enamikul nendest puudub metalli läige; nad juhivad halvasti elektrit ja soojust. Tahked mittemetallid on haprad ning purunevad seetõttu kergesti.

*Keemilised omadused.* Mittemetallide hulka kuuluvatel keemilistel elementidel on püsiv valents vesiniku suhtes, kuid muutuv valents hapniku suhtes; nende oksüüdide hüdraadid on hapeliste omadustega ning kuuluvad hapete klassi; nad moodustavad vesinikuga püsivaid gaasilisi ühendeid.

Metalliliste keemiliste elementide tüüpiliseks esindajaks on näiteks naatrium. Naatriumi aatomkaal on 23 h.-ü., tema valents

hapniku suhtes on üks ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja tema oksüüdi hüdraat naatriumhüdrosüüd ( $\text{NaOH}$ ) kuulub aluste klassi. Naatrium annab hapetega rea soolasid, näiteks  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jt.

Mittemetalliliste keemiliste elementide tüüpiliseks esindajaks on näiteks väävel. Väävli aatomkaal on 32 h.-ü., tema valents

vesiniku suhtes on kaks ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ning muutuv valents hapniku suhtes on neli ja kuus ( $\text{SO}_2$  ja  $\text{SO}_3$ ). Väävli oksüüdide hüdraadid — väävlishape ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) ja väävelhape ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) — kuuluvad hapete klassi.

Tuleb aga tähendada, et puudub terav piir metalliliste ja mittemetalliliste keemiliste elementide vahel, sest on olemas rida keemilisi elemente, mis lihtainetena on metallid, keemilistes ühendites aga avaldavad mittemetallide omadusi. Selliste keemiliste elementide näiteks on alumiinium. Sarnaselt metallidega on alumiiniumil püsiv valents hapniku suhtes, kuid tema oksüüdi hüdraadil on aluseliste omaduste kõrval ka happelised omadused, sest alumiiniumhüdrosüüd [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] annab soolasid nii hapete (näiteks  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$  jt.) kui ka tugevate leelistega reageerimisel (näiteks  $\text{NaAlO}_2$ , mis on alumiiniumhappe sool). Seega on alumiinium amfoteerne keemiline element. Samasuguste amfoteer- sete omadustega on tsink, kroom, mangaan ja mõned teised keemilised elemendid, mis annavad nii hapete kui ka leelistega ühinemisel soolasid. Seevastu võivad mõned mittemetallilised keemilised elemendid, näiteks jood ja boor, avaldada ka mõningaid metallidele iseloomulikke omadusi, moodustades hapetega järgmisi soolatüüpi ühendeid:  $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{BPO}_4$ .

Tuntakse keemilisi elemente, mis omaduste poolest ei sarnane metallide ega mitmetallidega. Niisugusteks keemilisteks elementideks on näiteks inertsed gaasid heelium, neon, argoon jt., millede aatomid ei ühine keemiliselt teiste keemiliste elementide aatomitega. Järelikult ei ole keemiliste elementide klassifitseerimine metallideks ja mitmetallideks täiesti täpne.

Peale keemiliste elementide klassifitseerimise metallideks ja mitmetallideks hakati XIX sajandi keskel keemilisi elemente klassifitseerima ka nende põhiliste keemiliste omaduste järgi sarnaste keemiliste elementide rühmadeks ehk nn. loomulikeks rühmadeks. Niisugused meile juba tuntud keemiliste elementide loomulikud rühmad on näiteks leelismetallide rühm, halogeenide rühm ja hapnikurühm, milledesse kuuluvate keemiliste elementide sarnasust või erinevust aitavad selgitada tabelid 1, 2 ja 3.

Tabel 1

1. Leelismetallide rühm.

	Liitium Li	Naatrium Na	Kaalium K	Rubiidium Rb	Tseesium Cs
Aatomkaal . . . . .	6,94	22,997	39,096	85,48	132,9
Oksüüdid . . . . .	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O
Hüdroksüüdid . . . . .	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Aluste iseloom . . . . .	tugevad alused				
Aluseliste omaduste tugevus . . . . .	➤—————kasvab—————➤				
Tüüpilised soolad . . . . .	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Valents hapniku suhtes . . . . .	1	1	1	1	1
Keemiline aktiivsus	➤—————kasvab—————➤				

Tabel 2

2. Halogeenide rühm.

	Fluor F	Kloor Cl	Broom Br	Jood J
Aatomkaal . . . . .	19	35,45	79,9	126,9
Vesinikuühendid . . . . .	HF	HCl	HBr	HJ
Valents vesiniku suhtes . . . . .	1	1	1	1
Keemiline aktiivsus . . . . .	➤—————nõrgeneb—————➤			
Tüüpilised soolad . . . . .	NaF	NaCl	NaBr	NaJ

Loomulike rühmade tundmaõppimisel käsitlesime antud rühma kuuluvate keemiliste elementide sarnasust ja erinevust ning keemiliste elementide rühmade erinevusi. Me pöörasime tähelepanu antud rühma keemiliste elementide aatomkaalude ning nende omaduste vastastikusele sõltuvusele. Seejuures jõudsime järele-

## 3. Hapnikurühm.

	Hapnik O	Väävel S	Seleen Se	Telluur Te
Aatomkaal . . . . .	16	32	78,9	127,6
Vesinkühendid . . . . .	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Oksüüdid . . . . .	—	SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
		SO <sub>3</sub>	SeO <sub>3</sub>	TeO <sub>3</sub>
Happed . . . . .	—	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>
Valents vesiniku suhtes . . . . .	2	2	2	2
Valents hapniku suhtes . . . . .	—	4 ja 6	4 ja 6	4 ja 6

dusele, et keemiliste elementide omadused muutuvad kindlas korras aatomkaalu suurenemisega.

Keemiliste elementide jaotamine „loomulikeks rühmadeks“ oli esimeseks ajalooliseks etapiks keemiliste elementide klassifitseerimise alal. Need rühmad olid aga lahus, üksteisest eraldatud ning nende seos polnud veel kindlaks tehtud, milline asjaolu tugevasti pidurdas keemia arenemist.

Oli vaja leida õige keemiliste elementide klassifitseerimise põhimõte. Selle põhimõtte avastajaks oli geniaalne vene teadlane D. I. Mendelejev.

## D. I. MENDELEJEV.

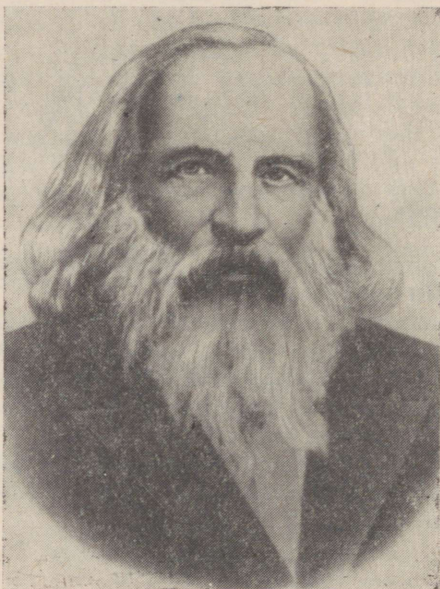
Dmitri Ivanovitš Mendelejev sündis aastal 1834 Tobolski linnas — tsaari terrori ohvrite väljasaatmise kohas. Siia olid välja saadetud dekabristid ja Venemaa teised silmapaistvad inimesed, kes linna ühiskondlikule elule avaldasid oma progressiivset-demokraatlikku mõju. Tobolskisse oli „vabamõtlemise ja kuritegeliku alistumatus“ pärast Nikolai-aegsele režiimile saadetud ka Mendelejevi isa. Viimane töötas selles linnas algul õpetajana, seejärel aga kohaliku gümnaasiumi direktorina.

Juba noores eas paistis Mendelejev välja oma erakordsete annete ja suurepärase mälu poolest. Seitsmeaastaselt astus ta Tobolski gümnaasiumi, kus avaldas suurt huvi füüsika ja matemaatika vastu. Pärast gümnaasiumi lõpetamist aastal 1850 astus Mendelejev 17-aastase noorukina Peterburi Pedagoogilise Instituudi füüsika-matemaatika fakulteedi, kus temaga koos õppis ka tulevane revolutsionäär-demokraat N. A. Dobroljubov.

Iseloomustades Mendelejevi üliõpilasaastaid, tuleb tähendada, et juba sel perioodil oli ta vene revolutsionääride-demokraatide N. A. Dobroljubovi ja N. G. Tšernõševski ideede mõju all. Tänu sellele suutis Mendelejev välja kannatada instituudis valitsevat rõhumissüsteemi ja anduda edukalt teadusele. Eriti huvitus ta keemiast, füüsikast ja matemaatikast. Mendelejev õppis silmapaistvate vene teadlaste juhtimisel: keemiat kuulas ta A. A. Voskressenski, füüsikat E. M. Lentsi ja matemaatikat M. V. Ostrogradski juures. Instituudis hämmastas Mendelejev kõiki oma suure tööõime ja andekusega. Juba üliõpilasena kirjutas ta kaks teaduslikku tööd mineraloogia alal.

Aastal 1855 lõpetas ta instituudi esimesena kuldmedaliga ja ta jäeti instituudi juurde end teaduslikule tööle ette valmistama. Nõrga tervise pärast aga sõitis ta arstide soovitusel lõunasse, kus töötas gümnaasiumiõpetajana esmalt Simferopolis ja hiljem Odessas. Aasta pärast, tulnud tagasi Peterburisse, kaitses ta magistri-väitekirja ja määrati Peterburi ülikooli dotsendiks.

Aastal 1865 kaitses ta keemiadoktori väitekirja ja valiti aastal 1867 Peterburi ülikooli professoriks, kus ta 23 aastat järgemööda, s. t. aastani 1890, oli keemia kateedri juhatajaks. See periood oli Mendelejevi pedagoogilise tegevuse ja loomingu õitseage.



D. I. Mendelejev (1834—1907).

Iseloomustades Mendelejevi teaduslikku tegevust, tuleb rõhutada tema teaduslike tööde ja huvide originaalsust, ulatust ja mitmekülgust. Mendelejevi peamiseks teeneks aga on perioodilisuse seaduse avastamine ja keemiliste elementide perioodilise süsteemi loomine (1869), mis tegi tema nime surematuks ülemaailmses teaduses. Perioodilisuse seadus ja elementide perioodiline süsteem on aluseks õpetusele aatomitest ja keemilistest elementidest.

Aastail 1869 kuni 1871 ilmus Mendelejevi klassikaline teos „Keemia alused“, mis on koostatud Mendelejevi poolt Peterburi ülikoolis peetud loengute põhjal. Nimetatud teos on seni ilmunud kolmeteistkümnes väljaandes ja on tõlgitud paljudesse keeltesse. See raamat on ka praegu iga keemiku käsiraamatuks.

D. I. Mendelejevi huvide ring oli väga suur: oma töödes püstitas ja lahendas ta küsimusi, millel oli suur teaduslik, rahvamajanduslik ja poliitiline tähtsus Venemaa jaoks.

Vesilahuste uurimise tulemusena esitas Mendelejev oma kuulsa hüdratatsiooniteooria, mis käsitleb tahkete ainete lahustumisprotsessi vees ja mille põhjal lahustatav aine moodustab veega eriliiki keemilisi ühendeid. Temale kuulub ka gaaside kriitilise temperatuuri avastamine. Mendelejev töötas palju Venemaa loodusvarade tundmaõppimise alal; temale kuulub kivisöe maa-aluse gaasistamise idee. Tegeldes naftaleiukohtade uurimisega, püstitas Mendelejev oma teooria nafta tekkimise kohta, esitas Bakuu—Batumi naftajuhtme projekti, soovitas nafta ja selle töötlemissaaduste ratsionaalsemat kasutamist tööstuses. Mendelejevit huvitas ka tärkav õhuasjandus, mis andis võimaluse uurida

atmosfääri ülemisi kihte. Aastal 1887 sooritas Mendelejev teaduslikul eesmärgil üksi lennu õhupallil, millist lendu tuleb lugeda tol ajal ohtlikuks ja väljapaistvaks teoks 53-aastase teadlase poolt.

Mendelejev tegeles ka sõjakeemia küsimustega ja avastas suitsuta püssirohu uue liigi. Huvituses Põhja-Jäämere mereteedest ja Põhjanabast, töötas ta koos admiral Makaroviga välja jäälõhkuja projekti. Temale kuulub ka Mõõtude ja Kaalude Palati kui teadusliku asutuse loomise au Venemaal.

Suures vene geeniuses D. I. Mendelejevis on teoreetilise mõtlemise sügavus ja vägevus liitunud praktilise tegevuse laiaulatuslikkusega. Õigusega nimetatakse Mendelejevit XIX sajandi Lomonossoviks. Tema teaduslik tegevus haarab teaduse paljusid alasid. Mendelejevi trükis avaldatud 431-st tööst on 40 pühendatud keemiale, 106 füüsikalisele keemiale, 99 füüsikale, 22 geofüüsikale, 99 tehnikale ja tööstusele, 36 majanduslikele ja ühiskondlikele küsimustele ning ülejäänud 29 muudele teemadele.

Paljudele D. I. Mendelejevi teaduslikele töödele, eriti aga ta geniaalse perioodilise seaduse avastamisele, sai osaks sügav tunnustus teadlaste poolt. Tema nimi seisab ülemaailmse teaduse kõige tuntumate korüfeede reas. Mendelejev oli viie välismaise akadeemia liikmeks, Euroopa mitme akadeemia tegevliikmeks, maailma paljude suurte ülikoolide ning mitmekümne välismaise teadusliku seltsi au liikmeks. Ainult Vene Teaduste Akadeemia ei pidanud teda vene akadeemiku nimetuse vääriliseks. Aastal 1880 kukutati ta kandidatuur Vene Teaduste Akadeemiasse valimisel läbi: Mendelejevi läbikukutamise põhjuseks oli ta progressiivne teaduslik-ühiskondlik tegevus. Tema mõtted, ideed ja töekspidamised olid vaenulikul sellele kodanlikule ja bürokraatlikule teadusele, mis Vene Teaduste Akadeemias õitses. Mendelejevi läbikukutamine tekitas Venemaa teaduslikes ringides ja ühingutes üldist meelepaha ning rahulolematust, kuid välismaalaste vägivalla tõttu Teaduste Akadeemias ja valitsevate ringkondade heakskiitmisel jäi see kisendav ülekohus parandamata.

Mendelejev oli revolutsionääriks teaduses. Ta astus ägedalt välja aegunud teaduslike vaadete vastu. Ta rajas uut ja lõi suurt. Ta jättis vene ja ülemaailmse teadusele tähelepanuväärse pärandi. Tema nimega on seotud uue ajastu avamine keemia ajaloos.

Mendelejev töötas kõrge vanuseni. Palju sellest, millest ta unistas, täitus alles pärast Suure Sotsialistliku Oktoobrirevolutsiooni võitu. Sotsialismimaal hindab nõukogude rahvas vääriliselt D. I. Mendelejevit kui suurimat teadlast ja silmapaistvat patriooti. Tema tegevus sisendab usku töörahva teenistuses oleva autentse teaduse suurde tulevikku.

### § 3. Perioodilise seadus.

Aastal 1868 alustas D. I. Mendelejev Peterburi ülikoolis üldise ja anorgaanilise keemia loengute pidamist. Seoses sellega otsustas Mendelejev kirjutada keemia õpiku, mida ta nimetas „Keemia alused“. Selleks uuris ta igakülgset keemiliste elementide omadusi ning selgitas nende sarnasusi ja erinevusi. Keemiliste elementide uurimisel eraldas Mendelejev keemiliste elementide omaduste mitmekesisusest nende põhiomadused, mis tema arvates pidid olema mõõdetavad suurused. Võtame näiteks valentsi. Mendelejevi järgi aga valents ei saa olla põhiomaduseks, kuigi ta on mõõdetav, sest on olemas palju muutuva valentsiga keemilisi elemente. Metallilised ja mittemetallilised omadused on küll keemiliste elementide põhiomadusteks, kuid neid pole võimalik mõõta.

Seetõttu pidas Mendelejev keemiliste elementide klassifitseerimise sobivaks aluseks nende aatomkaalu. Mendelejevi arvates oli aatomkaal selleks mõõdetavaks omaduseks, millest sõltuvad keemiliste elementide kõik teised omadused. Lähtudes sellest, hakkas ta otsima keemiliste elementide omaduste sõltuvust nende aatomkaalust, kuid seejuures ei omistanud Mendelejev aatomkaalule sugugi otsustavat tähtsust. Seose leidmiseks kirjutas Mendelejev välja keemilised elemendid nende aatomkaalu suurenemise järjekorras ja hakkas uurima keemiliste elementide valentsi ning hapnikuühendite aluseliste ja happeliste omaduste muutumist aatomkaalu suurenemisel.

Matkides Mendelejevit, paigutame keemilised elemendid, alates liitiumist (Li) ja lõpetades argooniga (Ar), aatomkaalu suurenemise järjekorras ritta ning kirjutame iga keemilise elemendi sümboli alla tema aatomkaalu, valentsi ja hapnikuühendi valemi:

Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neon
7	9	10	12	14	16	19	20
I	II	III	IV	V			
Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—

Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
23	24	27	28	31	32	35,5	39
I	II	III	IV	V	VI	VII	
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—

Vaatame nüüd, kuidas muutub reas toodud keemiliste elementide valents hapniku suhtes aatomkaalu suurenemisel.

Liitium on ühevalentne keemiline element, berüllium — kahevalentne, boor — kolmevalentne, süsinik — neljavalentne, lämmastik — viievalentne; hapnikul ja fluoril kui tüüpilistel mitte-metallistel keemilistel elementidel esineb valents ainult vesiniku suhtes, neon aga on inertne keemiline element, mille valents võrdub nulliga.

Naatrium on ühevalentne keemiline element, magneesium — kahevalentne, alumiinium — kolmevalentne, räni — neljavalentne, fosfor — viievalentne, väävel — kuuevalentne, kloor — seitsmevalentne, kuna argooni valents on jälle null.

Me näeme, et keemiliste elementide valents hapniku suhtes alguses suureneb, et siis järsult langeda nullini. Seejärel korduvad jälle samad valentsi suurused kindlate vahemike järel.

Sellest nähtub, et on olemas kindel sõltuvus keemilise elemendi sellise tähtsa omaduse nagu valentsi ja ta aatomkaalu suuruse vahel.

Nüüd teeme kindlaks keemiliste elementide hapnikuühendite (oksüüdide ja viimaste hüdraatide) happeliste omaduste sõltuvuse keemilise elemendi aatomkaalust.

Vaatleme selleks tabelit 4, milles on näitlikult kujutatud keemiliste elementide ja nende ühendite omaduste muutumine seoses aatomkaalu suurenemisega.

Tabelist 4 nähtub, et keemilistel elementidel liitiumist kuni argoonini, mis on reastatud aatomkaalu suurenemise järjekorras, muutuvad nende hapnikuühendite valemid ehk „vormid“ (Mendelejevi väljendi järgi), et kindlate vahemike järel jälle korduda.

Hapnikuühendite vormide muutumisel täheldatakse samaaegselt ka nende omaduste seaduspärasest muutumist aatomkaalu suurenemise määral.

Vaatleme nüüd, kuidas muutuvad tabelis toodud keemiliste elementide omadused aatomkaalu suurenemisel.

1. Vesinik (H-1) on oma ühendites teiste keemiliste elementidega alati ühevalentne.

2. Heelium (He-4) on inertne gaas, mis teiste keemiliste elementidega ei anna ühendeid. Tema valents on alati null.

3. Liitium (Li-7) on tüüpiline metalliline keemiline element (leelismetall). Liitium reageerib energiliselt veega ning hapniku ja teiste mittemetalliliste keemiliste elementidega. Liitiumoksüüd ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) on aluseliste omadustega. Liitiumhüdrosüüd ( $\text{LiOH}$ ) on tugev alus (leelis). Liitium on kõikides ühendites ühevalentne.

4. Berüllium (Be-9) on tavalisel temperatuuril võrdlemisi passiivne metalliline keemiline element. Berülliumoksüüd ( $\text{BeO}$ ) on amfoteersete omadustega oksüüd. Berülliumhüdrosüüd [ $\text{Be}(\text{OH})_2$ ] on amfoteerne. Berüllium on kõikides ühendites kahevalentne.

5. Boor (B-11) on mittemetalliline keemiline element. Booroksüüd ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) on happe anhüdriid, sest temale vastab boorhape ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), mis on aga suhteliselt nõrk hape. Kuid boor avaldab ka metallilisi omadusi, sest ta on võimeline asendama hapetes vesiniku aatomeid, moodustades seejuures soolasid; nii tuntakse näiteks boorfosfaati ( $\text{BPO}_4$ ). Boor on kõikides ühendites kolmevalentne.

6. Süsinik (C-12) on mittemetalliline keemiline element. Süsinikdioksüüd ( $\text{CO}_2$ ) on süsihappe anhüdriid. Süsihape ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) on nõrkade happeliste omadustega ja ebapüsiv hape. Süsiniku valents tema kõrgemates hapnikuühendites on neli. Vesinikuga ühinedes annab süsinik gaasilise aine — metaani ( $\text{CH}_4$ ), milles ta on samuti neljavalentne.

7. Lämmastik (N-14) on mittemetalliline keemiline element. Tema kõrgeim oksüüd — dilämmastikpentoksüüd ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) — on happe anhüdriid. Lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ) on tugevate happeliste omadustega ning keemiliselt väga aktiivne hape. Lämmastiku kõrgeim valents tema hapnikuühendites on viis. Vesinikuga ühinedes annab ta gaasilise aine — ammoniaagi ( $\text{NH}_3$ ), milles ta on kolmevalentne.

8. Hapnik (O-16) on mittemetalliline keemiline element.

Keemiliste elementide ja nende ühendite

Keemilise elemendi järjekorranumber . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Keemiline sümbol . . . . .	H	He	Li	Be	B	C	N	O
aatomkaal . . . . .	1	4	7	9	11	12	14	16
oksüüdi valem . . . . .	H <sub>2</sub> O	—	Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—
oksüüdi hüdraadi valem . . . . .	—	—	LiOH	Be(OH) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	—
valents hapniku suhtes . . . . .	1	0	1	2	3	4	5	—
vesinikuühendi valem . . . . .	—	—	—	—	—	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
valents vesiniku suhtes . . . . .	—	0	—	—	—	4	3	2
tüüpilised omadused . . . . .	inertne gaas		leelis- metall	metall		mitmetallid		
tüüpiliste omaduste muutumine . . . . .			pidev üleminek metallidelt mitmetallidele		metallilised omadused nõrgenevad			→
periodilisus . . . . .	I periood		mitmetallilised omadused tugevnevad					
					II periood			↑

Hapnik on keemiliselt aktiivsem kui lämmastik. Oma vesinikuühendis (H<sub>2</sub>O) ja teistes ühendites on hapnik kahevalentne.

9. Fluor (F-19) on halogeenina tüüpiline mitmetalliline keemiline element. Fluor on keemiliselt väga aktiivne, mistõttu ta energiliselt ühineb metallide, vesiniku ja mitmetallidega. Fluorvesiniku (HF) vesilahus on happeliste omadustega. Fluor on kõikides ühendites ühevalentne.

10. Neon (Ne-20) on inertne gaas, mis sarnaneb heeliumiga. Ta ei moodusta ühendeid ühegi keemilise elemendiga. Neoni valents on alati null.

11. Naatrium (Na-23) on tüüpiline metalliline keemiline element (leelismetall). Naatrium reageerib energiliselt veega ning hapniku ja teiste mitmetalliliste keemiliste elementidega. Naatriumoksüüd (Na<sub>2</sub>O) on aluseliste omadustega oksüüd; naatriumhüdroksüüd (NaOH) on tugev alus (leelis). Naatrium on kõikides oma ühendites ühevalentne. Naatrium ja tema ühendid sarnanevad omaduste poolest väga liitiumi ja selle ühenditega (vt. tabelit 1).

12. Magneesium (Mg-24) on metalliline keemiline element. Tavalisel temperatuuril õhu käes seistes kattub magneesium õhukese oksüüdikihiga, kõrgemal temperatuuril lagundab ta vett ning põleb heleda leegiga. Magneesiumoksüüd (MgO) on aluseline oksüüd; magneesiumhüdroksüüd [Mg(OH)<sub>2</sub>] on nõrk

## omaduste muutumine seoses aatomkaalu kasvuga.

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K
19	20	23	24	27	28	31	32	35	40	39
—	—	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	K <sub>2</sub> O
—	—	NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	HPO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	—	KOH
—	0	1	2	3	4	5	6	7	0	1
HF	—	—	—	—	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	—	—
1	0	—	—	—	4	3	2	1	0	—
halo- geen	inert- ne gaas	leelis- metall	metallid		mittemetallid			halo- geen	inert- ne gaas	leelis- metall
		<p> </p>								
omaduste kordumine										

alus. Magneesium on kõikides ühendites kahevalentne. Omaduste poolest sarnaneb ta osaliselt berülliumiga (vt. tabelit 4).

13. Alumiinium (Al-27) on amfoteersete omadustega metalliline keemiline element. Alumiiniumoksüüd (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja alumiiniumhüdroksüüd [Al(OH)<sub>3</sub>] on samuti amfoteersete omadustega, sest hapete ja leelistega reageerides annavad nad soolasid. Alumiinium on kõikides ühendites kolmevalentne.

14. R ä n i (Si-28) on mittemetalliline keemiline element. Ränidioksüüd (SiO<sub>2</sub>) on happe anhüdriid. Ränihape (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) on nõrk hape. Räni annab vesinikuga ühinemisel gaasilise aine — ränivesiniku ehk silaani (SiH<sub>4</sub>). Räni kõrgeim valents tema ühendites on neli. Omaduste poolest sarnaneb räni väga süsinikuga.

15. Fosfor (P-31) on ränist aktiivsem mittemetalliline keemiline element. Fosfori kõrgeim oksüüd — difosforpentoksüüd (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) — on happeliste omadustega. Nimetatud oksüüd on metafosforhappe (HPO<sub>3</sub>) anhüdriid. Metafosforhape on keskmise tugevusega hape. Fosfori vesinikuühend on fosfiin (PH<sub>3</sub>). Fosfor on oma hapnikuühendites peamiselt viievalentne, vesinikuühendites aga ainult kolmevalentne. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb fosfor lämmastikuga.

16. V ä ä v e l (S-32) on fosforist aktiivsem mittemetalliline keemiline element. Tema kõrgeim oksüüd — vääveltrioksüüd (SO<sub>3</sub>) — on happe anhüdriid. Viimasele vastav väävelhape (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

on tugev hape. Väavli vesinikuühend on üldtuntud väävelvesinik ( $H_2S$ ). Väavli kõrgeim valents tema hapnikuühendites on kuus, vesinikuühendites on ta aga kahevalentne. Väävel meenutab oma keemiliste omaduste poolest hapnikku.

17. Kloor ( $Cl-35$ ) on halogeenina tüüpiline mittemetalliline keemiline element. Ta on keemiliselt väga aktiivne; ühineb energiliselt vesiniku, metallide ja paljude mittemetallidega. Tema kõrgeim oksüüd  $Cl_2O_7$  on perkloorhappe anhüdriid. Perkloorhape ( $HClO_4$ ) on tugev hape. Kloori gaasilise vesinikuühendi — kloorvesiniku ( $HCl$ ) vesilahus, mida tuntakse soolhappe nime all, on samuti tugev hape. Kloori valents tema kõrgeimates hapnikuühendites on seitse, vesinikuühendites aga üks. Oma keemiliste omaduste poolest sarnaneb kloor väga fluoriga.

18. Argoon ( $Ar-40$ ) on inertne gaas, mis ei moodusta ühendeid ühegi keemilise elemendiga. Argooni valents on alati null. Ta on keemiliselt väga sarnane heeliumi ja neoniga.

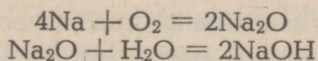
19. Kaalium ( $K-39$ ) on tüüpiline metalliline keemiline element (leelismetall), mis oma keemiliste omaduste poolest meenutab liitiumi ja naatriumi.

Keemiliste elementide reas liitiumist kuni fluorini, mis on paigutatud nende aatomkaalu suurenemise korras, näeme, et metallilistele keemilistele elementidele vastavad keemilised omadused (näiteks omadus moodustada aluselisi oksüüde ja aluseid) avalduvad eriti teravalt selle rea esimesel liikmel — liitiumil, et seejärel ühelt keemiliselt elemendilt teisele järk-järgult nõrgeneda, kusjuures hakkavad ilmneka mittemetallidele vastavad omadused (näiteks omadus moodustada happelisi oksüüde ja happeid), mis järk-järgult kasvades saavutavad oma maksimumi fluoriga.

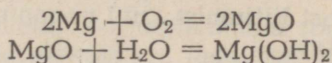
Seega näeme, et keemiliste elementide reas liitiumist kuni fluorini esineb pidev üleminek tüüpilisest metallist tüüpilisele mittemetallile. Rea äärmised liikmed liitium ja fluor kujutavad endast vastandeid: liitium on keemiliselt aktiivne metall, fluor aga kõige energilisem mittemetall. Oleks võinud arvata, et fluoriga järgnevatel suurema aatomkaaluga keemilistel elementidel mittemetallilised omadused tugevnevad, tegelikult aga seda ei esine. Fluoriga järgnev neon on inertne gaas, s. t. keemiline element, mille valents on null ja mis ei moodusta mingeid keemilisi ühendeid. Neoniga järgnev keemiline element naatrium on jälle leelismetall, mis omaduste poolest sarnaneb liitiumiga.

Keemiliste elementide reas naatriumist kuni kloorini esineb aatomkaalu suurenemise määral samasugune pidev üleminek metallilistelt omadustelt mittemetallilistele. Selles võib veenduda järgmiste katsete abil.

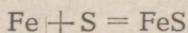
1. Põletades õhus tükikest naatriumi ja lahustades saadud naatriumoksüüdi vees, saame tugeva aluse — naatriumhüdroksüüdi ( $NaOH$ ):



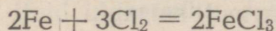
2. Põletades õhus magneesiumilinti või -pulbrit, saame vees vähe lahustuva magneesiumoksüüdi (MgO). Nimetatud oksüüdi loksutamisel veega saame magneesiumhüdroksüüdi [Mg(OH)<sub>2</sub>] vesilahuse, millel on juba nõrgad aluselised omadused:



3. Rauapuru ja väävlipulbri segamisel saadud segus ei esine tavalisel temperatuuril nimetatud ainete vahel mingit keemilist reaktsiooni, sest alles kõrgemal temperatuuril (segu kuumutamisel) ühineb raud väävliga, moodustades seejuures raudsulfidi:



4. Puistates kloori sisaldavasse purki eelnevalt soojendatud rauapuru, näeme, et rauapuru, ühinedes klooriga, põleb pimestavalt valgete sädemetena, moodustades seejuures raud(III)kloriidi (FeCl<sub>3</sub>):



Katsetest selgub, et naatrium on keemiliselt aktiivsem metall kui magneesium, ja kloor keemiliselt aktiivsem mittemetall kui väävel.

Tabel 5

Valents hapniku suhtes	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	
I periood . . . . .	H 1							He 4	
II periood . . . . .	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	Ne 20	
III periood . . . . .	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	Ar 40	
IV periood . . . . .	K 39	Ca 40	jne.						
Oksüüdide üldvalemid	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	
Vesinikuühendite üldvalemid . . . . .	—	—	—	RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>2</sub>	RH	—	

Märkus. Tähega R on siin tähistatud teatud keemilise elemendi aatom tema hapniku- või vesinikuühendis.

Kui võrrelda reas naatriumist kuni argoonini asetsevate keemiliste elementide omadusi reas liitiumist kuni neonini asetsevate keemiliste elementide omadustega, siis näeme, et naatrium sarnaneb väga liitiumiga, magneesium — berülliumiga, räni — süsinikuga, fosfor — lämmastikuga, väävel — hapnikuga, kloor — fluoriga ja argoon — neoniga. Seega korduvad reas naatriumist kuni argoonini asetsevate keemiliste elementide omadused justkui perioodiliselt reast liitiumist kuni neonini asetsevate keemiliste elementide juures.

Selle omaduste kordumise põhjal võime paigutada reasse naatriumist kuni argoonini kuuluvaid keemilisi elemente reas liitiumist kuni neonini asetsevate vastavate keemiliste elementide alla. Seejuures saame järgmise tabeli (vt. tabelit 5).

Kui nüüd reastada ka teisi kaaliumile järgnevaid keemilisi elemente nende aatomkaalu kasvu järjekorras, siis ilmneb sama tähelepanuväärne seaduspärasus ka nendel keemilistel elementidel: keemiliste elementide omadused korduvad kindlate perioodide järel, kindla arvu keemiliste elementide järel.

Selles järjekindluses, millega aatomkaalu suurenemise korras järjestatud keemiliste elementide omadused reeglipäraselt ehk perioodiliselt korduvad, seisabki õieti Mendelejevi avastuse lihtne, kuid ühtlasi ka sügav mõte.

Seda omaduste reeglipärasest kordumist nimetataksegi keemiliste elementide perioodilisuse seaduseks ehk Mendelejevi seaduseks. Mendelejev sõnastas selle seaduse järgmiselt:

*Keemiliste elementide omadused ja seepärast ka nende tekitatud liht- ja liitainete omadused on perioodilises sõltuvuses keemiliste elementide aatomkaalust.*

Avastanud keemiliste elementide omaduste perioodilise sõltuvuse nende aatomkaalust, koostas Mendelejev keemiliste elementide perioodilise süsteemi, mille esimene variant avaldati trükis aastal 1869.

Avastatud perioodilisuse seaduse põhjal avaldas Mendelejev keemiliste elementide perioodilisele süsteemile lisandatud selguskirjas järgmisi tema poolt sõnastatud juhtlauseid:

1. „... aatomkaalu kasvu järjekorras paigutatud keemilistel elementidel ilmneb selgelt nende omaduste perioodilisus.“
2. „Aatomkaalu suurus määrab keemilise elemendi iseloomu, nagu osakeste suurus määrab liitainete omadused.“
3. „On oodata veel paljude tundmatute liitainete avastamist...“
4. „Tundes keemilise elemendi analooge, on võimalik korrigeerida tema aatomkaalu õigsust.“
5. „Mõned keemiliste elementide analoogid avastatakse viimaste aatomkaalude kaudu.“

Nende juhtlausete alusel areneski keemiliste elementide perioodiline süsteem Mendelejevi teaduslike ideede suunas.

#### § 4. Keemiliste elementide perioodiline süsteem.

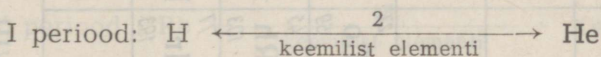
Aatomkaalu tõusu järjekorras paigutatud keemiliste elementide üleskirjutuse jagas Mendelejev üksikuteks lõikudeks ehk jadadeks, millede piirides võis täheldada keemiliste elementide omaduste järjekindlat perioodilist muutumist. Neid jadasid nimetas ta perioodideks.

*Perioodiks nimetatakse aatomkaalu tõusu järjekorras paigutatud keemiliste elementide jada, mis algab leelismetalliga ning lõpeb inertse gaasiga.*

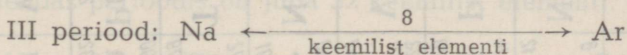
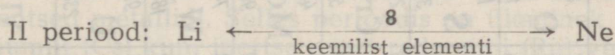
Erandi moodustavad esimene periood, mis koosneb ainult kahest keemilisest elemendist — vesinikust (H) ja heeliumist (He), ning viimane, veel lõpetamata periood.

Tutvume keemiliste elementide perioodidega tabeli 6 põhjal.

Tabeli esimeses jadas seisavad ainult kaks keemilist elementi — vesinik ja heelium, mis moodustavad keemiliste elementide perioodilise süsteemi esimese perioodi.



Tabeli teine ja kolmas jada koosnevad eespool käsitletud keemilistest elementidest, mis moodustavad kaks 8 keemilise elemendiga perioodi. Mõlemad perioodid algavad leelismetalliga ning lõpevad inertse gaasiga.



Kolme esimest perioodi nimetatakse väikesteks perioodideks. Mendelejev nimetas väikesi perioode tüüpilisteks perioodideks, sest nad koosnevad tüüpilistest keemilistest elementidest, s. t. niisugustest, mille omadused korduvad väikestele perioodidele järgnevatel suurtes perioodides asetsevatel keemilistel elementidel.

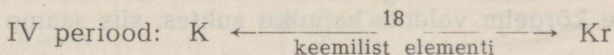
Tabeli neljas jada algab leelismetall kaaliumiga (K), mis on sarnane naatriumiga. Selle jada teine keemiline element kaltsium (Ca) sarnaneb magneesiumi (Mg) ja berülliumiga (Be), kuna jada kolmandal keemilisel elemendil skandiumil (Sc) on juba väiksem sarnasus vastava II ja III perioodi keemilise elemendiga. Sama on kehtiv ka neljanda, viienda ja teiste järgnevatel keemiliste elementide kohta; alles neljanda jada viieteistkümnendal keemilisel elemendil arseen (As) sarnaneb väga fosfori (P) ja lämmastikuga (N) ning seitsmeteistkümnendal keemilisel elemendil broom (Br) —



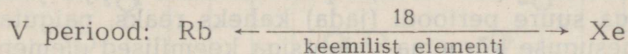
kloori (Cl) ja fluoriga (F), kuna jada lõpus seisev inertne gaas krüpton (Kr) sarnaneb jälle argooni (Ar), neoni (Ne) ja heeliumiga (He).

Seega on ainult neljanda jada kaks esimest ja neli viimast keemilist elementi väga sarnased neile vastavate väikeste perioodide keemiliste elementidega. Ulejäänud üheteistkümmel keemilisel elemendil pole sellist lähedast sarnasust väikeste perioodide vastavate keemiliste elementidega.

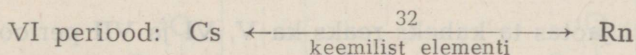
Nimetatud neljas jada koosneb 18-st keemilisest elemendist, mis moodustavad keemiliste elementide perioodilise süsteemi neljanda perioodi; viimast nimetatakse aga juba suureks perioodiks.



Viiendas jadas toodud viienda perioodi 18 keemilist elementi moodustavad samuti suure perioodi. See periood algab leelismetall rubiidiumiga (Rb) ja lõpeb inertse gaasi ksenooniga (Xe).



Tabeli kuundas jadas on VI perioodi keemilised elemendid. Selles jadas järgnevad baariumile (Ba), mis sarnaneb kaltsiumi (Ca) ja strontsiumiga (Sr), 15 keemilist elementi, mida nimetatakse lantaniidideks ehk haruldasteks muldelementideks ja mis üksteisega on väga sarnased (kõik lantaniidid on kolmevalentsed metallid). Selles perioodis on üleminek leelismetall tseesiumilt (Cs) kuni inertse gaasi radoonini (Rn) veel pikem, sest kuundas perioodis on juba 32 keemilist elementi.



Tabeli seitsmendasse jadasse on paigutatud lõpetamata VII perioodi keemilised elemendid (frantsium, radium jt.).

Igas käsitletud perioodis, nii väikeses kui ka suures, võib täheldada, et koos keemiliste elementide aatomkaalu suurenemisega toimub suunas vasakult paremale pidev üleminek metalliliste omadustega keemilistelt elementidelt mittemetallilistele ning et keemiliste elementide omaduste muutumine üleminekul ühelt perioodilt teisele ei teostu pidevalt, vaid järsult.

Suured perioodid erinevad seega oluliselt väikestest perioodidest. Nad erinevad mitte ainult selle poolest, et neis on rohkem keemilisi elemente, vaid ka selle poolest, et neis olevatest keemilistest elementidest on enamik metallid; alles perioodi lõpus ilmuvad mittemetallid. Seega toimub keemiliste elementide metalliliste omaduste nõrgenemine suurtes perioodides väga aeglaselt.

Vaatleme nüüd suurte perioodide keemiliste elementide omadusi üksikasjalisemalt, ja nimelt nende hapniku suhtes avalduva valentsi põhjal.

III, IV ja V perioodi keemiliste elementide valentsi muutumine on skemaatiliselt kujutatud joonisel 1.

Tabelist nähtub, et suurtesse perioodidesse kuuluvate keemiliste elementide valents hapniku suhtes tõuseb algul ühest kuni kaheksani, langeb seejärel järsult üheni, et siis uuesti pidevalt tõusta seitsmeni, mille järel ta muutub nulliks. Seega muutub keemiliste elementide valents hapniku suhtes perioodiliselt ka suurtes perioodides. Näiteks, kui kirjutada välja IV perioodi kõik keemilised elemendid ning märkida nende keemiliste sümbolite alla nende kõrgeim valents hapniku suhtes, siis saame järgmise rea:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4	5	6	7	0

Mainitud kõrgema valentsi perioodilisuse põhjal jaotas Mendelejev iga suure perioodi (jada) kaheks reaks, paigutades seejuures ühesuguse kõrgema valentsiga keemilised elemendid üksteise alla. Näiteks jagunes tabelis 6 toodud neljas periood järgmiselt kaheks reaks — neljandaks ja viiendaks reaks<sup>1</sup>:

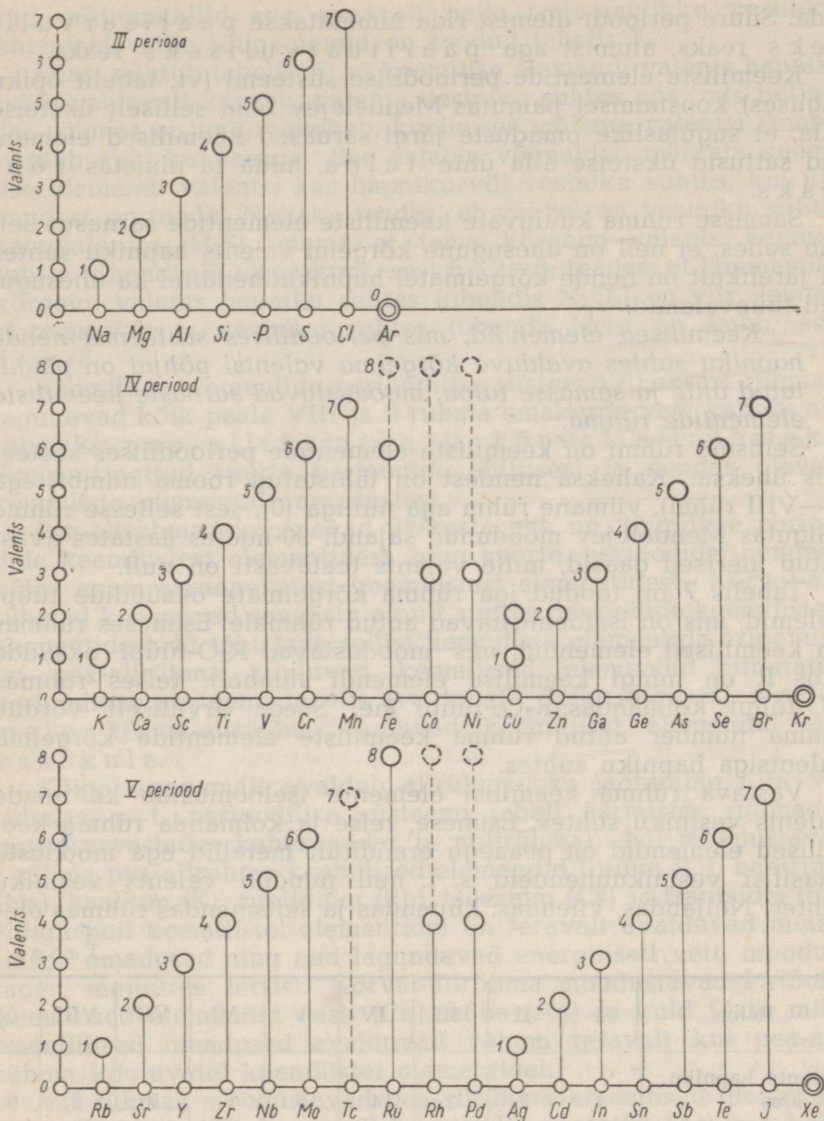
IV periood	4. rida	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	Ni	—
		1	2	3	4	5	6	7	8			
	5. rida	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	—————	Kr		
		1	2	3	4	5	6	7		0		

Samuti jaotas ta kaheks reaks ka V, VI ja VII perioodi. Näiteks:

V periood	6. rida	Rb kuni Pd (10 keemilist elementi)
	7. rida	Ag kuni Xe (8 keemilist elementi)
VI periood	8. rida	Cs kuni Pt (24 keemilist elementi)
	9. rida	Au kuni Rn (8 keemilist elementi)
VII periood	10. rida	Fr kuni ? (lõpetamata periood)

Seega koosneb keemiliste elementide perioodiline süsteem üldse seitsmest perioodist ja kümnest reast, kusjuures iga väike periood moodustab ainult ühe rea, iga suur periood aga kaks

<sup>1</sup> I, II ja III periood moodustavad 1., 2. ja 3. rea.



Joonis 1. III, IV ja V perioodi keemiliste elementide valentsi muutumine.

Täisjoonega on tähistatud vastavate keemiliste elementide kõrgeim valents hapniku suhtes ühendites, mida seni on saadud. Kriipsjoonega on aga tähistatud vastavate keemiliste elementide teoreetiline kõrgeim valents hapniku suhtes ühendites, mida pole seni korda läinud saada.

rida. Suure perioodi ülemist rida nimetatakse paarisarvuliseks reaks, alumist aga paarituuravuliseks reaks.

Keemiliste elementide perioodilise süsteemi (vt. tabelit õpiku alguses) koostamisel paigutas Mendelejev read selliselt üksteise alla, et sugulaslike omaduste järgi sarnased keemilised elemendid sattusid üksteise alla ühte tulpa, mida ta nimetas rühmaks.

Samasse rühma kuuluvate keemiliste elementide sarnasus seab selles, et neil on ühesugune kõrgeim valents hapniku suhtes ja järelikult on nende kõrgeimatel hapnikuühenditel ka ühesugused tüüpvalemid.

*Keemilised elemendid, mis perioodilises süsteemis nende hapniku suhtes avalduva kõrgeima valentsi põhjal on paigutatud ühte ja samasse tulpa, moodustavad sarnaste keemiliste elementide rühma.*

Selliseid rühmi on keemiliste elementide perioodilises süsteemis üheksa. Kaheksa nendest on tähistatud rooma numbritega (I—VIII rühm), viimane rühm aga nulliga (0), sest sellesse rühma paigutas Mendelejev möödunud sajandi 90-ndates aastates avastatud inertsed gaasid, mille valents teatavasti on null.

Tabelis 7 on toodud iga rühma kõrgeimate oksüüdide tüüpvalemid, mis on iseloomustavad antud rühmale. Esimeses rühmas on keemilised elemendid, mis moodustavad  $R_2O$ -tüüpi oksüüde (kus R on mingi keemilise elemendi sümbol), teises rühmas RO-tüüpi, kolmandas  $R_2O_3$ -tüüpi jne. Seega arvuliselt võrdub rühma number antud rühma keemiliste elementide kõrgeima valentsiga hapniku suhtes.

Vastava rühma keemilisi elemente iseloomustab ka nende valents vesiniku suhtes. Esimese, teise ja kolmanda rühma keemilised elemendid on peaaegu eranditult metallid ega moodusta gaasilisi vesinikuühendeid, s. t. neil puudub valents vesiniku suhtes. Neljandas, viiendas, kuuendas ja seitsmendas rühmas ole-

Tabel 7

Rühm	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Valents hapniku suhtes . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	0
Kõrgeimate oksüüdide tüüpvalemid	$R_2O$	RO	$R_2O_3$	$RO_2$	$R_2O_5$	$RO_3$	$R_2O_7$	$RO_4$	—
Valents vesiniku suhtes . . . . .			—	4	3	2	1	—	0
Vesinikuühendite tüüpvalemid . .				$RH_4$	$RH_3$	$RH_2$	RH		

vad mittemetallid aga annavad neile iseloomulikke vesinikuühendeid, mille tüüpivalemid on toodud tabelis 7.

Edasi nähtub tabelist 7, et keemilise elemendi valents hapniku suhtes pidevalt kasvab, valents vesiniku suhtes aga, mis neljandas rühmas on neli, väheneb, kusjuures mõlema valentsi summa võrdub alati kaheksaga. See asjaolu võimaldab määrata keemilise elemendi valentsi kas hapniku või vesiniku suhtes, kui üks nendest on teada. Näiteks teades, et väävel on vesiniku suhtes kahevalentne ( $H_2S$ ), leiame, et tema kõrgeim valents hapniku suhtes (ühendis  $SO_3$ ) on kuus, sest  $6+2=8$ ; teades, et lämmastiku kõrgeim valents hapniku suhtes (ühendis  $N_2O_5$ ) on viis, leiame, et tema valents vesiniku suhtes (ühendis  $NH_3$ ) on kolm, sest  $5+3=8$ .

Keemiliste elementide perioodilise süsteemi üheksast rühmast jagunevad kõik peale VIII ja 0 rühma omakorda veel kaheks allrühmaks: *pea-allrühmaks* ja *kõrval-allrühmaks*. See on tingitud suurte perioodide ehitusest ja nendes olevate keemiliste elementide omadustest.

Pea-allrühmad koosnevad väikeste ehk nn. tüüpiliste perioodide keemilistest elementidest ning suurte perioodide nendega kõige enam sarnanevatest keemilistest elementidest. Kõrval-allrühmad koosnevad seevastu ainult suurte perioodide keemilistest elementidest. Et tähistada sellist keemiliste elementide erinevust, on pea-allrühma kuuluvad keemilised elemendid nihutatud perioodilise süsteemi tabelis (vt. tabelit õpiku alguses) *paremale*, kõrval-allrühma kuuluvad keemilised elemendid aga *vasakule*.

Kõige teravamalt avaldub allrühmadeks jaotumine I ja VII rühmas, s. t. perioodilise süsteemi tabeli äärmistes rühmades (mitte arvestades kaheksandat ja nullrühma). Nii moodustavad I rühma pea-allrühma keemilised elemendid liitium (Li), naatrium (Na), kaalium (K), rubiidium (Rb), tseesium (Cs) ja frantsium (Fr). Kõigil neil keemilistel elementidel on teravalt avalduvad metallilised omadused ning nad lagundavad energiliselt vett, moodustades seejuures leelisi. Kõrval-allrühma moodustavad I rühma keemilised elemendid vask (Cu), hõbe (Ag) ja kuld (Au), mille metallilised omadused avalduvad vähem teravalt kui pea-allrühma kuuluvatel keemilistel elementidel.

VII rühmas moodustavad pea-allrühma keemilised elemendid fluor (F), kloor (Cl), broom (Br), jood (J) ja astatiin (At), s. t. halogeenid; kõrval-allrühma moodustavad aga metallid mangaan (Mn), tehneetsium (Tc) ja reenium (Re).

Seega näeme, et kuigi ühte rühma kuuluvatel keemilistel elementidel on küll ühesugune kõrgeim valents hapniku suhtes ning nende kõrgeimatel oksüüdidel on ühte tüüpi valemid, erinevad nad siiski üksteisest muude omaduste poolest. Sel põhjusel on nad paigutatud eri allrühmadesse: *pea- ja kõrval-allrühma*.

Vaatame nüüd keemiliste elementide metalliliste ja mitte-metalliliste omaduste muutumist rühmas. Aatomkaalu suurenemisega rühmas, s. t. ülalt alla, suurenevad antud rühma keemiliste elementide metallilised omadused ning vähenevad nende mitte-metallilised omadused. Nii näiteks aatomkaalu suurenemisega esimese (leelismetallide) rühma keemilistel elementidel tugevnevad metallilised omadused, kuna seitsmenda (halogeenide) rühma keemilistel elementidel nõrgenevad mittemetallilised omadused.

Eriline asend perioodilises süsteemis on kaheksandal rühmal, mis sisaldab ainult üheksa keemilist elementi. Need keemilised elemendid moodustavad kolm triaadi, kusjuures

esimesse triaadi kuuluvad keemilised elemendid Fe, Co ja Ni; teise triaadi kuuluvad keemilised elemendid Ru, Rh ja Pd ja kolmandasse triaadi kuuluvad keemilised elemendid Os, Ir ja Pt.

Triaadi kuuluvad keemilised elemendid kujutavad igas suures perioodis justkui üleminekut ühe rea lõpust teise rea alguseni. VIII rühma keemiliste elementide kõrgeim valents hapniku suhtes peaks olema kaheksa, seni on aga vähestel nendest saadud RO<sub>4</sub>-tüüpi oksüide. Kaheksanda rühma keemilistel elementidel on enamikus ühendites sama valents nagu neljanda, kolmanda ja teise rühma keemilistel elementidel.

Vaadeldes metalliliste ja mittemetalliliste keemiliste elementide asetust perioodilises süsteemis, leiame esiteks, et I, II, III ja VIII rühmas on metallilised, IV, V, VI ja VII rühmas aga peamiselt mittemetallilised keemilised elemendid; teiseks, et metallilised keemilised elemendid asetsevad peamiselt perioodilise süsteemi vasakpoolses alumises osas, mittemetallilised aga parempoolses ja ülemises osas.

Seega, kui jätta välja nullrühm ja ainult metallidest koosnev kaheksas rühm ning tõmmata diagonaal tabeli ülemisest vasakust nurgast parempoolsesse alumisse nurka, siis jäävad ülemisse parempoolsesse kolmnurka kõik mittemetallid ja mõned vähemtüüpilised, ülemineku omadustega metallid, vasakpoolsesse kolmnurka aga ainult metallid.

Jaotanud klassifitseeritavad keemilised elemendid perioodide, ridade ja rühmade järgi ühtseks süsteemiks, nägi Mendelejev igale keemilisele elemendile ette eraldi ruudu perioodilises süsteemis, või (nagu ta ise ütles) keemilise elemendi omadustele vastava kindla koha keemiliste elementide perioodilises süsteemis. Igasse keemilisele elemendile ettenähtud ruutu kirjutas ta vastava keemilise elemendi sümboli, tema aatomkaalu ning järjekorranumbri. Järjekorranumbri puhul mõistis Mendelejev numbrit, mille all keemiline element esines kõikide keemiliste elementide paigutamisel aatomkaalu tõusu järjekorras saadud reas.

## § 5. Aatomkaalude parandamine ja uute keemiliste elementide ennustamine D. I. Mendelejevi poolt.

XIX sajandi teisel poolel kogunes keemias suur hulk katselisi andmeid tol ajal tuntud keemiliste elementide ja nende ühendite omaduste kohta. Kuid keemia teoreetiline osa jäi tunduvalt maha: paljud tähtsad teooriad ja seadused polnud veel avastatud või lõplikult välja töötatud. Seetõttu esines Mendelejevil keemiliste elementide klassifitseerimisel suuri raskusi.

Näiteks reastanud keemilisi elemente nende aatomkaalu kasvu järjekorras, avastas Mendelejev, et mõnede keemiliste elementide asukoht reas ei vasta nende omadustele; seetõttu tekkis Mendelejevil kahtlus mõne keemilise elemendi tol ajal kehtiva aatomkaalu õigsuses.

Edasi, jaotanud keemilisi elemente perioodide, ridade ja rühmade järgi, leidis Mendelejev, et keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelis mõned ruudud jäid tühjaks. See viis teda mõttele, et looduses peavad esinema veel tundmatud keemilised elemendid.

Avastanud keemiliste elementide omaduste perioodilise sõltuvuse nende aatomkaalust ning seega ka asukohast perioodilises süsteemis, avanes tal võimalus kontrollida paljude keemiliste elementide aatomkaalu õigsust. Vähe sellest, Mendelejev sai aru, et keemiliste elementide omaduste perioodilisuse tundmine võimaldab keemikul teaduslikul alusel ennustada looduses esinevaid, kuid seni veel tundmatuid keemilisi elemente ning ühtlasi kirjeldada ka nende veel avastamata keemiliste elementide omadusi.

„Iga looduseadus,“ kirjutab Mendelejev, „omandab aga erilise teadusliku tähenduse ainult siis... kui ta annab võimaluse teha niisuguseid ennustusi, mida saab tõestada katsetega. Siis... avaneb võimalus kontrollida tema tõepärasust.“

Veendunud perioodilisuse seadusest tulenevate järelduste õigsuses, asus Mendelejev julgelt oma tabelit parandama ja täiendama.

Et selgitada, missuguseid raskusi põhjustas Mendelejevile aatomkaalude ebatäpsus, on küllalt peatuda ainult ühe näite juures.

Berülliumi (Be) aatomkaaluks arvati tol ajal 13,5 ning tema oksüüdile omistati valem  $\text{Be}_2\text{O}_3$ . Kui Mendelejev oleks jäänud peatuma eespool nimetatud berülliumi aatomkaalu juures, siis oleks see juba alguses kogu klassifikatsiooni süsteemi segi paisanud, sest berüllium oleks tulnud asetada süsiniku järele ning keemiliste elementide rida liitiumist alates oleks kujunenud järgmiseks: liitium, boor, süsinik, berüllium, lämmastik, hapnik jne. Mendelejev aga tegi kindlaks, et berülliumoksüüdi valem on  $\text{BeO}$  ja berülliumi aatomkaal 9, ning alles pärast neid parandusi leidis berüllium oma õige koha keemiliste elementide perioodili-

ses süsteemis. Mendelejevi poolt tehtud paranduse täpsust iseloomustab asjaolu, et tänapäeva teaduse andmeil on berülliumi aatomkaaluks 9,013.

Selliste raskustega kohtus Mendelejev oma tabeli mitmetes kohtades ning tal tuli parandada veel paljude keemiliste elementide aatomkaalu. Need parandused olid kaunis suured, nagu nähtub tabelist 8.

Tabel 8

Keemiline element	Aatomkaalud		tänapäeval kehtivad
	enne	pärast	
	parandamist Mendelejevi poolt		
Indium (In) . . . . .	75,4	114	114,76
Uraan (U) . . . . .	120	240	238,07
Toorium (Th) . . . . .	118	236	232,12
Titaan (Ti) . . . . .	52	48	47,90

Nagu eespool juba öeldud, tunti aastal 1869 kõigest 63 keemilist elementi. Mendelejevi-aegsetest teadlastest ei võinud ükski öelda, kas need on kõik looduses esinevatest keemilistest elementidest või täieneb nende loetelu aja jooksul uute keemiliste elementide nimetustega. Ainult Mendelejev väitis, et looduses eineb veel 25 keemilist elementi. Juhindudes perioodilise seadusest, jättis Mendelejev oma perioodilise süsteemi tabelisse tühje ruute, mis hiljem täideti avastatud keemiliste elementidega. Mendelejevi poolt ennustatud keemilistest elementidest nimetame ainult galliumi (Ga), germaaniumi (Ge), skandiumi (Sc), raadiumi (Ra), polooniumi (Po). Peale selle kirjeldas Mendelejev üheteistkümmet tol ajal veel avastamata keemilise elemendi (nende hulgas galliumi, skandiumi, germaaniumi) omadusi.

Mendelejevi poolt ennustatud ja kirjeldatud keemilistest elementidest avastati esimesena aastal 1875 gallium (mida Mendelejev oli nimetanud eka-alumiiniumiks). Selle keemilise elemendi avastajaks oli prantsuse keemik Lecoq de Boisbaudran (loe: lõkók dö baubodrán), kes nimetas avastatud keemilise elemendi oma kodumaa auks galliumiks (Gallia on Prantsusmaa vana nimetus). Lugeses avastatud keemilise elemendi omaduste kirjeldust, tundis Mendelejev galliumis ära tema poolt ennustatud keemilise elemendi eka-alumiiniumi, mis ta ennustuse kohaselt avastatigi spektraalanalüüsi abil. Laboratoorsete uurimiste põhjal koostatud galliumi omaduste kirjelduses ühtis kõik perioodilisuse seaduse alusel tehtud ennustustega, välja arvatud erikaal. Mendelejevi arvutuse järgi pidi eka-alumiiniumi erikaal olema 6,0, Lecoq de Boisbaudran aga leidis katseliselt galliumi erikaaluks 4,7. Mende-

lejev, sügavalt veendunud perioodilisuse seaduse õigsuses, teatas Pariisi, et Lecoq de Boisbaudran on erikaalu määramisel eksinud. Lecoq de Boisbaudran, avastanud erikaalu määramisel tehtud vea, tunnistas Mendelejevi arvu õigsust, sest galliumi erikaaluks oli seekord 5,9.

Teise ennustatud keemilise elemendina avastati skandium. Selle avastas aastal 1880 rootsi teadlane Nilson. Nilson, olles veendunud, et temal on tegemist Mendelejevi poolt ennustatud keemilise elemendi ekaboriga, lõpetas oma artikli skandiumi kohta järgmiselt: „Ei ole mingit kahtlust, skandium on ennustatud ekabor...“

Aastal 1886 avastas saksa keemik Winkler uue keemilise elemendi, mille ta nimetas germaaniumiks. Winkler arvas, et ta on avastanud V rühma keemilise elemendi antimoni analoogi. Mendelejev aga teatas Winklerile tema eksitusest ning ka sellest, et germaaniumi jaoks on varutud juba 15 aastat koht IV rühma viiendas reas titaani ja tsirkooniumi vahel, mille järel Winkler tunnistas oma eksitust. Nii leidis kõige näitlikumal viisil kinnitust vene keemiku mõtte, mis võimaldas mitte ainult ennustada nimetatud keemilise elemendi olemasolu, vaid ka määrata selle tähtsamad omadused.

Kuivõrd täpselt ennustas Mendelejev ekasiliitsiumi (s. t. germaaniumi) omadusi, selgub tabelist 9.

Tabel 9

Omadused	Ekasiliitsium (Es) (Mendelejev 1871. a.)	Germaanium (Ge) (Winkler 1886. a.)
1. Sulamistemperatuur	Ekasiliitsium on kõrgel temperatuuril sulav metall. Sulamistemperatuurist kõrgemal temperatuuril ta lendub.	Germaanium on metall, mis sulab temperatuuril 960° C; sellest kõrgemal temperatuuril ta lendub.
2. Aatomkaal . . . . .	72	72,6
3. Erikaal . . . . .	5,5	5,36
4. Oksüüdi valem . . . . .	EsO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
5. Oksüüdi erikaal . . . . .	4,7	4,703
6. Kloriidi valem . . . . .	EsCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
7. Kloriidi erikaal . . . . .	1,9	1,887

Nii avastati juba Mendelejevi eluajal kolm tema poolt ennustatud ja kirjeldatud keemilist elementi. Mendelejev ise nimetas Lecoq de Boisbaudrani, Nilsonit ja Winklerit keemiliste elementide perioodilisuse seaduse kinnitajateks, sest nendeta poleks seda seadust sel määral tunnustatud kui nüüd. Antud juhtum on eredaks näiteks sellest, kuidas teooria valgustab teed praktikale, praktika aga kinnitab ja rikastab teooriat.

Suur tähtsus Mendelejevi idee õigsuse kinnitamiseks oli ka sel asjaolul, et 90-ndates aastates avastatud inertsed gaasid leidsid oma õige koha keemiliste elementide perioodilises süsteemis. Aastal 1894 nimelt avastati õhus uus keemiline element argoon (Ar) ning aasta hiljem saadi heelium (He). Need avastused olid keemiliste elementide perioodilisele süsteemile suureks prooviks, sest nad oleksid võinud põhjustada kogu tema ümberkorraldust. Seda siiski ei juhtunud. Heelium leidis endale koha vesiniku ja liitiumi vahel, argoon aga kloori ja kaaliumi vahel. Keemiliste elementide perioodilisuse seaduse põhjal järeldas Mendelejev, et peab esinema eriline rühm keemilisi elemente, mille valents on null. Üks nendest veel avastamata keemilistest elementidest pidi asetsema perioodilises süsteemis fluori ja naatriumi, teine broomi ja rubiidiumi, kolmas joodi ja tseesiumi vahel ning neljas VI perioodi lõpus. Kõik need keemilised elemendid avastati üksteise järel hiljem.

Väga tabavalt iseloomustas K. A. Timirjazev Mendelejevi teadusliku ettenägelikkuse võimet. „Mendelejev,“ kirjutas ta, „kuulutab kogu maailmale, et kusagil . . . peab leiduma keemiline element, mida pole veel näinud ühegi inimese silm; ja see keemiline element leitakse, ning too, kes selle avastas, määrab uue lihtaine ühe tähtsa omaduse . . . mitte nii täpselt, kui seda oma teadusliku pilguga nägi ette Mendelejev.“

## § 6. Kuidas kasutada keemiliste elementide perioodilist süsteemi.

Keemiliste elementide perioodilise süsteemi tundmine võimaldab keemiliste elementide mitmekesisuses kergesti orienteeruda. On soovitatav, et iga õppiija kõigepealt jäädvustaks mällu Mendelejevi tabeli teise rea. Tundes teise rea keemilisi elemente tabelis toodud järjekorras, on kerge teada saada, missugusesse rühma üks või teine selle rea keemiline element kuulub.

Näiteks soovides meelde tuletada, missuguses perioodilise süsteemi rühmas on lämmastik, on küllalt loetleda: liitium — esimene, berüllium — teine, boor — kolmas, süsinik — neljas, lämmastik — viies. Tähendab, lämmastik on viiendas rühmas. Seda teades teame ühtlasi, et lämmastiku kõrgeim valents hapniku suhtes on viis, tema valents vesiniku suhtes aga kolm, tema kõrgeima hapnikuühendi valem on seega  $N_2O_5$  ja vesinikuühendi valem  $NH_3$ ; et lämmastik asub mittemetallide süsiniku ja hapniku vahel, siis peab ta ka ise olema mittemetalliline keemiline element.

Peale selle tuleb meeles pidada veel igast rühmast neid keemilisi elemente, mida käsitleme keemia kursuses. I rühmas on need liitium, naatrium ja kaalium pea-allrühmast ning vask ja

hõbe kõrval-allrühmast, II rühmas — magneesium ja kaltsium pea-allrühmast ning tsink ja elavhõbe kõrval-allrühmast, III rühmas — boor ja alumiinium, IV rühmas — süsinik ja räni, V rühmas — lämmastik, fosfor ja arseen, VI rühmas — hapnik ja väävel pea-allrühmast ning kroom kõrval-allrühmast, VII rühmas — fluor, kloor, broom ja jood pea-allrühmast ning mangaan kõrval-allrühmast.

Tundes rühma moodustavaist keemilistest elementidest ühte, on kerge kindlaks teha ka iga sellesse rühma kuuluva keemilise elemendi ühendi koostist. Näiteks arseeni kõrgeima oksüüdi valem teadasaamiseks tuletame meelde, et arseen asub lämmastikurühmas, lämmastik on aga teise rea viies keemiline element. Järelikult on arseen hapniku suhtes viievalentne keemiline element ja tema kõrgeima oksüüdi valem on  $As_2O_5$ . Seejärel soovime kindlaks teha  $As_2O_5$  omadusi. Analoogia põhjal  $N_2O_5$ -ga peab  $As_2O_5$  olema happe anhüdriid. Selgub, et  $As_2O_5$  ongi arseenhappe anhüdriid ja et temale vastab arseenhape ( $H_3AsO_4$ ).

Eelnevast selgub, et keemilise elemendi asend Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi tabelis määrab küllaldase täpsusega ta olulised omadused, milles seisabki selle tabeli sügav mõte.

Mendelejevi tabeli põhjal saab kindlaks teha keemilise elemendi järgmisi omadusi:

- 1) kõrgeim valents hapniku suhtes;
- 2) kõrgeima oksüüdi valem;
- 3) kõrgeima oksüüdi keemilised omadused;
- 4) oksüüdi hüdraadi valem ja omadused;
- 5) keemilise elemendi võime ühineda vesinikuga;
- 6) valents vesiniku suhtes;
- 7) vesinikuühendi valem;
- 8) vesinikuühendi püsivus.

## § 7. D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seaduse tähtsus.

Kaasaja teaduse suurte saavutuste hulka kuulub ka Mendelejevi poolt avastatud keemiliste elementide perioodilisuse seadus. Nimetatud seadus ja sellest tulenev keemiliste elementide perioodiline süsteem määrab kindlaks keemiliste elementide vahel valitseva seose. Viimane võimaldab täielikult iseloomustada iga keemilist elementi tema asukoha järgi perioodilises süsteemis.

Keemiliste elementide perioodiline süsteem aitab määrata ka keemilise ühendi koostist ja valemit ning võimaldas täpsustada terve rea keemiliste elementide aatomkaalusid ja valentse.

Keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline

süsteem on kaasaja keemia ja füüsika põhialuseks. Nende põhjal on võimalik avastada uusi, seni veel tundmatuid keemilisi elemente. Ilma perioodilisuse seaduseta ning perioodilise süsteemita ei oleks olnud tänapäeva saavutusi aatomi sisemise ehituse tundmaõppimise, uute keemiliste elementide kunstliku valmistamise ning aatomisese energia rakendamise alal.

Mendelevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus on veel üldisema looduseaduse — anorgaanilise maailma arengu seaduse avalduseks. See seadus näitab veenvalt, et kõikidel keemilistel elementidel — metallidel ja mittemetallidel, nende teravale erinevusele vaatamata, on ühine päritolu, s. t. struktuurselt koosnevad nad ühtedest ja samadest koostisosadest, milliseid käsitleme juba järgmises paragrahvis.

### Kordamisküsimusi.

1. Mispärast valis D. I. Mendelejev keemiliste elementide klassifitseerimise aluseks nende aatomkaalu?
2. Sõnastada Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus.
3. Mida nimetatakse perioodiks?
4. Mitu perioodi üldse ning mitu väikest ja mitu suurt perioodi on perioodilises süsteemis?
5. Missuguseid perioode nimetatakse a) väikesteks, b) suurteks?
6. Loetleda teise ja kolmanda perioodi keemiliste elementide omadusi.
7. Mille poolest erinevad suured perioodid väikestest?
8. Kuidas muutub keemiliste elementide kõrgeim valents hapniku suhtes väikestes ja suurtes perioodides?
9. Mitu rühma on keemiliste elementide perioodilises süsteemis?
10. Mida nimetatakse a) rühmaks, b) allrühmaks?
11. Kuidas muutuvad keemiliste elementide omadused rühmades aatomkaalu suurenemisega?
12. Missugused ühised omadused on keemilistel elementidel, mis asetsevad samas rühmas ja samas allrühmas?
13. Missugused ühised omadused on keemilistel elementidel, mis asetsevad samas rühmas, kuid erinevates allrühmades?
14. Missugused Mendelejevi poolt ennustatud keemilised elemendid avastati juba tema ajal?
15. Seletada D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seaduse ja perioodilise süsteemi tähtsust.

## II peatükk.

### AATOMI EHITUS.

#### § 1. Sissejuhatus.

D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus põhjustas keemia ja füüsika edasist ja kiiret arengut. Nimetatud seadus muutus teadlastele võimsaks ja asendamatuks abiliseks aine ehituse uurimise alal. Mendelejevi avastus sünnitas uusi ja julgeid mõtteid.

Perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem tõestasid keemiliste elementide vahelist sugulust. Mendelejev kõneles sellest, et isesuguste keemiliste elementide aatomite omadused sõltuvad nii nende massist kui ka koostisest. Keemiliste elementide sugulus peitub tema arvates aatomite sisemises ehituses. Kuid XIX sajandi teadlased olid harjunud mõttega, et aatom on tõeliselt „aatom“, s. t. midagi jaotamatut (tähendab ju aatom kreeka keeles *jaotamatu*).

Aatomi ehituse keerukusest kõneleb ka keemiliste elementide omaduste muutumise seaduspärasus perioodilises süsteemis. Aatomite omadused korduvad nende aatomkaalude suurenemisel perioodiliselt, nagu korduksid aatomite ehituses mingisugused sarnased jooned.

Mendelejev kirjutas varsti pärast keemiliste elementide perioodilisuse seaduse avastamist, et perioodilisuse seaduses ilmnevaid seaduspärasusi on võimalik seletada ainult oletusega, et keemiliste elementide aatomid on keeruka ehitusega. Seejuures pidas Mendelejev täiesti võimalikuks, et aatomid koosnevad veel väiksematest osakestest. Ta ütles aga, et seda võib ainult oletada, sest selle tõestamiseks polnud tema-aegne teadus võimeline.

Samale mõttele tulid ka teised kõige ettenägelikumad XIX sajandi teadlased, näiteks inglise arst Prout (loe: praut) (1815), kelle arvates kõikide keemiliste elementide aatomid pidid koosnema vesiniku aatomitest, ja vene füüsik Pavlov (1819). Viimane kirjutas, et keemilise elemendi aatomil on päikesesüsteemile sarnanev planetaarne ehitus ning et aatom koosneb positiivse ja negatiivse elektriga laetud liikuvatest osakestest.

Oletuse aatomi ehituse keerukusest ja jagatavusest avaldas ka kuulus vene teadlane A. M. Butlerov aastal 1886. Ta kirjutas: „... aatomid on jaotamatud mitte oma olemuselt, vaid jaotamatud ainult meil selleks vajalike vahendite puudumise tõttu... kuid nad võivad jaguneda uutes protsessides, milliseid avastatakse tulevikus.“

Oletust aatomi ehituse keerukusest pooldasid ka Tšitšerin (1888), Morozov (1890) ja teised teadlased. See kõik lõi eeldusi teooria loomiseks aatomi ehitusest.

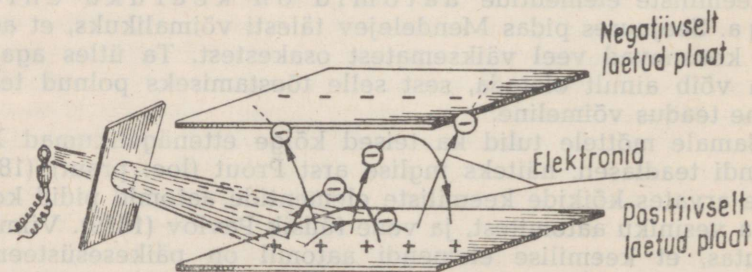
Katselised tõestused aatomi ehituse keerukuse kohta saadi aga alles XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul füüsika valdkonnast. Niisugusteks avastusteks, mis kinnitasid aatomi ehituse keerukust ning panid aluse aatomi ehituse teooriale, olid elektronide avastamine ja mõnede keemiliste elementide juures täheldatav radioaktiivne lagunemine.

## § 2. Elektronide avastamine.

Juba sajandeid oli teadlastel teada, et klaaspulga hõõrumisel siidiga või vaigust pulga hõõrumisel karusnahaga tekib pulkade pinnal elektrilaeng, esimesel juhul positiivne, teisel — negatiivne elektrilaeng.

XIX sajandi algul avastati keemilise energia muundumine elektriliseks (Volta, Danielli galvaani elemendid) ning elektrenergia muundumine keemiliseks (elektrolüüs). See tekitas teadlastes ettekujutuse elektri atomaarsest struktuurist ning nad jõudsid järelduseni, et hüpotees aine atomaarsest ehitusest toob paratamatult kaasa ka hüpoteesi elektri atomaarsest ehitusest. Katsete abil tõestati, et elekter koosneb elementaarsetest elektriliselt laetud osakestest. Elementaarset negatiivselt laetud osakest, nn. elektri „aatomit“, nimetati kui jaotamatut osakest elektroniks.

Elektroni olemuse selgitamisel etendasid tähtsat osa vene teadlase M. G. Stoletovi ja inglise teadlase Crookes'i (loe: kruuks) tööd.



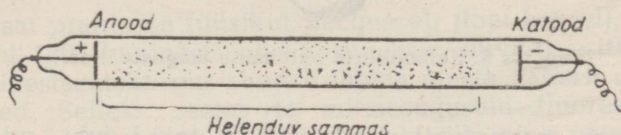
Joonis 2. Katsè, mille abil saab kindlaks teha fotoelektrilist efekti.

Aastal 1887 avastas Stoletov fotoelektrilise efekti ehk nn. fotoefekti, s. t. elektrivoolu tekkimise valguse toimet.

Stoletov tegi kindlaks, et kui kahest paralleelselt teineteise kohale asetatud metallplaadist valgustada ühte ultraviolettkiirtega, siis see plaat omandab positiivse elektrilaengu, temale vastasolev plaat aga negatiivse elektrilaengu (joonis 2).

Selle nähtuse uurimisel ilmnes, et valguse toimet eralduvad metallplaadist negatiivselt laetud osakesed, s. t. elektronid, mis, sattudes teisele plaadile, laevad selle elektriliselt negatiivselt.

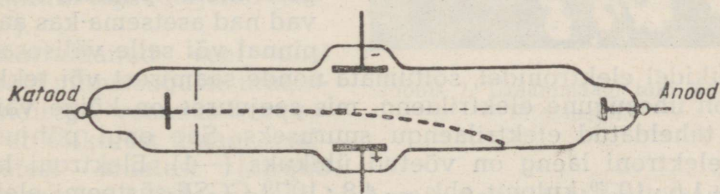
Seega tehti kindlaks, et metallide aatomid on keeruka ehitusega osakesed ning et nende koostisse kuuluvad elektronid.



Joonis 3. Gaasi helendumine katoodtorus.

Aastal 1879 avastas Crookes katoodkiired. Viimased tekkisid kõrgepingelise elektrivoolu juhtimisel läbi hõrendatud gaasiga täidetud klaastoru. Seejuures täheldati järgmist.

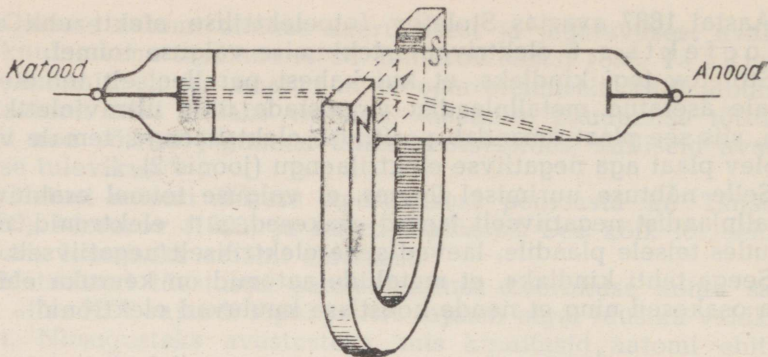
1. Kõrge pingega elektrivoolu juhtimisel läbi hõrendatud gaasiga täidetud klaastoru (nn. katoodtoru) pandi tähele nii gaasi kui ka klaastoru seinte helendumist (joonis 3). Selgus, et katoodist väljuvad nähtamatud kiired, mis levivad suure kiirusega; neid kiiri nimetatakse katoodkiirteks. Edasised uurimised näitasid, et katoodkiired pole midagi muud kui elektronide voog. Samuti selgus, et elektronide olemus ei sõltu katoodi materjalist ega katoodtorus oleva hõrendatud gaasi loomusest.



Joonis 4. Katoodkiirte hälvimine elektriväljas.

2. Paigutanud katoodtoru elektrivälja, selgus, et katoodkiirte kimp hälbis positiivselt laetud plaadi poole (joonis 4). Seega kujutavad katoodkiired endast metallilisest katoodist väljalendavate elektronide voogu.

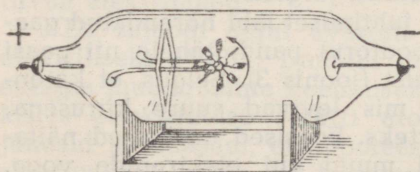
3. Katoodtorule lähendatud magneti toimet hálvib katoodkiirte kimp (joonis 5). Seega hálvivad katoodkiired magnetväljas



Joonis 5. Katoodkiirte hälbimine magnetväljas.

samuti nagu magnetväljas liikuvalt asetatud juht, mida läbib elektrivool.

4. Katoodkiirte tee paigutatud tiivik hakkab pöörlema (joonis 6). Täheandab, katoodkiired on materiaalsed osakesed, millel on teatud mass ja kineetiline energia.



Joonis 6. Tiiviku pöörlemine katoodkiirte toimel.

Sel viisil tõestati XIX sajandi lõpul paljude teadlaste poolt, esmalt teoreetiliselt ning seejärel praktiliselt, et kõikide keemiliste elementide aatomites esinevad negatiivselt laetud osakesed, nn. elektronid. Kuna elektronid eralduvad kergesti metallipinnalt, siis peavad nad asetsema kas aatomi pinnal või selle välisosas.

Kõikidel elektronidel, sõltumata nende saamisest või tekkimisest, on ühesugune elektrilaeng, mis seejuures on kõige väiksemaks täheldatud elektrilaengu suuruseks. See ongi põhjuseks, miks elektroni laeng on võetud ühikuks ( $-1$ ). Elektroni laeng  $e = -1,6 \cdot 10^{-20}$  kulonit ehk  $-4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE-süsteemi elektrostaatilist laenguühikut.

Kõikidel elektronidel (ükskõik kuidas nad on saadud) on ühesugune mass. Elektroni mass  $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$  g ehk 0,00055 h.-ü. (s. t.  $\frac{1}{1840}$  vesiniku aatomi massiga).

Kui keemilise elemendi aatom, mis tervikuna on elektriliselt neutraalne, sisaldab negatiivselt laetud osakesi, s. t. elektrone, siis peavad temas leiduma ka positiivselt laetud osakesed, mis tasakaalustavad elektronide laengu. Need faktid veensid teadlasi

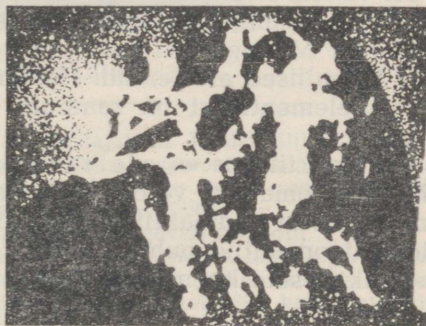
selles, et aatom on keeruka ehitusega ning jaotatav veel väiksemateks osakesteks. Seega lakkas aatom olemast jaotamatu.

### Kordamisküsimusi.

1. Seletada lühidalt, kuidas kujutlesid aatomit D. I. Mendelejev, A. M. Butlerov ja M. G. Pavlov ning kuidas kujutasid seda teised teadlased.
2. Missugused teaduslikud faktid kõnelevad aatomi ehituse keerukusest?
3. Kuidas avastati elektron?
4. Mis on elektron? Kui suur on elektroni laeng ja mass?

### § 3. Looduslik radioaktiivsus.

Kuulsat prantsuse füüsikut Becquereli (loe: bekrel), kes tegeles aastal 1896 lumineestsentsi uurimisega, huvitas eriti küsimus, kas lumineestsentskiirgus suudab läbida musta paberit nagu röntgenikiired. Selleks asetas ta mitmesuguseid fluorestseerivaid aineid musta paberisse mähitud fotoplaadile ning paigutas need seejärel päikesepaistele. Katsete ajal märkas Becquerel, et fotoplaat tumenes ainult uraani sisaldavate ühendite puhul. Ükskord tuli tal halbade ilmastikutingimuste tõttu katse korraldamine edasi lükata. Becquerel paigutas uraanimaagi tüki koos mustas paberis oleva fotoplaadiga kinnisesse kasti. Võtnud fotoplaadi mõne päeva pärast kastist, otsustas ta seekord ilmutada plaadi ilma seda päikesepaistele asetamata. Suur oli teadlase imestus, kui ta avastas sellel maagitüki täpse jäljendi (joonis 7).



Joonis 7. Uraanimaagi tüki jäljend fotoplaadil.

Korraldanud veel uusi katseid mitmesuguste uraaniühenditega, veendus Becquerel, et kõikidest uraani sisaldavatest ainetest kiirgub mingisuguseid nähtamatuid kiiri, mis nagu röntgenikiiredki toimivad fotoplaadisse. Neid kiiri nimetas ta „uraanikiirteks“.

Edasi selgus, et need kiired on omased ainult uraanile ning ei sõltu mingisugustest teistest tingimustest. Ühtlasi tegi ta kindlaks, et „uraanikiired“ võivad läbida mitmesugustest ainetest, sealhulgas ka metallist valmistatud plaadikesi, kutsuda esile mõnede ainetel helendumist ja teisi nähtusi.

Becquereli avastusest huvitas eriti Marie Curie-Sklodowska (loe: kürii). Aastal 1898 tegi M. Curie-Sklodowska kindlaks, et metall tooriumist (Th) ja tema ühenditest kiirgub samuti näh-

tamatuid kiiri. Uhtlasi selgus, et uraani või tooriumi kiirgumisvõime sõltub ainult võetud aine kogusest. Seda nähtust nimetas M. Curie-Sklodowska radioaktiivsuseks (sõnast „radius“ — kiir). Veel samal aastal märkas M. Curie-Sklodowska, et uraanipigimaak on suurema radioaktiivsusega kui puhas uraan. Ta järeldas sellest, et uraanipigimaagis on mingi uraanist palju radioaktiivsem keemiline element, kusjuures seda keemilist elementi leidub uraanipigimaagis aga tähtsusetus koguses, sest vastasel korral oleks ta juba ammu avastatud. Uraanipigimaagi uurimine M. Curie-Sklodowska ja tema abikaasa Pierre Curie' (loe: pjäär kúrii) poolt viis kahe uue radioaktiivse keemilise elemendi avastamisele. Nimelt teatasid nad 1898. aasta juulis Pariisi Teaduste Akadeemiale esimese radioaktiivse keemilise elemendi polooniumi (Po) (M. Curie-Sklodowska nimetas selle keemilise elemendi oma kodumaa Poola auks) ja sama aasta detsembris teise radioaktiivse keemilise elemendi raadiumi (Ra) avastamisest.

Alles aastal 1910 sai M. Curie-Sklodowska raadiumi puhtal kujul. Uraanipigimaagis on väga vähe raadiumi; selleks et saada 1 mg raadiumi, tuli töödelda mitu tonni uraanipigimaaki. Veel vähem sisaldub selles maagis polooniumi.

Peale uraani, tooriumi, polooniumi ja raadiumi on radioaktiivsed veel Mendelejevi perioodilise süsteemi viimase rea ülejäänud keemilised elemendid. Hästi uuritud radioaktiivsetest keemilistest elementidest on raadium kõige tugevama radioaktiivsusega.

Radioaktiivsus ei ole radioaktiivsete keemiliste elementide ühendite omadus, vaid nende keemiliste elementide aatomite omadus, sest radioaktiivsus ei sõltu sellest, kas meil keemiline element on antud puhtal kujul või ühendina. Radioaktiivsus on radioaktiivsete keemiliste elementide aatomites toimuv protsess.

## MARIE CURIE-SKLODOWSKA.

Marie Curie-Sklodowska sündis aastal 1867 Varssavis, kus ta isa töötas kõrgemas õppeasutuses matemaatika ja füüsika professorina. Ema varajase surma tõttu oli ta täiesti isa kasvatada. Tsaari-režiimi tingimused ei võimaldanud noorele tütarlapsele hariduse saamist, sest naissoost isikuid ei võetud tol ajal kõrgematesse õppeasutustesse vastu. 17-aastaselt oli ta kodustel põhjustel sunnitud minema kasvatajaks mõisniku perekonda. Seejärel töötas ta oma onupoja laboratooriumis. D. I. Mendelejev, kes oli Marie Sklodowska isaga tuttav ja nägi teda laboratooriumis töötamas, ennustas temale suurt tulevikku, kui ta pühendab end keemiale.

Juba noore neiuna võttis Marie Sklodowska ühes oma isa õpilastega agaraalt osa revolutsioonilise ringi põrandaalusest tööst. Pärast mõne sellesse ringi kuuluva noore revolutsionääri areteerimist tsaaripolitsei poolt oli Marie Sklodowska sunnitud põgenema välismaale.

Aastal 1891 saabus Marie Sklodowska Pariisi ning asus elama väikesesse katusekambrisse, kus talvel oli külm, suvel aga kuum. Ta elatus eratundide



Marie Curie-Sklodowska (1867—1934).

andmisest. Edasi õnnestus tal saada koristajakoht Pariisi ülikooli, kus ta peagi oma teadmiste tõttu füüsika alal tõusis preparaatorikohale. M. Sklodowska teaduslikku tööd ülikoolis hakkas juhendama samas assistendina töötav füüsik Pierre Curie, kellega ta abiellus aastal 1895.

Aastal 1898 lõpetas M. Curie-Sklodowska hiilgavalt ülikooli.

Huvitutes uraanimaagist kiirgavatest erilistest kiirtest, mida oli avastanud A. Becquerel, hakkas M. Curie-Sklodowska uurima selle nähtuse põhjusi. Pingsa töö tulemusena avastas abielupaar Curie aastal 1898 kaks uut radioaktiivset keemilist elementi: polooniumi ja raadiumi. Aastal 1903 kaitses M. Curie-Sklodowska doktori väitekirja.

M. Curie-Sklodowska edasine tegevus oli täielikult pühendatud radioaktiivsuse ja radioaktiivsete keemiliste elementide uurimisele.

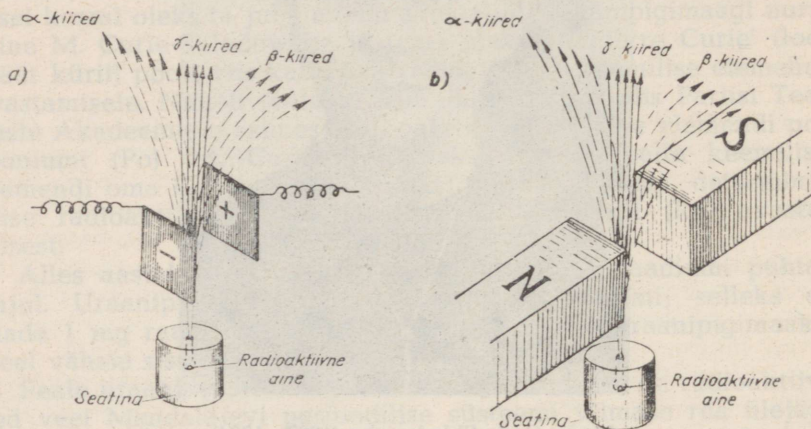
Oma teaduslike teenete eest valiti ta paljude teaduslike asutuste, ülikoolide ja akadeemiate auliikmeks. Ta on ainus teadlane, kes on kaks korda saanud Nobeli preemia.

Keemiline element raadium (Ra-226) asetseb Mendelejevi perioodilise süsteemi II rühmas ja VII perioodis. Lihtainena on raadium hõbevalge metall. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb raadium sama rühma keemilise elemendi baariumiga (Ba). Raadium on looduses vähe levinud keemiline element. Tema ühendeid leidub paljudes mineraalides ja mineraalvete allikates, kuigi raadiumiühendite-sisaldus neis on väga väike.

Raadiumikiired toimivad igasse organismi; nad hävitavad elavat kudet ja surmavad baktereid. Raadium on leidnud kasutamist

arstiteaduses; temaga ravitakse vähki ja teisi pahaloomulisi kasvajaaid.

Radioaktiivse kiirguse uurimisel selgus, et radioaktiivne aine kiirgab kolme liiki kiiri, mis erinevad üksteisest mõnede omaduste poolest. Kui asetada mõne radioaktiivse aine, näiteks raadiumi väike kogus peene õõnega seatinakarpi ja paigutada viimane kahe elektriseeritud metallplaadi vahele (joonis 8, a),



Joonis 8. Radioaktiivse aine kiirguse hälbimine: a — elektriväljas; b — magnetväljas.

milledest üks on laetud positiivselt, teine negatiivselt, siis täheledatakse kiirtevoogu jagunemist kolmeks eri liiki kiirguseks. Üks liik radioaktiivse aine kiirgust hälvib võrdlemisi vähe elektriliselt negatiivse plaadi suunas: neid kiiri nimetatakse alfakiirteks ( $\alpha$ -kiired). Teine liik kiirgust hälvib tunduvalt rohkem elektriliselt positiivse plaadi suunas, need on nn. beeta kiired ( $\beta$ -kiired). Kolmas liik kiirgust ei hälvi üldse, vaid levib vertikaalselt; need on nn. gammakiired ( $\gamma$ -kiired). Samasugust kiirtevoogu jagunemist komponentideks täheldatakse ka magnetvälja mõjul (joon. 8, b).

Edasi selgus, et  $\alpha$ -kiired kujutavad endast kiiresti liikuvate  $\alpha$ -osakeste voogu. Nende osakeste mass on 4 hapnikuühikut ja laeng  $+2$  ning algkiirus 14 000—20 000 km/sek., kusjuures nende teekonna pikkus õhus on kõigest 2,5—8,2 sentimeetrit.  $\alpha$ -osake, liites endaga kaks elektroni, muutub heeliumi aatomiks.

$\beta$ -kiired kujutavad endast elektronide voogu, mille kiirus on kuni 290 000 km/sek.

$\gamma$ -kiired on väga lühilaineline elektromagnetiline kiirgus, mis sarnaneb oma olemuselt röntgenikiirtega.

Raadiumi aatom, paisanud radioaktiivsel lagunemisel välja  $\alpha$ -osakese, muundub uueks keemiliseks elemendiks radooniks;

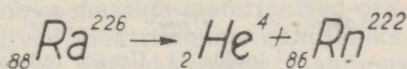
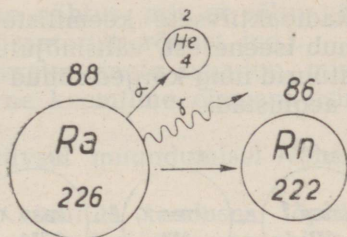
radooni aatomkaal on 222 h.-ü. (joonis 9).

Tekkinud radoon on samuti radioaktiivne keemiline element. Heites nagu radiumgi välja  $\alpha$ -osakesi, muundub ta omakorda uueks radioaktiivseks keemiliseks elemendiks, mida nimetatakse radium A (RaA). Radium A muundub jälle radioaktiivse lagunemise tagajärjel järk-järgult reaks teisteks radioaktiivseteks keemilisteks elementideks, kuni lagunemise lõpptulemusena tekib püsiv mitteradioaktiivne keemiline element, milleks on seatina, aatomkaaluga 206 h.-ü. Viimast nimetatakse ka radium G (RaG) (joonis 10).

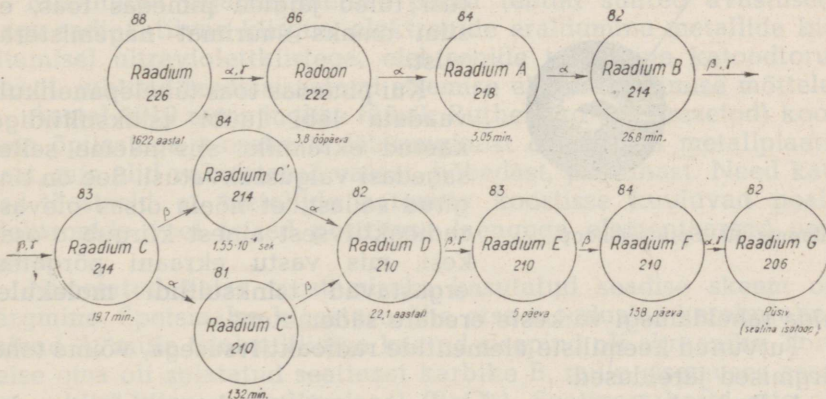
Radium omakorda on uraani radioaktiivse lagunemise saadus (joonis 11).

Radioaktiivsete keemiliste elementide aatomite lagunemiskiirus on erinev. Ühed lagunevad väga kiiresti, teised väga aeglaselt. Tavaliselt määratakse radioaktiivsete keemiliste elementide lagunemiskiirust aja kaudu, mille jooksul antud radioaktiivse aine kogus kahaneb poolele oma esialgsest suurusest. Seda aega nimetatakse selle aine „poolestusaajaks“. Poolestusaeg on igal radioaktiivsel keemilisel elemendil isesugune jääv suurus ega sõltu võetud aatomite kogusest.

Näiteks uraani poolestusaeg on 4,5 miljardit aastat, radiumi poolestusaeg — 1622 aastat, radooni poolestusaeg — 3,8 päeva, radium C poolestusaeg — 1,32 minutit jne.

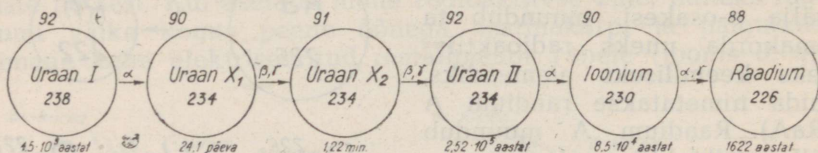


Joonis 9. Radiumi muundumine radooniks.



Joonis 10. Radiumi radioaktiivse muundumise skeem.

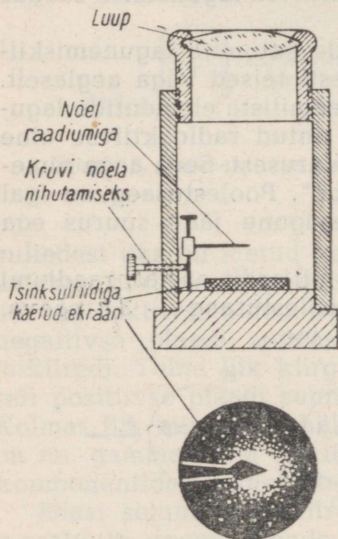
Radioaktiivsete keemiliste elementide aatomite lagunemine toimub iseenesest, välismõjutused, nagu kõrged ja madalad temperatuurid ning kõrged rõhud ei saa nende lagunemist kiirendada ega aeglustada.



Joonis 11. Uraani radioaktiivse muundumise skeem.

Radioaktiivsel lagunemisel eraldub soojust. Näiteks eraldab 1 g raadiumi tunnis 0,137 kcal soojust. Kogu soojus, mis eraldub 1 g raadiumi täielikul lagunemisel, on 3700 000 kcal; 1 g söe põlemisel saadav soojus on kõigest 8 kcal. Need arvud võimaldavad saada kujutluse energiavarudest, mis aatomites peituvad.

Keemiliste elementide radioaktiivset lagunemist on võimalik kindlaks teha spintariskoobi (joonis 12) abil. Spintariskoop on väga lihtsa ehitusega; ta koosneb metallist või plastmassist valmistatud silindrist, mille alumiseks põhjaks on õhukese tsinksulfiidikihiiga kaetud ekraan. Ekraani ees asetseb nõel ehk varras, millele on paigutatud tühiselt väike kogus radioaktiivset ainet. Silindri ülemises otsas on tellitav luup. Spintariskoobis toimuvaid nähtusi tuleb jälgida pimedas toas, et silm omaks suurimat nägemisterravust.



Joonis 12. Spintariskoop.

Kui pimedas toas tähelepanelikult vaadata läbi luubi tsinksulfiidiga kaetud ekraanile, siis näeme sellel sagedasi valgussähvatusi. See on tingitud sellest, et nõela otsas olevast radioaktiivsest ainest kiirgub  $\alpha$ -osakesi, mis vastu ekraani põrgates ergastavad tsinksulfiidi molekule, mida täheldamegi väikeste eredate sädemetena.

Tutvunud keemiliste elementide radioaktiivsusega, võime teha järgmised järeldused.

1. Radioaktiivsus on ühete keemiliste elementide teiseks muundumise pidev ja katkematu protsess.

2. Radioaktiivsus on isetekkeline nähtus, mis ei sõltu välisingimustest (temperatuurist, katalüsaatorist, rõhust jne.):

3. Radioaktiivsus on radioaktiivsete ainete omadus, mis ei sõltu sellest, kas antud radioaktiivne keemiline element esineb lihtainena või ühendina.

4. Keemilise elemendi radioaktiivsel muundumisel vabaneb suur hulk energiat.

5. Radioaktiivsuse avastamine kinnitas teaduses lõplikult kujutluse aatomi keerukast ehitusest. Radioaktiivsuse abil tehti kindlaks, et aatomis sisalduvad erineva massiga materiaalsed osakesed, mis on positiivse ja negatiivse elektrilaengu kandjateks.

Radioaktiivsus on tõestuseks, et anorgaanilises maailmas nagu kogu looduses toimuvad pidevad muutused, et looduses ei ole midagi igavest ja muutumatut peale materia ja selle liikumise.

#### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas avastati radioaktiivsus? Mida nimetatakse radioaktiivsuseks?
2. Nimetada tähtsamad radioaktiivsed keemilised elemendid.
3. Nimetada radioaktiivsete keemiliste elementide erisusi.
4. Missugused omadused on  $\alpha$ -,  $\beta$ - ja  $\gamma$ -kiirtel?
5. Missugused omadused on raadiumil?
6. Missugused ained tekivad raadiumi radioaktiivsel lagunemisel?
7. Missuguseid järeldusi võib teha aatomi ehituse kohta elektroni ja radioaktiivsuse avastamise põhjal?
8. Kui suur kogus sütt tuleb põletada, et saada niisama palju soojust, kui eraldub 1 g raadiumi täielikul lagunemisel?
9. Anumas on 0,1 g radooni. Radooni poolestusaeg on ligikaudu 4 päeva. Kui suur radooni kogus on anumas 20 päeva pärast?
10. Mitu grammi radooni tekib 0,56 g raadiumi lagunemisel ning mitu kcal soojust vabaneb seejuures?

#### § 4. Aatomi tuuma avastamine.

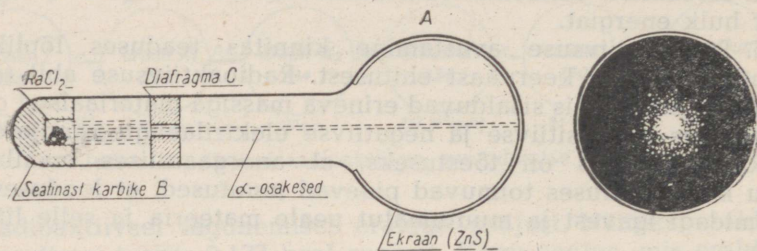
Möödunud sajandivahetuse paiku tehtud suured avastused, nagu radioaktiivne kiirgus, elektronide eraldumine metallide kiiritamisel ultraviolettkiirtega, elektronide tekkimine katoodtorudes jt. juhtisid teadlasi aatomi sisemise ehituse uurimise mõttele.

Aastal 1910 uuris inglise füüsik Rutherford (loe: razefod) koos oma õpilastega  $\alpha$ -osakeste läbitungimist õhukestest metallplaatidest, mis olid valmistatud vasest, hõbedast, plaatinast. Need katsed tõestasid, et metallide aatomite koostisse kuuluvad peale elektronide veel teised positiivse laenguga elementaarsed osakesed.

Nimetatud katse teostamiseks kasutatud seadise skeem oli järgmine. Spetsiaalse klaastoru ühe otsa moodustas kerakujuline laiend A, mille tsinksulfiidiga kaetud sisepind oli ekraaniks. Toru teise otsa oli sulatatud seatinast karbide B, mille sisemuses asetseis  $\alpha$ -kiiri kiirgav raadiumisool ( $\text{RaCl}_2$ ). Seatinast karbi ette oli paigutatud massiivne seatinast diafragma C, mille keskel oli

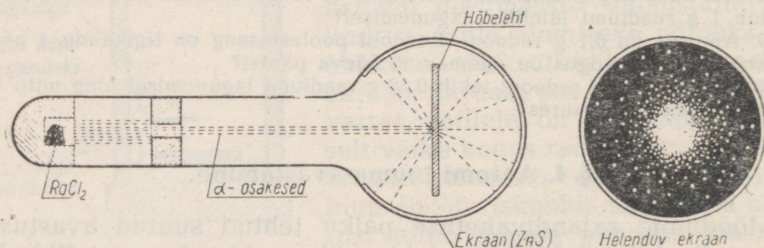
väike ava. Avale langevad  $\alpha$ -osakesed läbisid seda kitsa kiirtekimbuna (joonis 13).

Rohkearvuliste katsete tulemusena leidis Rutherford, et raadiumi aatomitest kiirguvad  $\alpha$ -osakesed levivad tugevasti hõren-datud toru sisemuses sirgjooneliselt väga suure kiirusega ning,



Joonis 13.  $\alpha$ -osakeste hajutamiseks kasutatava seadise skeem.

sattudes tsinksulfiidiga kaetud ekraanile, tekitavad sellele helenduva laigu. Mikroskoopilisel uurimisel selgus, et helenduv laik koosneb üksikute  $\alpha$ -osakeste löökide läbi tekitatud sähvatuste kogust, sest valgussähvatuste suure arvu tõttu ajaühikus ja nende suure läheduse tõttu üksteisele liituvad need sähvatused üheks heledaks laiguks (joonis 13, a).



Joonis 14.  $\alpha$ -osakeste hajutamine metall-lehe toimel.

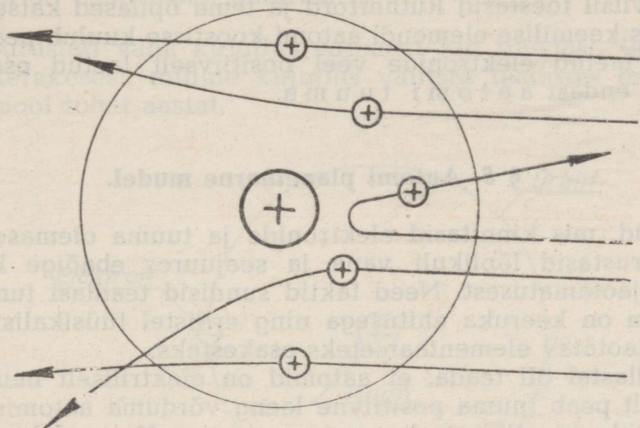
Kui  $\alpha$ -osakeste teele asetada väga õhuke metall-leht, siis selgub, et väike arv  $\alpha$ -osakesi hälvib metall-lehe läbimisel oma esialgsest sirgjoonelisest teest ning üksikud  $\alpha$ -osakesed paiskuvad isegi tagasi. Sellest järgneb, et  $\alpha$ -osakesed kohtasid oma teel läbistamatuid tõkkeid, mille tõttu ekraanil tekkinud sähvatused ei asetsenud enam nii lähedal üksteisele, vaid hajusid. Seejuures tegi Rutherford kindlaks, et hõbeleht hajutab  $\alpha$ -osakesi rohkem kui vaskleht, plaatinaleht aga veel enam.  $\alpha$ -osakeste hajutamist aitab selgitada joonis 14.

Teadlaste ette kerkis küsimus: millega seletada mõnede  $\alpha$ -osakeste ootamatut hälbimist nende esialgsest sirgjoonelisest teest ainet läbides?

Paljude katsete tulemuste põhjal võisid teadlased teha järgmisi järeldusi.

1. Kuna suurem osa  $\alpha$ -osakesi läbib metall-lehte oma sirgjoonelisel teel muutmata, siis järeldub sellest, et keemilise elemendi aatom pole tihedalt ja ühtlaselt massiga täidetud osake, vaid koosneb omakorda üksikutest osakestest, mis üksteisest on eraldatud suurte vahekaugustega, milledest  $\alpha$ -osakesed võivad vabalt läbi lennata. Siit järgneb, et

*suurem osa aatomi siseruumist peab olema tühi ja see-tõttu läbitav.*



Joonis 15. Enamik  $\alpha$ -osakesi ei hälvi lennul läbi aatomi oma sirgjoonelisel teel. Sellised  $\alpha$ -osakesed mööduvad aatomi tuumast suuremal kaugusel.

Väike arv  $\alpha$ -osakesi hälvib lennul läbi aatomi oma esialgsest liikumissuunast. Niisugused  $\alpha$ -osakesed lendavad aatomist läbi tuuma lähedalt, mis oma suurema positiivse laengu ja massiga tõukab  $\alpha$ -osakese oma sirgjoonelisel teel kõrvale ja põhjustab seega  $\alpha$ -osakeste hajumist.

Veelgi väiksem arv  $\alpha$ -osakesi paisatakse lennul läbi aatomi tagasi. Sellised  $\alpha$ -osakesed lendavad täpselt aatomi tuuma sihis ning paisatakse viimase suure positiivse laengu mõjul tagasi.

2. Kuna metall-leht koosneb elektriliselt neutraalsetest aatomitest, siis ei saa ka aatomid iseenesest hälvitada sirgjoonelisel liikuvaid  $\alpha$ -osakesi. Täpselt samuti pole ka aatomis olevad elektronid suutelised muutma  $\alpha$ -osakeste liikumissuunda metall-lehe läbimisel, sest elektroni mass on  $\alpha$ -osakeste massist 7500 korda väiksem. Et  $\alpha$ -osakesed on positiivselt laetud, siis võivad nad oma sirgjoonelisest teest hälbida ainult mõne suurema positiivse laenguga osakese toimel. Sellest järeldub, et

*teatud osa keemilise elemendi aatomi sisemusest peab olema täidetud osakestega, millel on tunduvalt suurem positiivne laeng kui  $\alpha$ -osakesel.*

3. Kuna mõned vähesed  $\alpha$ -osakesed metall-lehe läbimisel paisatakse sellelt tagasi, siis tuleb oletada, et aatomi sisemuses peab olema mõni suure positiivse laenguga osake, millele põrgates  $\alpha$ -osake paisatakse vastassuunas tagasi. Seega

*aatomi keskmes peab olema suure massi ja suure positiivse laenguga materiaalne osake. Seda osakest nimetatakse aatomi tuumaks.*

Sirgjooneliselt lendavate  $\alpha$ -osakeste hajumist metall-lehe toimel aitab selgitada skemaatiline joonis 15.

Sel viisil tõestasid Rutherford ja tema õpilased katseliselt, et mistahes keemilise elemendi aatomi koostisse kuulub peale negatiivselt laetud elektronide veel positiivselt laetud osake, mis kujutab endast a a t o m i t u u m a .

### § 5. Aatomi planetaarne mudel.

Faktid, mis kinnitasid elektronide ja tuuma olemasolu aatomis, purustasid lõplikult vana ja seejuures ebaõige kujutluse aatomi jaotamatusest. Need faktid sundisid teadlasi tunnistama, et aatom on keeruka ehitusega ning erilistel füüsikalistel tingimustel jaotatav elementaarseteks osakesteks.

Teadlastel oli teada, et aatomid on elektriliselt neutraalsed, järelikult peab tuuma positiivne laeng võrduma aatomis olevate elektronide negatiivsete laengute summaga. Kuna elektronidel ja aatomi tuumal on isenimelised elektrilaengud ning nad esinevad aatomis iseseisvate osakestena, siis oletasid teadlased, et elektronid ei saa asuda otsekohe tuumal, vaid ainult teatud kaugusel sellest.

Rutherfordi katsetega tõestati, et aatomi sisemuses on tühi ruum, seega võivad elektronid asetseda suhteliselt suurel kaugusel tuumast. Ainult selle asjaolu möönmisel on seletatav  $\alpha$ -osakeste vaba, peaaegu hälbimata läbimine aatomi tuumast.

Edasi tõestati, et elektronid on aatomis pidevas ja katkestamatus liikumises. Nad ringlevad ümber aatomi tuuma, iga elektron oma kindlal teekonnal, mida nimetatakse orbiidiks. Kõik elektronid kokku moodustavad aatomi e l e k t r o n k a t t e . Oma liikumisel elektronid ei kaugene tuumast, sest nad tõmbuvad selle poole elektriliste jõududega, mis mõjuvad positiivselt laetud tuuma ja negatiivse laenguga elektronide vahel. Samal ajal ei saa elektronid ringlemise tõttu langeda tuumale, sest liikumisjõud kannavad neid tuumast kõrvale. Järelikult tasakaalustuvad elektronidele mõjuvad tsentrifugaal- ja tsentripetaaljõud, mille tõttu nad hoiduvad kindlal kaugusel tuumast.

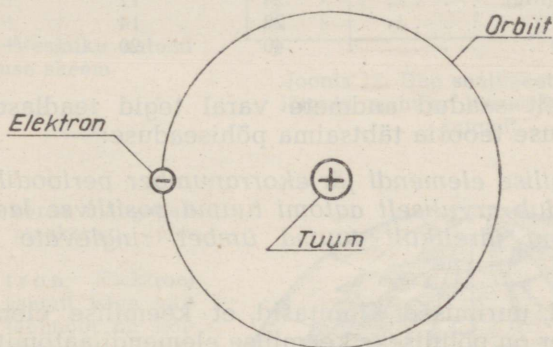
Toodud kujutluste ja rohkearvuliste katsete põhjal esitas Rutherford aastal 1911 aatomist esimese mudeli (joonis 16), mida

nimetati „planetaarseks“, sest ta meenutab meie päikesesüsteemi ehitust.

Rutherfordi mudelit aatomist täiustati hiljem teiste teadlaste poolt ning ühtlasi loodi aatomi planetaarse ehituse teooria, mille põhilausest võib sõnastada järgmiselt:

*aatomi keskmes on aatomi kogu ruumalaga võrreldes väga väike, kuid suure tihedusega, positiivselt laetud aatomi tuum, mille ümber eri orbiitidel ringlevad elektronid. Elektronide arv võrdub arvuliselt tuuma positiivse laengu suurusega. Aatom on elektriliselt neutraalne.*

Nii purustati vana kujutus aatomist kui tihedast, läbitungi- matust kerakesest, milline kujutus valitses teaduses enam kui kaks ja pool tuhat aastat.



Joonis 16. Vesiniku aatomi mudel Rutherfordi järgi.

## § 6. Keemilise elemendi järjekorranumber ja tuuma laeng.

Kindlaks teinud positiivse laenguga tuuma olemasolu aatomis, tuli teadlastel lahendada küsimus tuuma laengu suurusest.

Rutherfordi katsetega oli tõestatud, et aatomi tuuma laeng on erisuguste keemiliste elementide aatomitel erinev. Jätkates katseid  $\alpha$ -osakeste hajumise kohta nende läbimisel metall-lehest, leidsid teadlased, et mida suurem on metall-lehe koostisse kuuluva keemilise elemendi aatomkaal, seda suurema jõuga paistakse ka  $\alpha$ -osakesed tagasi.

Teostatud katsete tulemuste põhjal arvutatud kergete keemiliste elementide aatomi tuumade laengute suurused võrdusid ligikaudu nende poole aatomkaaluga ning ühtisid keemiliste elementide järjekorranumbriga Mendelejevi perioodilises süsteemis.

Sellest järeldub, et iga keemilise elemendi aatomi koostisse kuuluvate elektronide üldarv võrdub samuti keemilise elemendi järjekorranumbriga. Käsitletut aitab illustreerida tabel 10.

Tabel 10

Keemilise elemendi nimetus	Keemilise elemendi aatomkaal	Keemilise elemendi järjekorranumber	Aatomi-tuuma laeng	Elektronide arv aatomis
Vesinik (H) . . . . .	1	1	+1	1
Heelium (He) . . . . .	4	2	+2	2
Süsinik (C) . . . . .	12	6	+6	6
Lämmastik (N) . . . . .	14	7	+7	7
Hapnik (O) . . . . .	16	8	+8	8
Magneesium (Mg) . . . . .	24	12	+12	12
Räni (Si) . . . . .	28	14	+14	14
Kaltsium (Ca) . . . . .	40	20	+20	20

Katseliselt saadud andmete varal tegid teadlased kindlaks aatomi ehituse teooria tähtsaima põhiseaduse:

*keemilise elemendi järjekorranumber perioodilises süsteemis võrdub arvuliselt aatomi tuuma positiivse laengu suurusga ning järelikult tuuma ümber ringlevate elektronide arvuga.*

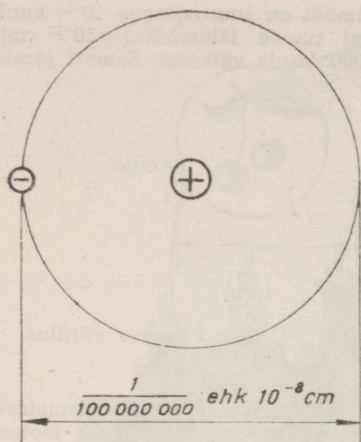
Arvukad uurimised kinnitasid, et keemilise elemendi järjekorranumber on põhiliseks keemilise elemendi aatomit iseloomustavaks konstandiks ning et viimasel on kindel füüsikaline mõiste.

Nii tehti kindlaks, et ühe keemilise elemendi aatomi erinevus teise elemendi aatomist seisab nende tuumade laengute suuruses (järjekorranumbris). Sellega tõestasid teadlased, et Mendelejev paigutas kõik keemilised elemendid oma perioodilises süsteemis õigesti ja eksimatult. Selline keemiliste elementide paigutus vastab täielikult nende aatomi tuuma laengule. Seetõttu nimetatakse nüüd arvu, mis väljendab aatomi tuuma laengu suurust ja järelikult ka keemilise elemendi järjekorranumbrit perioodilises süsteemis, **M e n d e l e j e v i a r v u k s**.

Nimetatud seaduspärasuse kindlakstegemine kinnitas Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise süsteemi sügavat teaduslikku mõtet.

## § 7. Aatomi, elektroni ja tuuma mõõtmed.

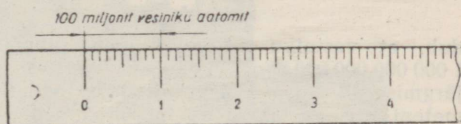
Teadlastel õnnestus täpsete katseliste määramiste ja matemaatiliste arvutuste varal kindlaks teha aatomite ja nende koostisosade mõõtmed.



Joonis 17. Vesiniku aatomi ehituse skeem.

1. Aatom. Aatomite mõõtmed on väga väikesed. Vesiniku aatomi läbimõõt on näiteks kõigest üks sajamiljondik sentimeetrit, s. o.  $\frac{1}{100\,000\,000}$  ehk  $10^{-8}$  sentimeetrit (joonistel 17 ja 18).

Teiste keemiliste elementide aatomite läbimõõdud on vesiniku aatomi läbimõõdust ainult kaks kuni kolm korda suuremad. Näitliku kujutluse saamiseks aatomite suurusest kasutame järgmist võrdlust. Kui võrdleksime aatomi suurst laste mängupalli suurusega, siis on aatom niimitu korda mängupallist väik-



Joonis 18. Uhe sentimeetri pikkusele lõigule mahuks 100 000 000 vesiniku aatomi.

sem, kuimitu korda mängupall on väiksem maakerast (joonis 19).

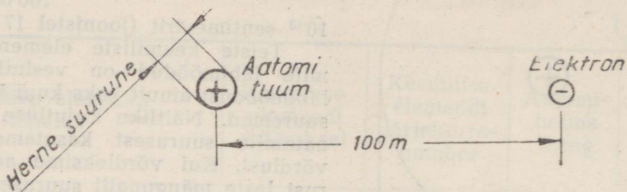
2. Elektron. Elektroni mõõtmed on samuti väga väikesed. Tema läbimõõt on kõigest  $10^{-13}$  sentimeetrit, seejuures asetseb elektron aatomi tuumast väga suurel kaugusel. Võrdkujutluse saamiseks elektroni ja aatomi tuuma vahelisest kaugusest nimetame, et kui vesiniku aatomi tuuma kujutada hernesuurusena, siis oleks elektron tuuma keskmeest 100 meetri kaugusel (joonis 20).

Elektroni mass on võrreldes aatomi tuuma massiga väga väike. Kui võrrelda elektroni massi vesiniku aatomi tuuma massiga, siis selgub, et elektron on sellest ligikaudu 1840 korda kergem. Seega on elektroni mass 0,00055 h.ü. Sellest kujutluse saamiseks oletame, et kaalu ühele kausile on paigutatud vesiniku aatomi tuum; siis tuleb selle tasakaalustamiseks teisele kaalukaasile asetada 1840 elektroni (joonis 21).



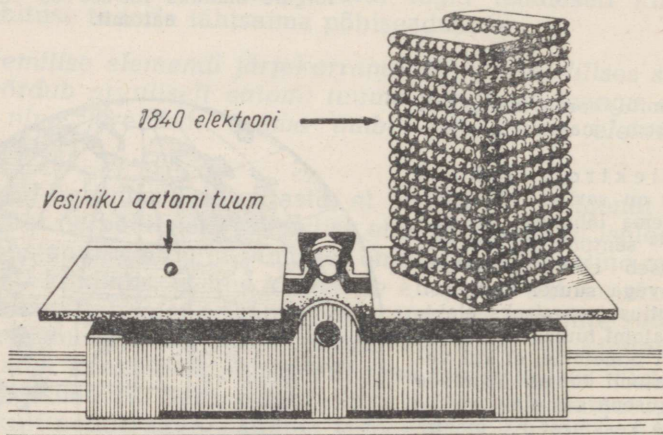
Joonis 19. Aatomi, mängupalli ja maakerä suuruste võrdlus.

3. Aatomi tuum. Aatomi tuuma läbimõõt on suurusjärgus  $10^{-13}$  kuni  $10^{-12}$  sentimeetrit, seega on vesiniku aatomi tuuma läbimõõt ( $\approx 10^{-13}$  cm) vesiniku aatomi läbimõõdust ( $\approx 10^{-8}$  cm) 10 000 korda väiksem. Samuti järel-



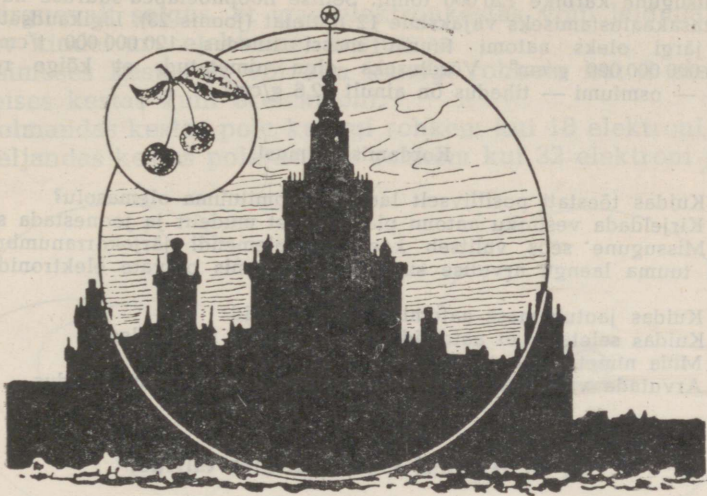
Joonis 20. Vesiniku aatomi tuuma ja elektroni vahelise kauguse võrdlus.

dub, et vesiniku aatomi tuuma ruumala on vesiniku aatomi ruumalast 1 000 000 000 000 korda väiksem. Sellest parema kujutluse saamiseks toome järgmise võrdluse. Kui kujutleda aatomi tuuma suurendatuna kirsimarja mõõtmeteni, siis vastaksid aatomi mõõtmed üle 200 meetri kõrguse hoone mõõtmele (joonis 22), või kui aatomi tuuma suurendada taskukella kruvi mõõtmeteni, siis oleks aatom ookeaniauriku suurus.



Joonis 21. Vesiniku aatomi tuuma ja elektroni kaalu võrdlus.

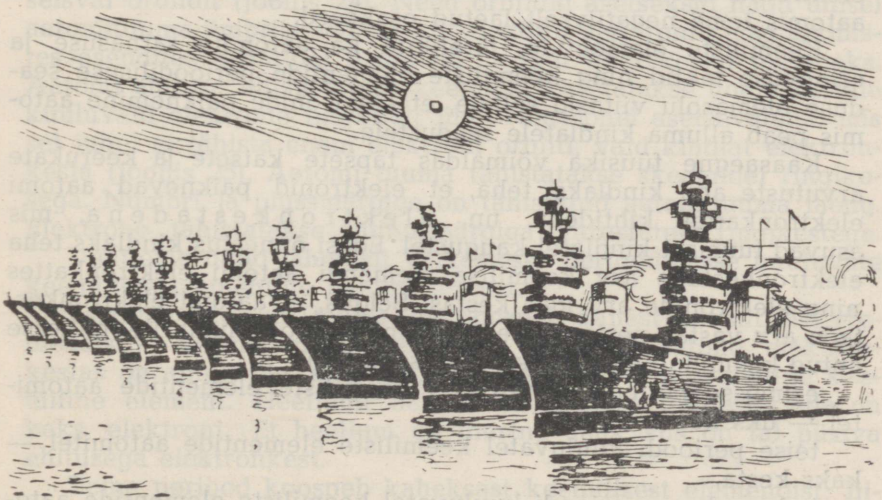
Teadlastel õnnestus lahendada ka küsimus aatomi massi asukohast. Tule-  
tame meelde, et aatomis olevate elektronide üldarv võrdub keemilise elemendi järjekorranumbriga perioodilises süsteemis ning et elektroni mass on 0,00055 h.-ü. Selle põhjal võime öelda, et elektroni mass (0,00055 h.-ü.) moodustab ainult väga väikese osa vesiniku aatomi massist (1,008 h.-ü.), millest järeldub, et vesiniku aatomi mass praktiliselt on koondatud aatomi tuuma. Ligikaudu samasugune masside suhe esineb ka raskete keemiliste elementide aatomites, suuremale elektronide arvule vaatamata. Näiteks on uraani mass 238 h.-ü., tema 92 elektroni mass on aga kõigest  $0,00055 \cdot 92 = 0,0506$  h.-ü., mis moodustab seega ainult  $\frac{0,0506 \cdot 100}{238} = 0,02\%$  uraani aatomi massist.



Joonis 22. Aatomi ja selle tuuma mõõtmete võrdlus.

Käsitletust tuleneb üks tähtsamaid aatomi ehituse teooria põhiseadusi:  
*aatomi mass praktiliselt on koondatud tema tuuma väikesesse ruumalasse.*

Selleks et näitlikult kujutada, kui võrd tühiselt väikesesse ruumalasse on koondatud aatomi kogu mass, ning et saada kujutlust tema tohutu suurest tihedusest, toome järgmised võrdlused. Kui meil õnnestuks ühe kuupmillimeetrise mahuga karbikest tihedalt täita vesiniku aatomi tuumadega, siis kaa-



Joonis 23. Aatomituuma massi tiheduse võrdlus.

luks niisugune karbik 120 000 tonni. Sellise nõõpnõelapea-suuruse karbikese kaalu tasakaalustamiseks vajaksime 12 ristletjat (joonis 23). Ligikaudsete arvutuste järgi oleks aatomi tuuma massi tihedus 120 000 000 t/cm<sup>3</sup> ehk 120 000 000 000 000 g/cm<sup>3</sup>. Võrdluseks olgu nimetatud, et kõige raskema metalli — osmiumi — tihedus on ainult 22,6 g/cm<sup>3</sup>.

### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas tõestati positiivselt laetud aatomituuma olemasolu?
2. Kirjeldada vesiniku aatomi planetaarset mudelit ja joonestada see.
3. Missugune seos valitseb keemilise elemendi järjekorranumbri ning aatomi tuuma laengu arvulise suuruse ja aatomis olevate elektronide arvu vahel?
4. Kuidas jaotub mass aatomis? Tuua näiteid.
5. Kuidas seletada, et aatomid on elektriliselt neutraalsed?
6. Mida nimetatakse orbiidiks?
7. Arvutada vesiniku aatomi tuuma moodustava massi tihedus.

## § 8. Aatomi elektronkatte ehitus.

Nagu teada, on keemilise elemendi aatomi tuum positiivse elektrilaengu kandjaks, kusjuures laengu suurus võrdub arvuliselt selle keemilise elemendi järjekorranumbriga. Et keemilise elemendi aatom tervikuna on elektriliselt neutraalne, siis peab elektronide negatiivsete laengute summa võrduma tuuma positiivse laenguga. Seega võrdub aatomi tuuma ümber ringlevate elektronide arv samuti selle keemilise elemendi järjekorranumbriga Mendelejevi perioodilises süsteemis.

Teadlastel tuli nüüd lahendada küsimus, kuidas ringlevad elektronid keemilise elemendi aatomis ning kuidas paiknevad aatomis tema negatiivselt laetud osakesed.

Keemiliste elementide, järelikult ka aatomite sarnasuse ja erinevuse faktid ning keemiliste elementide perioodilisuse seaduse olemasolu viitasid sellele, et elektronide paiknemine aatomis peab alluma kindlatele seadustele.

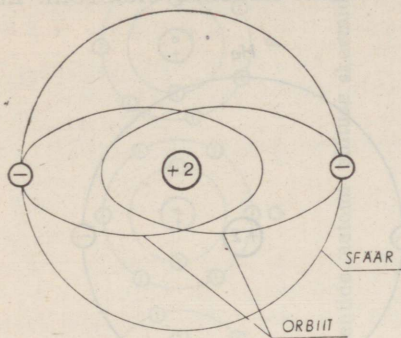
Kaasaegne füüsika võimaldas täpsete katsete ja keerukate arvutuste abil kindlaks teha, et elektronid paiknevad aatomi elektronkattes kihtidena, nn. elektronkestadena, mis asuvad tuumast kindlatel kaugustel. Edasi õnnestus kindlaks teha elektronkestade arv keemilise elemendi aatomi elektronkattes ning elektronide arv igas kesta. Selgus, et aatomi elektronkestade arv vastab perioodilise süsteemi perioodi numbrile, millesse antud keemiline element kuulub, seega on

esimesse perioodi kuuluvatel keemiliste elementide aatomitel — üks kesta,

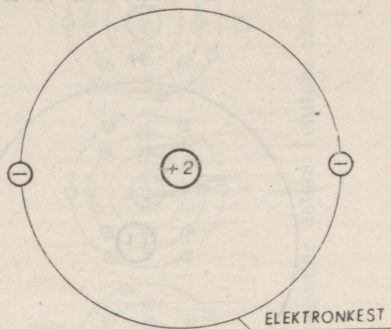
teise perioodi kuuluvatel keemiliste elementide aatomitel — kaks kesta,

kolmandasse perioodi kuuluvatel keemiliste elementide aatomitel — kolm kesta jne.

Järgnevalt selgus, et igas elektronkestas võib leiduda ainult teatav kindel arv elektrone, kusjuures esimeses keestas ei või olla kunagi rohkem kui 2 elektroni, teises keestas kuni 8 elektroni, kolmandas keestas pole kunagi rohkem kui 18 elektroni, neljandas keestas pole kunagi rohkem kui 32 elektroni jne.



Joonis 24. Heeliumi aatomi ehituse skeem ühes mõlema elektroni orbiidi näitamisega.



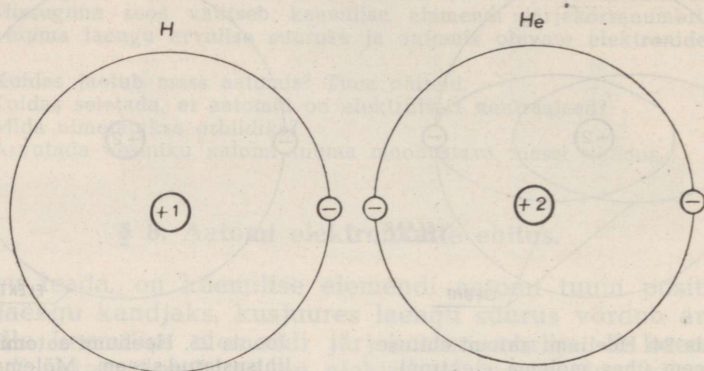
Joonis 25. Heeliumi aatomi ehituse lihtsustatud skeem. Mõlemad elektronid näidatakse ühisel elektronkestal asetsevatena.

Tuleb aga tähendada, et kuigi igas keestas on mitu elektroni, ringleb iga elektron tuuma ümber oma kindlal orbiidil. Näiteks heeliumi aatomi kaks elektroni ringlevad tuuma ümber kahel iseisval orbiidil (joonis 24). Need orbiidid asetseksid nagu ühisel aatomituuma ümbritseval sfääril, mistõttu elektronid oma äärmistes asendites orbiitidel osutuvad justkui ühel keстал olevateks. Aatomi ehituse lihtsustatud skeemidel kujutatakse ühele keстал kuuluvaid elektrone tinglikult ühel ringjoonel asetsevatena, mis sel juhul ei tähista enam elektroni orbiiti, vaid kindlat elektronkesta (joonis 25). Aatomi tuuma tähistatakse skeemidel ringikesega. Numbri ja plussmärgiga on tähistatud aatomituuma laeng. Elektrone tähistatakse miinusmärgiga varustatud ringikestega. Vaatleme nüüd lähemalt väikestes perioodidesse kuuluvate keemiliste elementide aatomi ehitust.

Esimene periood (joonis 26) koosneb kahest keemilisest elemendist — vesinikust ja heeliumist. Vesiniku aatomi elektronkesta on ainult üks elektron, sest vesinik on ühevalentne keemiline element. Heeliumi aatomi samal elektronkestal aga on kaks elektroni. Et heelium on inertne gaas, siis on tal püsiva ehitusega elektronkest.

Teine periood koosneb kaheksast keemilisest elemendist: liitiumist, berülliumist, boorist, süsinikust, lämmastikust, hapnikust, fluorist ja neonist (joonis 27) ning algab ühevalentse metalli

liitiumiga. Liitiumi aatomil säilib heeliumi aatomile omane püsiv, kahest elektronist koosnev kest; sellele lisaks tekib aga veel uus elektronkest, kus liitiumil ringleb üks elektron. Berülliumi aatomil on selles uues elektronkestas kaks elektroni, boori aatomil kolm elektroni, süsiniku aatomil neli elektroni, lämmastiku aatomil viis elektroni, hapniku aatomil kuus elektroni, fluori aatomil seitse elektroni ja neoni aatomil kaheksa elektroni. Et



Joonis 26. Esimese perioodi keemiliste elementide aatomi ehituse skeemid.

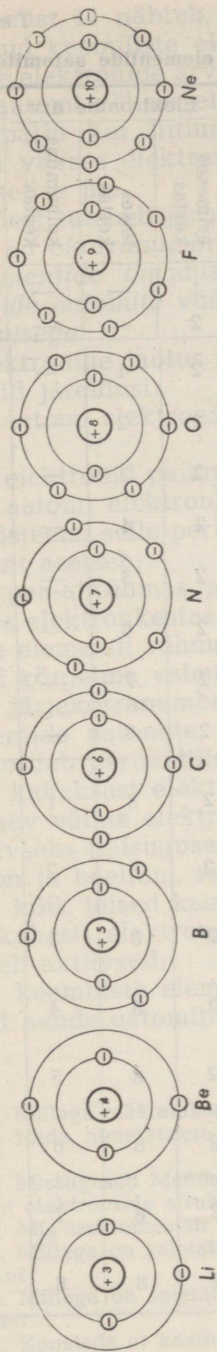
neon on inertne gaas, siis järeldub sellest, et  $2+8$ -st elektronist koosnev süsteem on niisama püsiva ehitusega nagu heeliumi aatomi kahest elektronist koosnev süsteem.

Kolmas periood koosneb jälle kaheksast keemilisest elemendist: naatriumist, magneesiumist, alumiiniumist, ränist, fosforist, väävlist, kloorist ja argoonist (joonis 28). Neonile järgneval keemilisel elemendil naatriumil, millega algab kolmas periood, tekib jälle uus elektronkest ühe elektroniga, millele kuni inertse gaasi argooni lisandub elektrone ühekaupa. Argooni püsiv süsteem koosneb  $2+8+8$ -st elektronist.

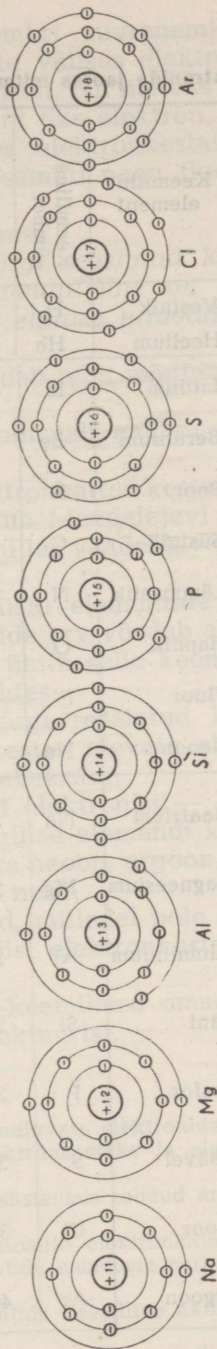
Väikestes perioodides vastab seega aatomi välises elektronkestas olevate elektronide arv keemilise elemendi kõrgemale valentsile hapniku suhtes. Erandi moodustavad vaid inertsed gaasid, millele valents võrdub nulliga.

Tuleb tähendada, et käsitletud aatomite skeemid peegeldavad aatomite tegelikku ehitust vaid üldjoontes ja ligikaudselt. Tõepoolest on aatomite elektronkatete ehitus hoopis keerukam, sest elektronid liiguvad aatomites mitmesugustel elliptilistel ja ringjoonelistel orbiitidel, kusjuures need orbiidid omakorda muudavad oma asukohta ruumis.

Elektronide jaotumist keemilise elemendi aatomi elektronkestades aitab selgitada tabel 11, mis on koostatud Mendelejevi perioodilisuse seaduse põhjal.



Joonis 27. Teise perioodi kuuluvate keemiliste elementide aatomi ehituse skeemid.



Joonis 28. Kolmandase perioodi kuuluvate keemiliste elementide aatomi ehituse skeemid.

## Elektronide jaotus mitmesuguste keemiliste elementide aatomites.

Periood	Järjekorra nr.	Keemiline element	Keemiline sümbol	Aatomkaal (ligikaudu)	Tuuma laeng	Elektronide üldarv	Elektronide arv			Elektronkestade tähistamine
							esimeses kestas	teises kestas	kolmandas kestas	
I	1.	Vesinik	H	1	+1	1	1	—	—	H <sub>1</sub>
	2.	Heelium	He	4	+2	2	2	—	—	He <sub>2</sub>
II	3.	Liitium	Li	7	+3	3	2	1	—	Li <sub>2</sub> <sup>1</sup>
	4.	Berüllium	Be	9	+4	4	2	2	—	Be <sub>2</sub> <sup>2</sup>
	5.	Boor	B	11	+5	5	2	3	—	B <sub>2</sub> <sup>3</sup>
	6.	Süsinik	C	12	+6	6	2	4	—	C <sub>2</sub> <sup>4</sup>
	7.	Lämmastik	N	14	+7	7	2	5	—	N <sub>2</sub> <sup>5</sup>
	8.	Hapnik	O	16	+8	8	2	6	—	O <sub>2</sub> <sup>6</sup>
	9.	Fluor	F	19	+9	9	2	7	—	F <sub>2</sub> <sup>7</sup>
	10.	Neon	Ne	20	+10	10	2	8	—	Ne <sub>2</sub> <sup>8</sup>
III	11.	Naatrium	Na	23	+11	11	2	8	1	Na <sub>2</sub> <sup>1</sup>
	12.	Magneesium	Mg	24	+12	12	2	8	2	Mg <sub>2</sub> <sup>2</sup>
	13.	Alumiinium	Al	27	+13	13	2	8	3	Al <sub>2</sub> <sup>3</sup>
	14.	Räni	Si	28	+14	14	2	8	4	Si <sub>2</sub> <sup>4</sup>
	15.	Fosfor	P	31	+15	15	2	8	5	P <sub>2</sub> <sup>5</sup>
	16.	Väävel	S	32	+16	16	2	8	6	S <sub>2</sub> <sup>6</sup>
	17.	Kloor	Cl	35	+17	17	2	8	7	Cl <sub>2</sub> <sup>7</sup>
	18.	Argoon	Ar	40	+18	18	2	8	8	Ar <sub>2</sub> <sup>8</sup>

jne.

Tabelist 11 nähtub, et järjekorranumbri suurenemise järgi reastatud keemiliste elementide aatomite välises elektronkestas olevate elektronide arv kordub perioodiliselt. Nii näiteks on naatriumi aatomi välises elektronkestas ainult üks elektron, s. t. niisama palju kui liitiumi aatomi välises elektronkestas; kloori aatomi välises elektronkestas on neid samuti nagu fluori aatomilgi seitse jne.

Sellest tuleneb järgmine seaduspärasus:

*järjekorranumbri suurenemise järgi reastatud keemiliste elementide omaduste perioodiline muutumine on seletatav nende aatomite välise elektronkesta ehituse perioodilise muutumisega.*

Elektronide jaotus aatomites võimaldab teha mõningaid väga tähtsaid järeldusi:

1) aatomi elektronide kogumik moodustab aatomi elektronkatte;

2) elektronid paiknevad aatomi elektronkattes kestadena;

3) aatomi elektronkestade arv võrdub Mendelejevi perioodilise süsteemi selle perioodi numbriga, milles vaadeldav keemiline element asetseb;

4) pea-allrühmas asetsevate keemiliste elementide aatomite välises elektronkestas olevate elektronide arv võrdub antud keemilise elemendi rühma numbriga ning ühtib selle keemilise elemendi kõrgeima valentsiga hapniku suhtes;

5) järjekorranumbri suurenemise järgi reastatud keemiliste elementide aatomite välises elektronkestas olevate elektronide arv kordub perioodiliselt ühest kuni kaheksani;

6) kaheksast elektronist (või kahest elektronist — heeliumil) koosnev väline elektronkest teeb keemilise elemendi keemiliselt passiivseks (niisugused ained on näiteks neon, argoon, ksenoon, radoon ja heelium, millele valents on null);

7) kõik teised keemilised elemendid, millel pole kaheksast (või kahest) elektronist koosnevat välist elektronkesta, on keemiliselt aktiivsed;

8) keemiliste elementide füüsikalised-keemilised omadused sõltuvad nende aatomite elektronsest struktuurist.

### Kordamisküsimusi.

1. Millega määratakse aatomi koostisse kuuluvate elektronide üldarv?
2. Mida nimetatakse elektronkatteks, elektronkestaks ja elektroni orbiidiks?
3. Missugused Mendelejevi perioodilises süsteemis toodud arvud viitavad aatomi elektronsele struktuurile?
4. Mis iseloomustab inertsete gaaside aatomite elektronkatet?
5. Millega on seletatav keemiliste elementide omaduste perioodiline muutumine?
6. Millega on seletatav keemiliste elementide keemiline aktiivsus ja passiivsus?
7. Koostada a) kaaliumi, b) kaltsiumi aatomite elektronse ehituse skeemid.

8. Mitu elektroni on järgmiste keemiliste elementide aatomite välises elektronkestas:

a) Li, Na, K, Rb, Cs;

b) O, S, Se, Te;

c) F, Cl, Br, J?

9. Mitu elektronkesta on eespool nimetatud keemiliste elementide aatomitel?

## § 9. Keemiliste elementide kunstlik muundumine. Prootonite ja neutronite avastamine.

Teadlastel oli teada, et kõikide keemiliste elementide aatomituumadel on positiivne laeng ja et järelikult kõikide aatomite tuumades leiduvad positiivselt laetud osakesed. Samuti oli teada, et kõikide keemiliste elementide aatomituumade positiivsed laengud erinevad üksteisest täisarvude võrra, vastavalt nende asetusele Mendelejevi keemiliste elementide perioodilises süsteemis.

Katseliselt tõestati, et kõige kergema keemilise elemendi — vesiniku — aatomi tuumal on kõige lihtsam ehitus, sest vesiniku aatomi tuumal on ainult üks positiivne laeng ning tema mass on lähedane ühele ühikule. Seetõttu hakati vesiniku aatomi tuuma pidama lihtsaimaks osakeseks ja ta nimetati prootoniks (*protos* tähendab kreeka keeles *lihtsaim*). Prootonit tähistatakse tinglikult märgiga  ${}^1\text{H}^+$  (ehk p).

Teadlaste ette kerkis küsimus, kas vesiniku aatomi tuum — prooton — on ehk kõikide teiste keemiliste elementide aatomite koostisosaks, sest erinevad ju keemiliste elementide aatomituumade positiivsed laengud üksteisest täisarvude võrra.

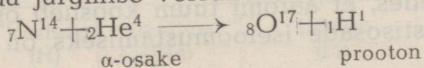
Seejärel, kui oli õpitud tundma radioaktiivsust ning kindlaks tehtud aatomite ehituse keerukus, tekkis teadlastel mõtte keemiliste elementide kunstlikust muundamisest. Kuid aatomite tuumi polnud võimalik purustada ei kuumutamise ja kuni mitme tuhande kraadise temperatuurini ega jahutamise ja kuni kõige madalamate temperatuurideni ega ka väga kõrgete rõhkude abil. Aatomituumade purustamiseks oli tarvis väga suure kineetilise energiaga osakesi.

Aastal 1919 otsustas Rutherford aatomite purustamiseks kasutada radioaktiivsel lagunemisel vabanevate  $\alpha$ -osakeste kineetilist energiat. Nagu teada, liiguvad  $\alpha$ -osakesed väga suure kiirusega — 20 000 kuni 25 000 km/sek., mistõttu nad omavad väga suurt kineetilist energiat. Rutherfordi idee seisis aatomite „pommitamises“  $\alpha$ -osakestega, mis „mürskudena“ toimides pidid tungima aatomi tuuma ja selle purustama.

Katse teostamiseks suunas Rutherford  $\alpha$ -osakeste voo lämmastiku aatomitele. Seejuures avastas ta, et lämmastiku aatomite pommitamisel  $\alpha$ -osakestega tungib mõni  $\alpha$ -osake lämmastiku aatomi tuuma ning neelatakse viimase poolt, mille tagajärjel tekib uus ja keerukam, kuid ebapüsivam tuum, mis laguneb

kaheks osakeseks, milledest üks osutub hapniku aatomi tuumaks (viimase mass on ühe ühiku võrra suurem kui tavalisel hapnikul) ja teine vesiniku aatomi tuumaks, s. t. prootoniks.

Nii teostati esimest korda ajaloos ühe keemilise elemendi kunstlik muundamine, s. t. teisekujuliseks muutmine. Seda protsessi võib avaldada järgmise võrrandi abil:



Märkus. Tuumafüüsikas on tavaks keemilise elemendi aatomituuma tähistada tema keemilise sümboli ja kahe indeksiga — alumise ja ülemisega, kusjuures alumine indeks tähistab laengut (järjekorranumbrit Mendelejevi perioodilises süsteemis) ja ülemine indeks tuuma massiarvu (aatomkaalu).

Aatomi tuuma muundumise protsessi nimetatakse **tuuma-reaktsiooniks**. Seega:

*tuumareaktsiooniks nimetatakse aatomituumade lagunemise protsessi või aatomituumade omavahelist reageerimist, mille tagajärjel tekivad uute keemiliste elementide aatomite tuumad.*

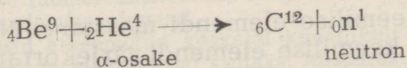
Pärast Rutherfordi korraldasid ka teised teadlased analoogilisi katseid, mille puhul neil õnnestus purustada veel paljude teiste keemiliste elementide aatomituumi. Kõikidel nendel katsetel avastati prootonite eraldumist. Sel viisil tõestati prootoni olemasolu paljude keemiliste elementide aatomituumades. Tehtud katsete põhjal võib öelda, et

*kõikide keemiliste elementide aatomituumade koostises leiduvad prootonid, s. t. vesiniku aatomite tuumad.*

Aastal 1930 märkasid teadlased, et „pommitades“ berüliumi (Be) α-osakestega muutub viimane suure läbitungimisvõimega kiirguse allikaks. Saadud uus aine oli radioaktiivne.

Rea katsete ja mõõtmiste põhjal jõudsid teadlased Rutherford ja Chadwick (loe: tsäduik) järeldusele, et avastatud kiired kujutavad endast elektriliselt neutraalsete osakeste voogu. Sellist elektriliselt neutraalset osakest, mille mass oli peaaegu võrdne prootoni massiga, nimetati **neutroniks** ning tähistati märgiga  $n^1$  (ehk n).

Nimetatud protsessi võib avaldada järgmise tuumareaktsiooni võrrandi kaudu



Edasistel uurimistel tõestati, et neutronid tekivad paljude keemiliste elementide pommitamisel α-osakestega. Seega tõestati, et

*kõikide keemiliste elementide aatomituumade koostises leiduvad neutronid.*

Sel viisil tõestati prootonite ja neutronite olemasolu keemiliste elementide aatomituumades ning teostati keemiliste elemen-

tide esimene tõeline muundamine kunstliku radioaktiivse lagunemise abil.

### § 10. Aatomi tuuma koostis.

Pärast prootonite ja neutronite avastamist veendusid teadlased lõplikult selles, et aatomi tuum koosneb osakekestest.

Aatomi koostisosade iseloomustamiseks on toodud tabel 12.

Tabel 12

Nimetus	Tähis	Laeng	Mass (h.-ü-tes)	
			ligikaudu	täpselt
Prooton . . . .	p	+1	1	1,00758
Neutron . . . .	n	0	1	1,00897
Elektron . . . .	e	-1	$\frac{1}{1840}$	0,000548

Aastal 1932 avaldas nõukogude füüsik D. D. Ivanenko esimesena oma teooria keemiliste elementide aatomituumade ehituse kohta. See teooria, mida arendasid paljud nõukogude ja välismaa teadlased, on käesoleval ajal leidnud üldist tunnustamist. Selle teooria põhiväited on järgmised:

1) kõikide keemiliste elementide aatomituumad (peale vesiniku aatomi tuuma) koosnevad prootonitest ja neutronitest;

2) keemilise elemendi aatomi tuumas olevate prootonite ja neutronite üldarvu nimetatakse tuuma massiarvuks. Viimane võrdub täisarvulise täpsusega väljendatud aatomkaalus;

3) keemilise elemendi aatomi tuumas olevate prootonite arv võrdub tuuma elementaarsete laengute summaga, s. t. keemilise elemendi järjekorranumbriga Mendelejevi perioodilises süsteemis;

4) keemilise elemendi aatomi tuumas olevate neutronite arv võrdub massiarvu ja järjekorranumbri (s. t. prootonite arvu) vahega. Õeldut võib kujutada järgmiste võrrandite abil:

$$M = Z + N$$


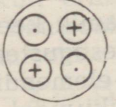
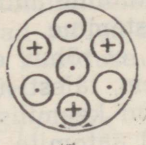
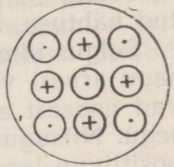
$$N = M - Z,$$

kus  $M$  — on keemilise elemendi massiarv,  $N$  — neutronite arv tuumas ja  $Z$  — keemilise elemendi järjekorranumber (mis näitab ühtlasi prootonite arvu tuumas, tuuma positiivsete laengute arvu ning elektronide arvu aatomis).

Teades keemilise elemendi massiarvu (s. t. täisarvulise täpsusega väljendatud aatomkaalu) ja järjekorranumbrit Mendelejevi perioodilises süsteemis, on võimalik arvutada aatomi tuuma moodustavate prootonite ja neutronite arvu.

Eespool toodud põhiväidete alusel kujutame skemaatiliselt mõnede keemiliste elementide aatomituumade ehitust (tabel 13).

Tabel 13

	Keemiline element			
	Vesinik (H)	Heelium (He)	Liitium (Li)	Berüllium (Be)
Aatomituumade sümbol . . . . .	${}^1_1\text{H}^1$	${}^2_2\text{He}^4$	${}^3_3\text{Li}^7$	${}^4_4\text{Be}^9$
Tuumade laeng (Z) .	+1	+2	+3	+4
Massiarv (M) . . .	1	4	7	9
Tuumade ehituse skeem				
⊕ — proton				
⊙ — neutron				
Protonite arv (P)	1	2	3	4
Neutronite arv (N) $N = M - Z$	$(1 - 1 = 0)$ —	$(4 - 2 = 2)$ 2	$(7 - 3 = 4)$ 4	$(9 - 4 = 5)$ 5

**Kordamisküsimusi.**

1. Kuidas avastati aatomi tuuma koostisosad?
2. Iseloomustada prootonit ja neutronit.
3. Mida nimetatakse tuumareaktsiooniks ning milles seisab keemiliste elementide kunstliku muundamise olemus?
4. Teatavasti püüdsid alkeemikud keskajal kunstlikult muuta üht keemilist elementi teiseks, näiteks elavhõbedat kullaks. Mispärast ei läinud see neil korda?
5. Missugune on aatomituumade struktuur?
6. Loetleda aatomituumade ehituse teooria põhiväiteid.
7. Missugune on a) süsiniku, b) lämmastiku, c) hapniku, d) väävli, e) kaltsiumi ja f) raadiumi aatomi tuuma koostis?
8. Kuidas mõista lauset „Aatomi mass on põhiliselt koondatud tuuma“? Seletust kinnitada näidete ja arvutustega.

## § 11. Isotoobi mõiste.

Kuni aastani 1910 olid keemikud veendunud, et antud keemilise elemendi kõikidel aatomitel on üks ja seesama aatomkaal, s. t. püsiv aatomkaal. Sellele faktile omistasid teadlased väga suurt tähtsust, sest selle põhjal avastas Mendelejev perioodilise seaduse ning lõi keemiliste elementide perioodilise süsteemi.

Seoses radioaktiivsuse avastamisega selgus, et radioaktiivse lagunemise tulemusena saadud keemiliste elementide aatomkaalud väljenduvad isesugustes täisarvudes (nii saadi seatina aatomkaaluga 206, 207 ja 208), kuna samade looduses leiduvate keemiliste elementide aatomkaalud on murdarvud (seatina aatomkaal on 207,2). Ka aatomituuma täisarvuliste peakoostisosade — prootonite ja neutronite — arvu järgi otsustades peavad keemiliste elementide aatomkaalud väljenduma täisarvudes (võrdub ju prootoni või neutroni mass ligikaudu ühe hapnikuühikuga). Seega tekkis täiesti õigustatult küsimus, mispärast väljenduvad enamiku keemiliste elementide aatomkaalud murdarvudes.

Mainitud vastuolule andis seletuse isotoopiaks nimetatud nähtuse avastamine.

Selgus nimelt, et rõhuv enamik keemilisi elemente ei koosne, nagu arvati varem, täiesti ühesugustest aatomitest, vaid kujutavad enesest antud keemilise elemendi kahe või enama erikuju segu. Niisugustel aatomite erikujudel on küll ühesugune tuuma positiivne laeng, kuid erinev massiarv. Järelikult leidub nendes aatomituumades küll võrdsel arvul prootoneid, kuid neutronite arv on erinev.

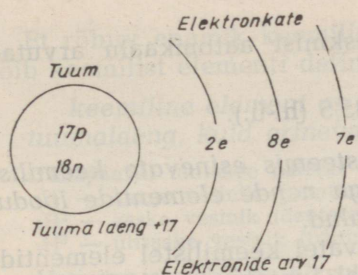
Nii koosneb näiteks kloor kahesuguste aatomite segust: ühel nendest on massiarv 35 h.-ü., teisel aga 37 h.-ü., kuna mõlemate laeng on +17.

Vaatleme, mille poolest erinevad teineteisest kloori aatomid massiarvuga 35 („kerge kloor“) ja massiarvuga 37 („raske kloor“).

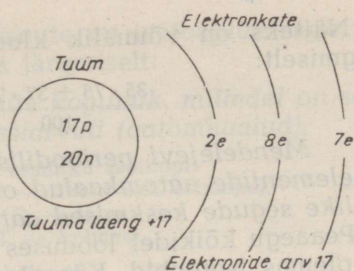
Et aru saada kloori „kergete“ ja „raskete“ aatomite struktuursetest erinevustest, koostame esmalt tabeli 14 ning viimase põhjal joonistel 29 ja 30 toodud skeemid.

Tabel 14

Keemilise elemendi erikuju	Järjekorra number (Z)	Massiarv (M)	Aatomi tuumas olevate		Tuumalaeng (ühikut)	Elektronide arv
			prootonite arv (P)	neutronite arv (N)		
Kloori „kerge“ aatom . . .	17	35	17	18	+17	17 =(2+8+7)
Kloori „raske“ aatom . . .	17	37	17	20	+17	17 =(2+8+7)



Joonis 29. Kloori „kerge” aatomi tuuma  ${}_{17}\text{Cl}^{35}$  skemaatiline struktuur.



Joonis 30. Kloori „raske” aatomi tuuma  ${}_{17}\text{Cl}^{37}$  skemaatiline struktuur.

Tabelist 10 ning skeemidest (joonised 29 ja 30) selgub, et kloori nii „kergete” kui ka „rasketel” aatomite tuumades sisaldub ühesugune arv prootoneid (17) ning et nendel on ühesugune tuumalaeng (+17). Kuna aatomid on elektriliselt neutraalsed, siis on nendel ka ühesugune elektronide arv (17). Seega on nii „kergetel” kui ka „rasketel” kloori aatomitel ühesugune elektronkestade struktuur. Järelikult erinevad mõlemate aatomite erikujud teineteisest ainult neutronite sisalduse poolest. Kloori „kergetel” aatomitel on neutronite arv

$$N = M - Z = 35 - 17 = 18,$$

„rasketel” aatomitel aga

$$N = M - Z = 37 - 17 = 20.$$

Kokku võttes võime öelda, et kloori aatomite mõlematel erikujudel on ühesugune prootonite arv, ühesugused keemilised omadused, ühesugune elektronide arv, mis asetsevad samal viisil elektronkestadel, sama järjekorranumber ja niisiis ka sama asukoht Mendelejevi keemiliste elementide perioodilises süsteemis, kuid erinevad massiarvud (aatomkaalud). Aatomite erikujud, kus tuumad sisaldavad võrdse prootonite arvu puhul neutroneid ebavõrdselt, nimetatakse isotoopideks (kreeka sõnadest *isos* — sama ja *topos* — koht).

Keemilise elemendi erikujud, millel on ühesugune tuumalaeng, kuid erinevad massiarvud (aatomkaalud), nimetatakse isotoopideks.

Isotoopide suhteline sisaldus keemilises elemendis on püsiv suurus.

Nii näiteks sisaldub klooris, mis on saadud mistahes ühenditest, alati 75% tema isotoopi massiarvuga (aatomkaaluga) 35 ning 25% isotoopi massiarvuga (aatomkaaluga) 37.

Teades isotoopide suhtelist sisaldust segus, on kerge arvutada vastava keemilise elemendi keskmist aatomkaalu, mis esineb Mendelejevi perioodilises süsteemis.

Näiteks on võimalik kloori keskmist aatomkaalu arvutada järgmiselt:

$$\frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35,5 \text{ (h.ü.)}$$

*Mendelejevi perioodilises süsteemis esinevate keemiliste elementide aatomkaalud on seega nende elementide looduslike segude keskmised aatomkaalud.*

Peaaegu kõikidel looduses esinevatel keemilistel elementidel on olemas isotoobid. Käesoleval ajal tuntakse ligi 250 isotoopi (keemiliste elementide radioaktiivsed isotoobid välja arvatud). Keemilisi elemente, millel on olemas isotoope, nimetatakse *segaelementideks* (enamik), neid keemilisi elemente, millel isotoope ei leidu, aga puhas *tekst* elementideks (vähe-*mus*). Puhtad keemilised elemendid on näiteks fluor, naatrium, alumiinium ja mõned teised.

Isotoopide avastamine võimaldas mõista Mendelejevi perioodilises süsteemis keemiliste elementide reastamisel nende aatomkaalu suurenemise järjekorras esinevat kõrvalekaldumist; argoon (Ar — 39,944) enne kaaliumi (K — 39,100); telluur (Te — 127,61) enne joodi (J — 126,91) jt. See vastuolu on seletatav sellega, et argooni kolmest isotoobist  $^{18}\text{Ar}^{36}$ ,  $^{18}\text{Ar}^{38}$  ja  $^{18}\text{Ar}^{40}$  on ülekaalus suurema (raskema) aatomkaaluga isotoop  $^{18}\text{Ar}^{40}$ , kuna kaaliumi kolmest isotoobist  $^{39}\text{K}^{39}$ ,  $^{39}\text{K}^{40}$  ja  $^{39}\text{K}^{41}$  on ülekaalus jälle väiksema (kergema) aatomkaaluga isotoop  $^{39}\text{K}^{39}$ . Sellest tingituna ongi argooni keskmine aatomkaal (39,944) suurem kaaliumi keskmisest aatomkaalust (39,100). Sama kehtib ka telluuri ja joodi ning mõnede teiste keemiliste elementide kohta.

Isotoopide uurimisel avastati, et mõned erinevate keemiliste elementide isotoopide massiarvud (aatomkaalud) võivad omavahel ühtida. Niisuguseid ühesuguste massiarvudega (aatomkaaludega), kuid isesuguste tuumalaengutega aatomeid nimetati *isobaarideks* (kreeka sõnadest *isos* — sama ja *baros* — kaal). Näitena toome mõnede isobaaride struktureid sümboolid:  $^{18}\text{Ar}^{40}$ ,  $^{39}\text{K}^{40}$  ja  $^{20}\text{Ca}^{40}$ .

*Erinevate keemiliste elementide aatomeid, millel on üksteisest erinev aatomi tuumalaeng, elektronide arv ja elektronkestade struktuur, kuid sama massiarv (aatomkaal), nimetatakse isobaarideks.*

Isobaaride olemasolu näitab veenvalt, et keemilise elemendi aatomi omadused määrab põhiliselt tuumalaengu suurus, mitte aga keemilise elemendi massiarv (aatomkaal).

Isotoopide avastamine võimaldas teadlastel täpsustada ka „keemilise elemendi“ mõistet. Nüüd on teada, et antud keemiline element oleleb nii kaua, kuni säilib tema aatomite tuumalaeng, ning et keemiline element muundub (kas loomulikult või kunstlikult) teiseks ainult siis, kui muutub aatomi tuumalaeng.

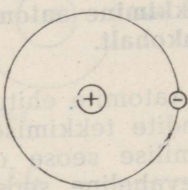
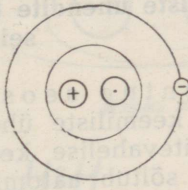
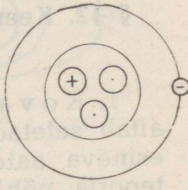
Et rõhuv enamik keemilisi elemente on isotoopide segu, siis võib keemilist elementi defineerida järgmiselt:

*keemiline element on aatomite kogumik, millel on sama tuumalaeng, kuid erinevad massiarvud (aatomkaalud).*

Tänapäeval tuntakse näiteks kolme vesiniku isotoopi:  
 ${}^1_1\text{H}^1$  — kerge vesinik (prootium — H — lihtne ehk esimene),  
 ${}^2_1\text{H}^2$  — raske vesinik (deuteerium — D — teine) ja  
 ${}^3_1\text{H}^3$  — üliiraske vesinik (triitium — T — kolmas).

Vesiniku isotoobid on kõrvutatud tabelis 15.

Tabel 15

	Vesiniku isotoop		
	Prootium	Deuteerium	Triitium
Isotoobi sümbol . . .	${}^1_1\text{H}^1$	${}^2_1\text{H}^2$	${}^3_1\text{H}^3$
Isotoobi massiarv . .	1	2	3
Prootonite arv tuumas (P) . . . . .	1	1	1
Neutronite arv tuumas (N) . . . . .	—	1	2
Isotoobi aatomi ehituse skeem . . . . .			

Tabelist 15 selgub, et vesiniku isotoobid erinevad üksteisest massiarvu (aatomkaalu) poolest, viimane aga sõltub neutronite arvust tuumas.

Samuti tuntakse ka kuut hapniku isotoopi:  ${}^8_8\text{O}^{16}$ ,  ${}^8_8\text{O}^{17}$ ,  ${}^8_8\text{O}^{18}$ ,  ${}^8_8\text{O}^{14}$ ,  ${}^8_8\text{O}^{15}$  ja  ${}^8_8\text{O}^{19}$  (3 viimast on radioaktiivsed).

Loodusliku vee koostisse kuuluvad nii kerge vesinik kui ka raske vesinik. Rasket vesinikku sisaldavat vett nimetatakse raskeks veeks. Viimane erineb, nagu nähtub tabelist 16, tavalisest veest omaduste poolest.

Raske vesi reageerib keemiliselt märksa aeglasemalt kui tavaline (kerge) vesi. Samuti lahustuvad soolad raskes vees tunduvalt aeglasemalt ja raskele vesi avaldab tugevat, bioloogilist toimet mõningatele organismidele. Nõrkades kontsentratsioonides stimuleerib raske vesi organismide elutegevust, tugevates kontsentratsioonides seevastu toimib ta pidurdavalt, mille tagajärjel taimed ja loomad hukuvad.

Omadused	Tavaline vesi H <sub>2</sub> O	Raske vesi D <sub>2</sub> O
Molekulkaal . . . . .	18	20
Hangumistemperatuur . . . . .	0° C	3,82° C
Keemistemperatuur . . . . .	100° C	101,4° C
Suurim tihedus temperatuuril . . . . .	4° C	11,6° C
Tihedus temperatuuril 20° C . . . . .	0,9982	1,1056

Märkus. Raske vesiniku keemiline sümbol on „D“.

### Kordamisküsimusi.

1. Mida nimetatakse isotoopiaks ja isotoobiks?
2. Mida nimetatakse isobaariks?
3. Missugustest omadustest sõltuvad keemilise elemendi aatomi omadused? Mispärast?
4. Sõnastada keemilise elemendi kaasaegne definitsioon.
5. Anda aatomkaalu mõiste kaasaegsete kujutluste seisukohalt.
6. Missugused andmed kinnitavad selle õigsust, et Mendeleejev paigutas perioodilises süsteemis argooni enne kaaliumi ja telluuri enne joodi?
7. Nimetada vesiniku ja hapniku isotoope. Mitu iseliiki molekuli on vees? Kirjutada nende valemid ja nimetada neid.
8. Mille poolest erinevad hapniku isotoobid üksteisest? Seletada nende aatomite ehituse erinevusi skeemide abil.
9. Mida nimetatakse „raskeks veeks“ ja missugused on tema omadused?

## § 12. Keemiliste ühendite tekkimine aatomi ehituse teooria seisukohalt.

1. Kovalentne seos. Aatomite ehituse elektroniteooria aitab seletada keemiliste ühendite tekkimise ning molekulides esineva aatomitevahelise keemilise seose olemust. Nimetatud teooria põhjal sõltub aatomitevaheline seos peamiselt aatomi välise elektronkesta struktuurist.

Viimaste aastakümnete uurimised on näidanud, et mehhaaniliselt kõige püsivamad on inertsete gaaside (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) aatomid, mis ei moodusta keemilisi ühendeid teiste keemiliste elementide aatomitega. Et inertsete gaaside aatomite välises elektronkesta on kas kaks elektroni (heeliumil) või kaheksa elektroni (teistel inertsetel gaasidel), siis järeldasid teadlased sellest, et molekulid on kõige püsivamad sel juhul, kui nende koostisse kuuluvate aatomite välises elektronkesta on sama arv elektrone kui inertsete gaaside aatomite väliskestas. Mõne teise elektronide arvu puhul on keemiliste elementide aatomid suutelised sealt elektrone kaotama või enesega elektrone liitma, püüdes seejuures oma välist elektronkesta täiendada kuni

püsiva kaheksa- (kahe-) elektronilise kestani, mis on iseloomustav inertsetele gaasidele.

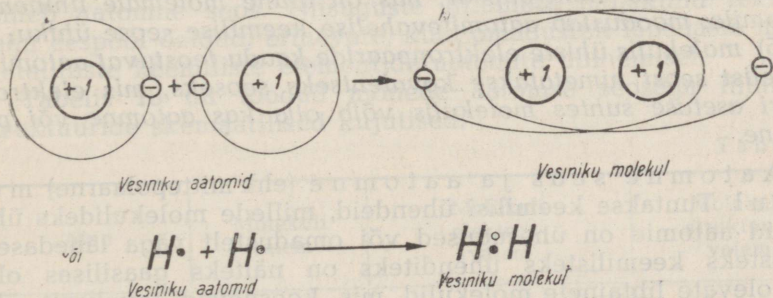
Edasi tõestasi teadlased, et elektron ringleb mitte üksnes aatomituuma ümber, vaid pöörleb ka oma telje ümber. Välises elektronkestas oma telje ümber pöörlevad elektronid ühinevad tekkivate elektromagnetiliste jõuväljade toimel paariviisi ning moodustavad nn. elektronpaare. Nii näiteks moodustavad heeliumi kaks elektroni ühe elektronpaari, neooni kaheksa elektroni aga neli elektronpaari.

Keemilisel reageerimisel püüavad aatomid omandada püsiva struktuuriga elektronkesta. See teostub kahe reageeriva aatomi elektronide kaudu, mis sel puhul ühinevad elektronpaarideks. Tekkinud elektronpaarid (üks või mitu), mis kuuluvad võrdselt mõlematele ühinenud aatomitele, täiendavad nende väliseid elektronkesti kuni püsiva kaheksa-elektronilise (või kahe-elektronilise) kestani ning seostavad aatomid niiviisi molekulideks.

Elektronpaaride kaudu teostatud aatomitevahelist seost nimetatakse kovalentseks. Kovalentne seos esineb lihtainete ja paljude lihtainete molekulidel.

Oeldut illustreerime vesiniku ja fluori molekuli tekkimise aruteluga.

Nagu teada, on vesiniku aatomil ainult üks elektron. Vesiniku molekul tekib kahe aatomi ühinemisel. Vesiniku molekulis tõmbavad mõlema aatomi tuumad elektrone ühesuguse jõuga ligi,

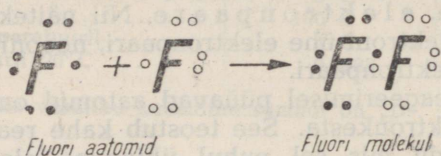


Joonis 31. Vesiniku molekuli tekkimise skeem. Alumises skeemis on elektronid tinglikult kujutatud punktadena, tuum aga keemilise sümboliga.

mille tagajärjel nende aatomite elektronid hakkavad elektronpaarina ringlema mõlema aatomi tuuma ümber, muutudes seega ühisteks kahele aatomile ning seostades neid sel viisil üheks tervikuks, s. t. molekuliks (joonis 31).

Toodud skeemist nähtub, et vesiniku molekuli tekkimise tagajärjel muutub iga vesiniku aatom, omandades kahe-elektronilise kesta, mehhaaniliselt püsivaks. Seejuures sarnastub vesiniku aatom struktuurselt heeliumi aatomiga.

Fluori molekulis muutub üks fluori aatomi väliskesta seitsmest elektronist ühiseks mõlemale aatomile; tekib elektronpaar. Sel viisil muutub iga fluori aatom, omandades kaheksa-elektronilise struktuuri, mehhaaniliselt püsivaks; seejuures sarnastub fluori aatom struktuurselt neoni aatomiga (joonis 32).



Joonis 32. Fluori molekuli tekkimise skeem. Sellel skeemil on tinglikult kujutatud ainult valents-elektronid.

Kokkuvõttes võime teha järgmised järeldused:

- 1) aatomitevaheline keemiline seos teostub peamiselt välise elektronkesta elektronide, nn. valents-elektronide kaudu;
- 2) vastupidises suunas telje ümber pöörlevad valents-elektronid liituvad paariviisi (paarduvad) elektronpaarideks;
- 3) aatomitevahelise keemilise seose tekkimise aluseks on mittepaardunud elektronide ühinemine elektronpaarideks;
- 4) tekkinud elektronpaar, mis on ühine mõlemale ühinenud aatomile, moodustab aatomitevahelise keemilise seose ühiku;
- 5) molekulis ühiste elektronpaaride kaudu teostuvat aatomitevahelist seost nimetatakse kovalentseks seoseks, mis elektronpaari asetuse suhtes molekulis võib olla kas aatomne või polaarne.

A a t o m n e s e o s j a a a t o m n e (ehk mittepolaarne) m o l e k u l. Tuntakse keemilisi ühendeid, millede molekulideks ühinenud aatomid on ühesugused või omadustelt väga lähedased. Sellisteks keemilisteks ühenditeks on näiteks gaasilises olekus olevate lihtainete molekulid, mis koosnevad tavaliselt ühe või teise keemilise elemendi kahest aatomist. Niisuguste keemiliste elementide aatomite välistel elektronkestadel on ebapüsiv struktuur. Püsiva struktuuri omandamiseks ühinevad kahe aatomi mittepaardunud elektronid vastastikku üheks või mitmeks elektronpaariks. Tekkinud elektronpaarid on ühisteks mõlemal ühinenud aatomil ning täiendavad nende välist elektronkesta kuni püsiva kahe- või kaheksa-elektronilise kestani; tekib nn. kovalentne seos.

Elektronpaari asetusel molekulis on suur tähtsus. Kui aatomeid molekulideks seostavad elektronpaarid asetsevad sümmeetriliselt mõlemate aatomituumade suhtes, nimetatakse niisugust kovalentset seost a a t o m s e k s.

Aatomseks seoseks nimetatakse kovalentse seose teisen-  
dit, mille puhul molekuliks ühinenud aatomitele ühiseks muu-  
tunud elektronpaarid asetsevad sümmeetriliselt mõlemate  
aatomituumade suhtes ning kuuluvad võrdsel määral mõle-  
male molekuliks ühinenud aatomile.

Vaatleme nüüd tabelis 17 toodud lihtainete molekule, mille-  
des esineb aatomne seos.

Tabel 17

Aine	Molekuli valem	Väline elektron-kest	Molekuli elektron- valem	Molekuli struktuur- valem	Aatomsete seoste arv
Vesinik	H <sub>2</sub>	H·	H:H	H—H	lihtseos
Hapnik	O <sub>2</sub>	·Ö·	·Ö::Ö·	O=O	kaksikseos
Lämmastik	N <sub>2</sub>	·N·	·N::N·	N≡N	kolmikseos
Kloor	Cl <sub>2</sub>	·Cl·	·Cl::Cl·	Cl—Cl	lihtseos

Tuntakse paljusid keemilisi ühendeid, millede molekulides esineb aatomne seos. Niisuguste lihtainete molekulid tekivad, nagu eespool öeldud, erinevate, kuid omadustelt lähedaste mitte- metalliliste keemiliste elementide aatomite ühinemisel.

Tabelis 18 on toodud mõnede aatomse seosega lihtainete struktuuride skemaatilised kujutised.

Tabel 18

Aine	Molekuli valem	Molekuli elektron- valem	Molekuli struktuur- valem
Süsinikdioksüüd . . .	CO <sub>2</sub>	·Ö::C::Ö·	O=C=O
Metaan . . . . .	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

Toodud elektronvalemite skeemidest nähtub, et nimetatud keemiliste ühendite molekulides on molekuliks ühinenud aatomid seostatud aatomse seosega, kusjuures igal ühinenud aatomil on püsiv kahest elektronist (heeliumile iseloomulik) või kaheksast

elektronist (teistele inertsetele gaasidele iseloomulik) koosnev väline elektronkest. Edasi nähtub, et tekkinud elektronpaarid kuuluvad võrdsel määral ühinenud aatomitele, sest nad asetsevad molekuliks ühinenud aatomite suhtes sümmeetriliselt.

Tuleb tähendada, et aatomse seosega molekulid on elektriliselt neutraalsed, sest seda liiki molekulides on positiivsed ja negatiivsed laengud paigutatud sümmeetriliselt ja ühtlaselt. Seetõttu ei saa niisuguse seosega molekulides tekkida elektrilisi pooluseid, mistõttu neid nimetatakse ka mittepolaarseteks molekulideks.

Polaarne seos ja polaarsed molekulid. Tunatakse keemilisi ühendeid, millede molekulideks ühinenud aatomid erinevad tunduvalt üksteisest keemilistelt omadustelt, kuid ometi mitte järsult. Niisugusteks keemilisteks ühenditeks on tunduvalt erinevate omadustega mittemetalliliste keemiliste elementide ühendid, näiteks fluorvesinik, kloorvesinik, väävelvesinik, vesi jt.

Nimetatud ainete molekulides on mõlema keemilise elemendi aatomeid seostavad elektronpaarid ühekülgsest tõmmatud aktiivsema keemilise elemendi aatomituuma poole. Sellisel juhtumil jaotuvad elektrilised laengud molekulis ebasümmeetriliselt ja mitteühtlaselt, mille tagajärjel molekuli ühel otsal tekib positiivsete laengute, teisel otsal aga negatiivsete laengute ülekaal, s. t. molekulil tekivad poolused.

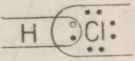
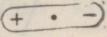
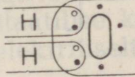
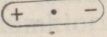
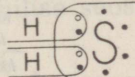
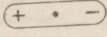
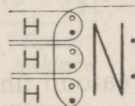
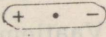
Selliseid ühinenud aatomite tuumade suhtes ebasümmeetriliselt asetsevate elektronpaaridega molekule nimetatakse polaarseteks ning nendes esinevat kovalentset seost polaarseteks.

*Polaarseks seoseks nimetatakse kovalentse seose teisendit, mille puhul molekuliks ühinenud aatomitele ühiseks muutunud elektronpaarid on oma liikumisel nihutatud aktiivsema keemilise elemendi aatomituuma poole.*

Vaatleme nüüd tabelis 19 toodud liitainete molekule, milledes esineb polaarne seos.

Tabelis 19 toodud skeemidest nähtub, et vesiniku aatomitel on püsiv kahe-elektroniline (heeliumile iseloomulik) elektronkest, kuna kloori, hapniku, väävli ja lämmastiku aatomitel on püsiv kaheksa-elektroniline (teistele inertsetele gaasidele iseloomulik) elektronkest. Edasi nähtub skeemidest, et elektronpaar on eemaldunud vesiniku aatomist ning nihkunud vastavalt kloori, hapniku, väävli või lämmastiku aatomi suunas, mille tagajärjel nimetatud molekulid muutuvad polaarseteks.

2. Iooniline seos ja iooniline molekul. Kui molekuliks ühinenud keemiliste elementide aatomid erinevad järsult üksteisest oma keemiliste omaduste poolest (näiteks metallilise keemilise elemendi aatomi ühinemisel mittemetallilise keemilise elemendi aatomiga), siis tõmbab aktiivsema keemilise

Keemiline ühend	Molekuli valem	Molekuli elektronvalem	Molekuli struktuurvalem	Polaarse molekuli kujutis
Kloorvesinik	HCl		H—Cl	
Vesi	H <sub>2</sub> O		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{O}$	
Väavelvesinik	H <sub>2</sub> S		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{S}$	
Ammoniaak	NH <sub>3</sub>		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{N}$	

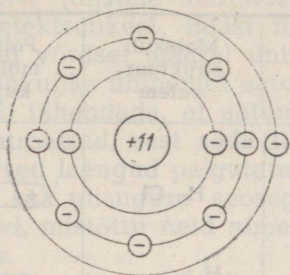
elemendi aatom teiselt vähemaktiivse keemilise elemendi aatomilt elektronid üle oma elektronkesta. Seejuures muutuvad mõlemate keemiliste elementide aatomid mehhaaniliselt püsivateks (tekib inertsetele gaasidele iseloomulik püsiv elektronkest).

Aktiivsema keemilise elemendi aatomi elektronkesta siirdunud elektronid moodustavad selles olevate elektronidega elektronpaare, mis antud juhul tõmmatakse tervikuna aktiivsema keemilise elemendi aatomi mõjupiirkonda.

Niisuguste elektronpaaride tekkimise tõttu kaotavad mõlemad aatomid oma elektrilise neutraalsuse. Elektrone kaotanud aatom muutub positiivselt laetud osakeseks, kuna elektrone liitnud aatom muutub negatiivselt laetud osakeseks. Tekivad nn. ioonid.

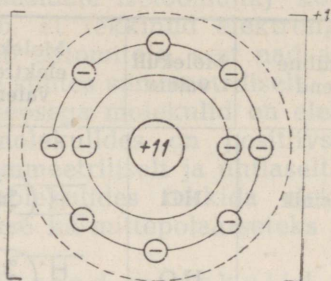
*Ioonideks nimetatakse elektroniteooria seisukohalt positiivselt või negatiivselt laetud osakesi, mis tekivad aatomitest (või aatomite rühmadest) elektronide kaotamise või elektronide enesega liitmise tagajärjel.*

Elektrostaatilise külgetõmbejõu mõjul tõmbuvad vastupidiselt laetud ioonid üksteist ligi ja moodustavad molekule. Ioonidest koosnevat molekuli nimetatakse iooniliseks molekuliks. Elektronpaari täielikul ületõmbamisel ühelt aatomilt teisele ja tekkinud ionide järgneval liitumisel kujunevat seost nimetatakse iooniliseks ehk elektrovalentseks seoseks.



**Naatriumi aatom**

Tuumalaeng	+11
Kõikide elektronide laengute summa	-11
<u>Aatomi laeng</u>	<u>0</u>



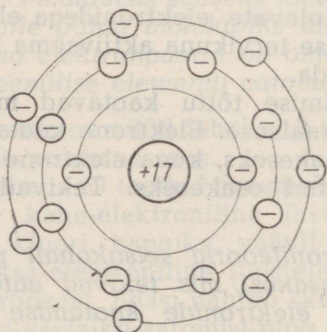
**Naatriumi ioon**

Tuumalaeng	+11
Kõikide elektronide laengute summa	-10
<u>iooni laeng</u>	<u>+1</u>

Joonis 33. Naatriumi aatomi ja iooni ehituse skeem.

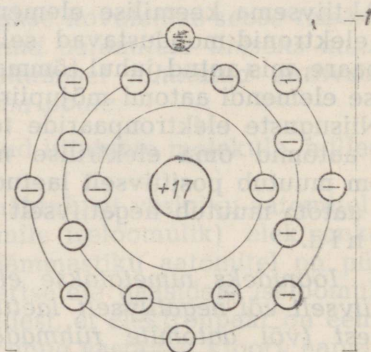
Vaatleme esmalt naatriumi aatomi ühinemist kloori aatomiga elektroniteooria seisukohalt.

Naatriumi aatom on mehhaaniliselt ebapüsiv, sest keemilisel reageerimisel võib ta kaotada välisest elektronkestast ühe elektroni. Seejuures naatriumi aatom muutub mehhaaniliselt püsivaks, sest tema väliseks elektronkestaks jääb sel juhul püsiv kaheksa-



**Kloori aatom**

Tuumalaeng	+17
Kõikide elektronide laengute summa	-17
<u>Aatomi laeng</u>	<u>0</u>



**Kloori ioon**

Tuumalaeng	+17
Kõikide elektronide laengute summa	-18
<u>iooni laeng</u>	<u>-1</u>

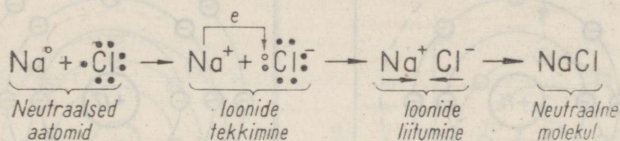
Joonis 34. Kloori aatomi ja iooni ehituse skeem.

elektroniline kest. Elektroni äraandmisega kaotab aga naatriumi aatom oma elektrilise neutraalsuse ja muutub positiivselt laetud naatriumi iooniks (joonis 33).

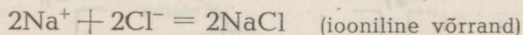
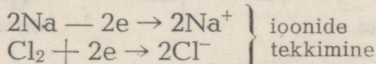
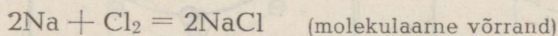
Kloori aatom, mille välises elektronkestas on seitse elektroni, on samuti mehhaaniliselt ebapüsiv. Keemilisel reageerimisel võtab kloori aatom kergesti ühe elektroni oma väliskesta juurde, mis sel juhul muutub püsivaks kaheksa-elektroniliseks kestaks. Elektroni juurdevõtmisega muutub elektriliselt neutraalne kloori aatom negatiivselt laetud kloori iooniks (joon. 34).

Positiivselt laetud naatriumi ioon ja negatiivselt laetud kloori ioon lähenevad elektrostaatilise külgetõmbejõu mõjul teineteisele ja moodustavad elektriliselt neutraalse naatriumkloriidi molekuli (joon 35).

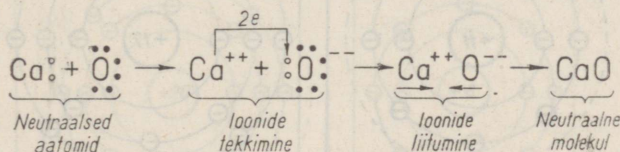
Naatriumkloriidi ioonilise seosega molekuli tekkimist võime kujutada järgmiselt:



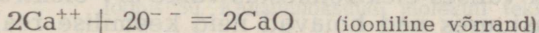
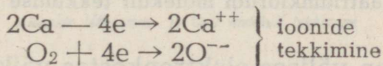
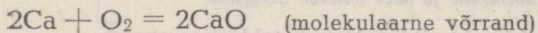
Tavaliselt avaldatakse seda protsessi järgmiselt:



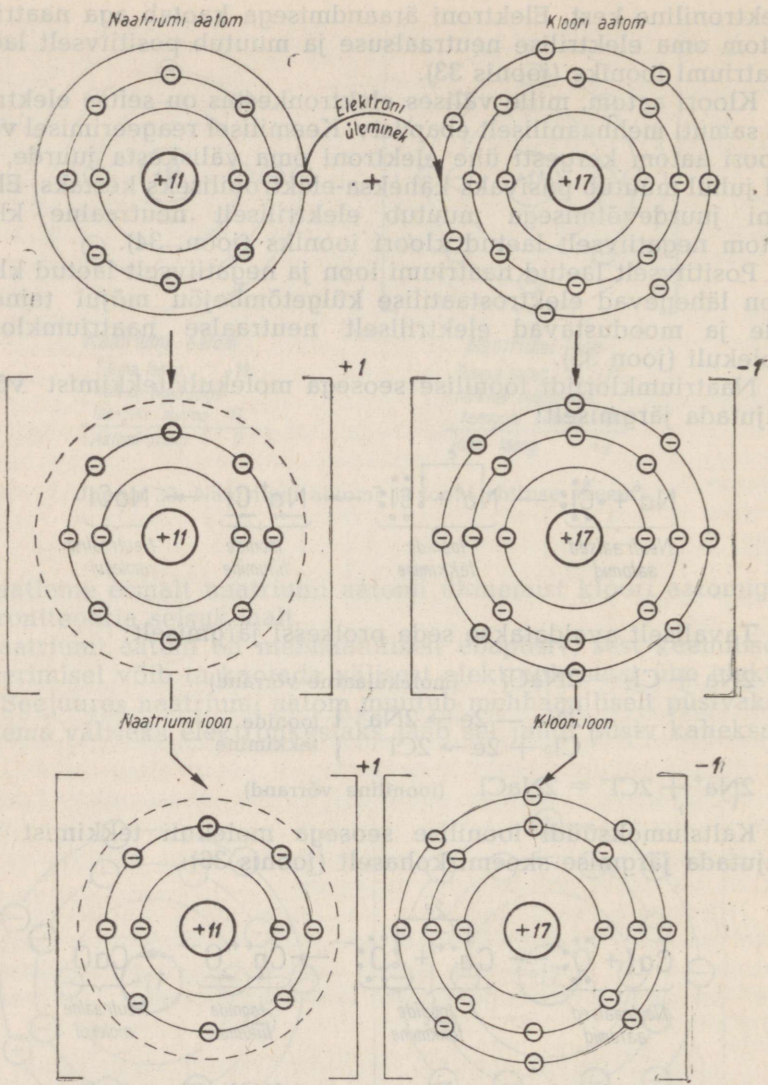
Kaltsiumoksüüdi ioonilise seosega molekuli tekkimist võib kujutada järgmise skeemi kohaselt (joonis 36):



Seda protsessi kujutatakse aga tavaliselt järgmiselt:

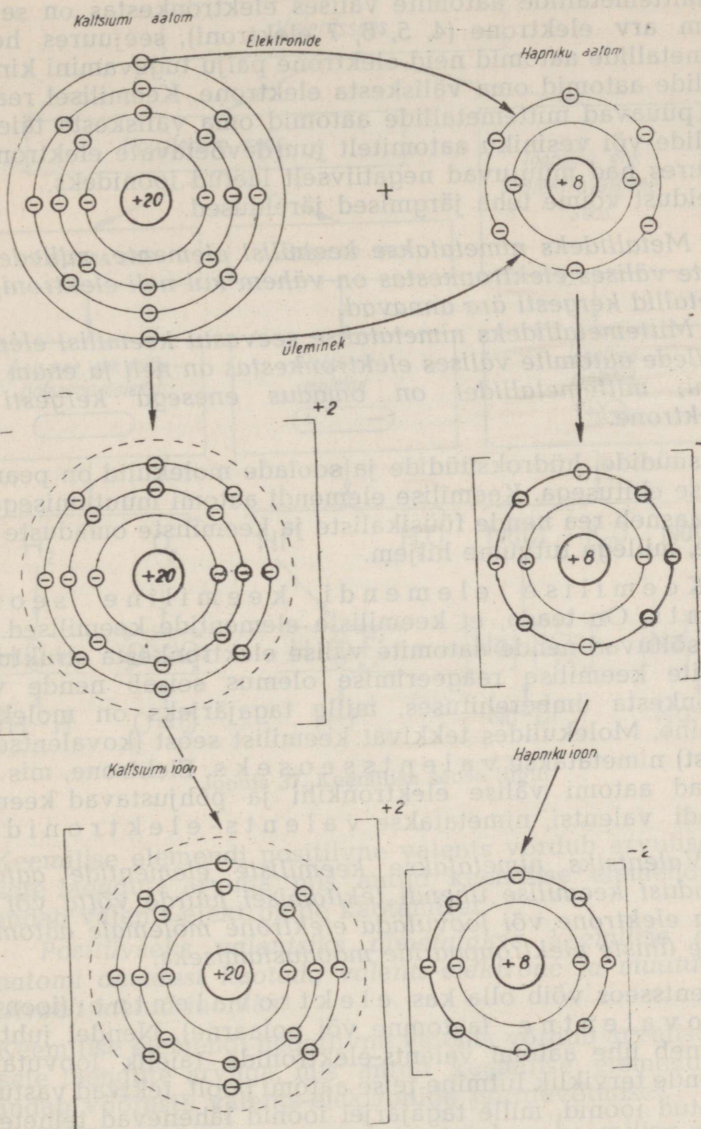


Ioonilise seosega molekulid tekivad peamiselt tüüpiliste metallide ja mittemetallide aatomite keemilisel reageerimisel.



ioonide lähenemine ja NaCl molekuli tekkimine.  
 Joonis 35. Naatriumkloriidi molekuli tekkimise skeem.

Metallide aatomitel on välises elektronkestas väike arv elektrone (1, 2, 3 elektroni), kusjuures nad hoiavad neid keemilise reaktsiooni kestel palju nõrgemini kinni kui mittemetallide aatomid. Seetõttu annavad metallide aatomid võrdlemisi kergesti oma elektronid ära ja muutuvad positiivselt laetud ioonideks. Tüüpi-



ioonide lähenemine ja CaO molekuli tekkimine

Joonis 36. Kalsiumoksüüdi molekuli tekkimise skeem.

liste mittemetallide aatomite välises elektronkestas on seevastu suurem arv elektrone (4, 5, 6, 7 elektroni), seejuures hoiavad mittemetallide aatomid neid elektrone palju tugevamini kinni kui metallide aatomid oma väliskesta elektrone. Keemilisel reageerimisel püüavad mittemetallide aatomid oma väliskesta täiendada metallide või vesiniku aatomitelt juurdevõetavate elektronidega, kusjuures nad muutuvad negatiivselt laetud ioonideks.

Oeldust võime teha järgmised järeldused.

*Metallideks nimetatakse keemilisi elemente, millede aatomite välises elektronkestas on vähem kui neli elektroni, mida metallid kergesti ära annavad.*

*Mittemetallideks nimetatakse seevastu keemilisi elemente, millede aatomite välises elektronkestas on neli ja enam elektroni; mittemetallidel on omadus enesega kergesti liita elektrone.*

Oksüüdide, hüdroksüüdide ja soolade molekulid on peamiselt ioonilise ehitusega. Keemilise elemendi aatomi muutumisega iooniks kaasneb rea nende füüsikaliste ja keemiliste omaduste muutumine, millega tutvume hiljem.

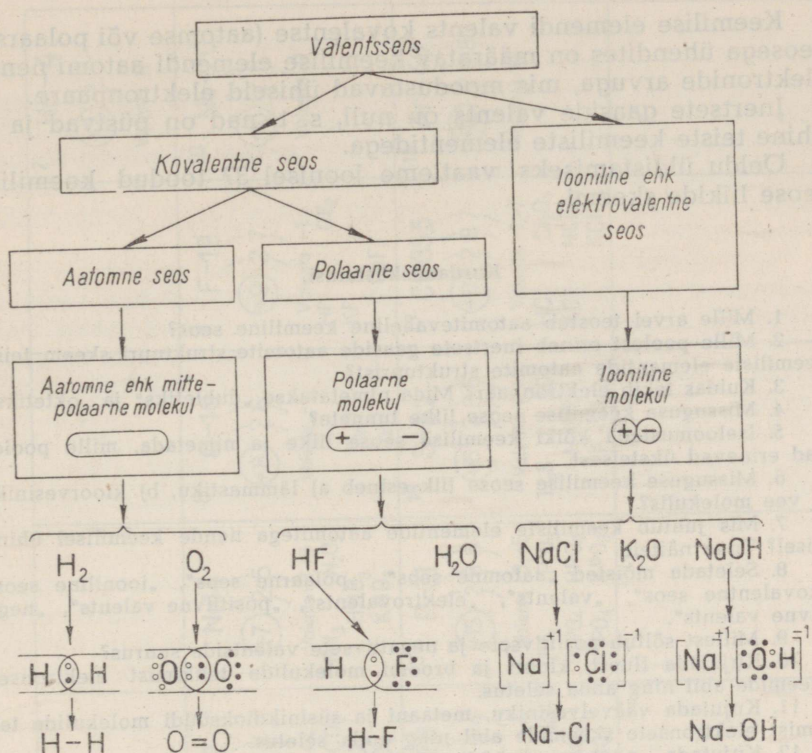
3. Keemilise elemendi keemiline seos ja valents. On teada, et keemiliste elementide keemilised omadused sõltuvad nende aatomite välise elektronkesta struktuurist. Aatomite keemilise reageerimise olemus seisab nende välise elektronkesta ümberehituses, mille tagajärjeks on molekulide tekkimine. Molekulides tekkivat keemilist seost (kovaalentset või ioonilist) nimetatakse valentsseoseks. Elektrone, mis moodustavad aatomi välise elektronkihi ja põhjustavad keemilise elemendi valentsi, nimetatakse valents-elektronideks.

*Valentsiks nimetatakse keemiliste elementide aatomite omadust keemilise ühendi tekitamisel juurde võtta või kaotada elektrone või loovutada elektrone mõlemale aatomituumale ühiste elektronpaaride moodustamiseks.*

Valentsseos võib olla kas elektrovalentne (iooniline) või kovaalentne (aatomne või polaarne). Nendel juhtudel, kus esineb ühe aatomi valents-elektronide täielik loovutamine ning nende terviklik liitmine teise aatomi poolt, tekivad vastupidiselt laetud ioonid, mille tagajärjel ioonid lähenevad teineteisele ning tekivad ioonilise ehk elektrovalentse seosega molekulid.

*Keemilise elemendi valents elektrovalentse seosega ühendites on mõõdetav vastavate ioonide positiivsete või negatiivsete laengute arvuga.*

Metallid on positiivse valentsiga, mittemetallid seevastu negatiivse valentsiga.



Joonis 37. Keemilise seose liigid.

Keemilise elemendi positiivne valents võrdub arvuliselt positiivsete laengute arvuga, mis antud keemilise elemendi aatom omandab valents-elektronide kaotamisel.

Positiivseks valentsiks nimetatakse keemilise elemendi aatomi omadust kaotada valents-elektrone ja muutuda positiivselt laetud iooniks.

Keemilise elemendi negatiivne valents võrdub arvuliselt negatiivsete laengute arvuga, mis antud keemilise elemendi aatom omandab võõraste valents-elektronide juurdevõtmisel.

Negatiivseks valentsiks nimetatakse keemilise elemendi aatomi omadust juurde võtta võõraid valents-elektrone ja muutuda negatiivselt laetud iooniks.

Nendel juhtudel, kui varem kahele eri aatomile kuuluvatest valents-elektronidest moodustuvad elektronpaarid, mis haartakse mõlemate aatomituumade poolt, tekivad kovalentse seosega molekulid.

Keemilise elemendi valents kovalentse (aatomse või polaarse) seosega ühendites on määratav keemilise elemendi aatomi nende elektronide arvuga, mis moodustavad ühiseid elektronpaare.

Inertsete gaaside valents on null, s. t. nad on püsivad ja ei ühine teiste keemiliste elementidega.

Oeldu üldistamiseks vaatleme joonisel 37 toodud keemilise seose liikide skeemi.

### Kordamisküsimusi.

1. Mille arvel teostub aatomitevaheline keemiline seos?
2. Mille poolest erineb inertsete gaaside aatomite struktuuri skeem teiste keemiliste elementide aatomite struktuurist?
3. Kuidas tekib elektronpaar? Mida nimetatakse „dubletiks“ ja „oktetiks“?
4. Missuguse keemilise seose liike tunnete?
5. Iseloomustada kõiki keemilise seose liike ja nimetada, mille poolest nad erinevad üksteisest.
6. Missuguse keemilise seose liik esineb a) lämmastiku, b) kloorvesiniku, c) vee molekulis?
7. Mis juhtub keemiliste elementide aatomitega nende keemilisel ühine misel? Tuua näiteid.
8. Seletada mõisted „aatomne seos“, „polaarne seos“, „iooniline seos“, „kovalentne seos“, „valents“, „elektrovalents“, „positiivne valents“, „negatiivne valents“.
9. Millest sõltub positiivsete ja negatiivsete valentside suurus?
10. Kujutada fluori, kloori ja broomi molekulide tekkimist elektronsete skeemide abil ning anda seletus.
11. Kujutada väävelvesiniku, metaani ja süsinikdioksüüdi molekulide tekkimist elektronsete skeemide abil ning anda seletus.
12. Kujutada naatriumoksüüdi, kaltsiumkloriidi ja alumiiniumoksüüdi molekulide struktuuri elektronsete skeemide abil ning anda seletus skeemide kohta.
13. Koostada elektronsete skeemid kolmanda perioodi keemiliste elementide ionide struktuuri kohta ning võrrelda neid neooni aatomi elektronsete skeemiga.
14. Nimetada magneesiumi, alumiiniumi, fosfori, väävli ja kloori kõrgeim valents nende hapnikuühendites. Kuidas seletada seda mainitud keemiliste elementide aatomite ehituse teooria põhjal?

### § 13. Keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem aatomite ehituse õpetuse seisukohalt.

D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodiline süsteem näitavad selgesti, et keemilised elemendid pole mingisugused juhuslikud nähtused, vaid et nende vahel valitseb kindel sõltuvus ja sugulus, mis seob neid ühtseks looduslikuks süsteemiks.

See on tingitud sellest, et kõikide keemiliste elementide aatomid on ehitatud ühtse süsteemi põhjal: massiivne, positiivselt laetud tuum, mis koosneb prootonitest ja neutronitest, ning negatiivselt laetud elektronid, mis ringlevad tuuma ümber.



Keemilise elemendi loomus on tingitud tuuma laengu suurus-  
est. Ei tunta kahte keemilist elementi, millede aatomitel oleks  
võrdne tuuma laeng. Ainult mõnedel perioodilises süsteemis  
lähestikku asetsevatel keemiliste elementide aatomitel (isobaari-  
del) võivad olla võrdsed massiarvud. Antud keemiline element  
oleleb seni, kuni säilib tema aatomi tuumalaeng. Nii moodustab  
teatud aatomite liik, millel on ühesugune tuuma laeng, keemi-  
lise elemendi.

Keemilistel reaktsioonidel ei saa muutuda aatomi tuuma laeng.  
Sellega on seletatav, et keemilistel reaktsioonidel ühe keemilise  
elemendi aatom ei saa muutuda teise keemilise elemendi aato-  
miks. Sel põhjusel võrdubki aatomite arv enne keemilist reakt-  
siooni nende arvuga pärast reaktsiooni (aatomite säilimise  
seadus).

Kui muutub aatomi tuuma laengu suurus, täheldatakse  
keemilise elemendi omaduste muutumist. Seda seaduspära-  
sust on kerge avastada tabeli 20 vaatlemisel, milles keemili-  
sed elemendid on reastatud nende tuuma laengute kasvu  
järgi.

Jälginud tähelepanelikult keemiliste elementide järjekorra-  
numbri (tuuma laengu), elektronse struktuuri (elektronkestade  
arvu ja nendes olevate elektronide arvu), omaduste ning ühendite  
koostise muutumise iseloomu, näeme, et need muutused on oma-  
vahel seoses ja perioodilises sõltuvuses.

Uurinud keemiliste elementide perioodilist süsteemi aatomi  
ehituse seisukohalt, võime öelda, et:

1) keemiliste elementide omaduste perioodilise muutumise  
füüsikaliseks aluseks on aatomi välise elektronkesta elektronide  
arvu perioodiline muutumine;

2) perioodis määravad keemiliste elementide metalliliste (alu-  
seliste) omaduste nõrgenemist ja mittemetalliliste (happeliste)  
omaduste tugevnemist aatomite tuumalaengute järk-järguline  
suurenemine ning aatomite raadiuste vähenemine võrdse elekt-  
ronkestade arvu puhul (tabelid 21 ja 22).

Tabelist 21 nähtub, et aatomi tuuma laengu suurenemisega  
kasvab välises elektronkestas olevate elektronide arv. Seoses sel-  
lega väheneb ka aatomite omadus loovutada elektrone ning aval-  
dada positiivset valentsi.

Tabelist 22 nähtub, et aatomi tuuma laengu suurenemisega  
väheneb aatomi raadius. Seetõttu väheneb aatomite omadus loo-  
vutada elektrone. Mida lähemal asetsevad elektronid aatomi tuu-  
male, seda tugevamini hoiab viimane neid kinni. Seoses sellega  
suureneb aatomite omadus liita elektrone ning avaldada negatiiv-  
set valentsi;

3) perioodilise süsteemi allrühmas määrab keemiliste ele-  
mentide omaduste sarnasust välise elektronkesta võrdne elekt-  
ronide arv, metalliliste (aluseliste) omaduste tugevnemist või

Tabel 21

### III perioodi keemiliste elementide omaduste muutumine seoses välise elektronkesta struktuuri muutusega.

	Keemiline element							
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aatomkaal . . . . .	23	24	27	28	31	32	35,5	40
Aatomi tuuma laengu suurus . . . . .	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
Aatomi tuuma laengu suurenemine . . . . .	➡—————➡							
Aatomi skeem (elektronidest on kujutatud ainult valents-elektronid) . . . . .								
Valents-elektronide arv	1	2	3	4	5	6	7	8
Positiivse valentsi nõrgenemine . . . . .	➡—————➡							

Tabel 22

### III perioodi keemiliste elementide omaduste muutumine seoses aatomite raadiuste muutumisega.

	Keemiline element							
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Aatomkaal . . . . .	23	24	27	28	31	32	35,5	40
Aatomi raadius (r) ongströmidēs (Å) . . . . .	1,92	1,60	1,43	1,16	1,11	1,04	0,99	0,99
Aatomi skeem (on kujutatud ainult valents-elektronide kest) . . . . .								
Aatomi raadiuse vähenemine . . . . .	➡—————➡							
Aatomi tuuma laeng . . . . .	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
Aatomi tuuma laengu suurenemine . . . . .	➡—————➡							

mittemetalliliste (happeliste) omaduste nõrgenemist aga aatomite raadiuste suurenemine (tabelid 23 ja 24);

4) keemiliste elementide aatomite valents-elektronide arv muutub perioodiliselt, seetõttu muutub ka valents ja keemiliste ühendite vorm perioodiliselt.

Seega tuleb Mendelejevi perioodilisuse seadust aatomite ehituse seisukohalt sõnastada järgmiselt.

*Keemiliste elementide omadused, samuti ka nende ühendite laad ja omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuuma laengute suurenemisega.*

Uuemad avastused aatomite ehituse alal ei õõnestanud Mendelejevi perioodilisuse seadust ja perioodilist süsteemi, vaid kinnitasid neid veel enam, rikastades ja süvendades nende sisu.


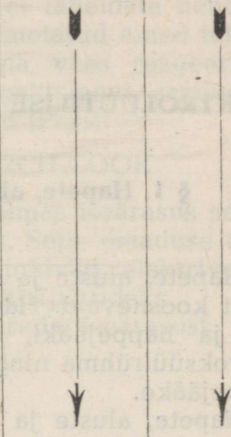


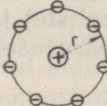
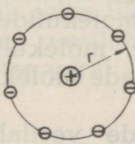
Seda nägi Mendelejev ette, kui ta kirjutas: „Tulevik ei ähvarda perioodilisuse seadust hävinguga.“

Tabel 23

Leelismetallide allrühma kuuluvate keemiliste elementide omaduste muutumine seoses aatomi raadiuse suurenemisega.

Keemiline element	Aatomi raadius ( $r$ ) ongströmides (Å)	Aatomi skeem (valents-elektronide kest)	Aatomi raadiuse suurenemine	Metalliliste omaduste tugevnemine
Li	1,56			
Na	1,92			
K	2,36			
Rb	2,53			
Cs	2,74			

Halogeenide allrühma kuuluvate keemiliste elementide omaduste muutumine seoses nende aatomi raadiuse suurenemisega.

Keemiline element	Aatomi raadius (r) ongströmides (Å)	Aatomi skeem (valents-elektronide kest)	Aatomi raadiuse suurenemine	Mitte-metalliliste omaduste nõrgenemine
F	0,72			
Cl	0,99			
Br	1,14			
J	1,33			

### III peatük k.

## ELEKTROLUUTILISE DISSOTSIATSIiooni TEOORIA ALUSED.

### § 1. Hapete, aluste (leeliste) ja soolade vesilahuste iseärasused.

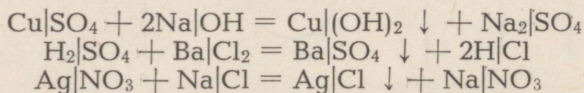
Hapete, aluste ja soolade molekule käsitlesime kui kahest osast koosnevaid. Hapete molekulides eristasime vesiniku aatomit ja happejääki, aluste molekulides — metalli aatomit ja hüdroksüülrühma ning soolade molekulides — metalli aatomit ja happejääke.

Hapete, aluste ja soolade vesilahustes toimuvate vahetusreaktsioonide üheks iseärasuseks on see, et niisuguste reaktsioonide puhul happejäägid ja hüdroksüülrühmad ei lagune ega muutu, vaid lähevad reaktsiooni astuvate ainete molekulidest üle reaktsiooni tulemusena saadud ainete molekulide koostisse.

Toome mõned näited hapete, aluste ja soolade vesilahuste vaheliste reaktsioonide kohta, mis illustreerivad seda iseärasust.

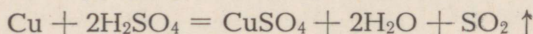
Lisame näiteks vasksulfaadi vesilahusele naatriumhüdroksüüdi vesilahust või lahjendatud väävelhappele baariumkloriidi vesilahust või naatriumkloriidi vesilahusele hõbenitraadi vesilahust jne. Toimuvatel reaktsioonidel ei täheldata happejääkide ( $= \text{SO}_4$ ,  $-\text{NO}_3$ ) ega hüdroksüülrühmade ( $-\text{OH}$ ) lagunemist ega muutumist, esineb ainult molekuliosade üleminek ühelt ainelt teisele.

Reaktsioonide võrrandid:

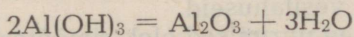


Väljaspool lahuseid kulgevad reaktsioonid pole tavaliselt vahetusreaktsioonid, sest niisuguste reaktsioonide puhul täheldatakse happejääkide ja hüdroksüülrühmade lagunemist.

Näiteks kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel vasega paneme tähele happejäägi  $\text{SO}_4^{--}$  lagunemist:

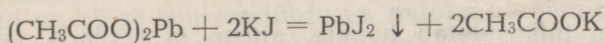


Aluste kuumutamisel täheldame hüdroksüülühma lagunemist:



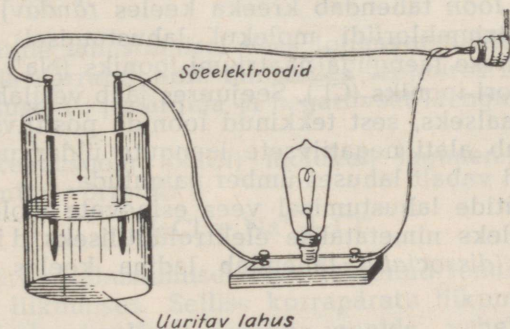
Hapete, aluste ja soolade vesilahustes toimuvate reaktsioonide teine iseärasus seisab selles, et need reaktsioonid kulgevad väga kiiresti, silmapilkselt, kuna kuivas olekus olevate samade ainete vahelised reaktsioonid kulgevad väga aeglaselt või ei kulge üldse.

Näiteks kui segada pulbrina võetud pliiatsetaati  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}]$  ja kaaliumjodiidi (KJ), siis ei täheldata nendega mingeid nähtavaid muutusi. On ilmne, et nimetatud ained tahkes olekus praktiliselt ei reageeri. Lahustatuna vees reageerivad nimetatud soolad silmapilkselt, kusjuures reaktsiooni saadusena eraldub lahusest kollase värvusega pliijodiid ( $\text{PbJ}_2$ ):



Hapete, aluste ja soolade vesilahuste kolmas iseärasus seisab selles, et need lahused juhivad elektrivoolu. Selle omaduse tõttu nimetatakse aineid, millede vesilahused juhivad elektrivoolu, elektrolüütideks ehk teise liigi elektrijuhtideks.

Hapete, aluste ja soolade vesilahuste seda iseärasust võib demonstreerida järgmise katse varal.



Joonis 38. Seadis lahuse elektrijuhtivuse määramiseks.

Joonisel 38 kujutatud seadise purki valame naatriumkloriidi vesilahust, asetame sellesse elektroodid (vaskjuhtmed või söepulgad) ning lülitame elektrivoolu sisse — elektrihõõglamp valgustab. Järelikult juhib naatriumkloriidi vesilahus elektrivoolu.

Valanud aga purki naatriumkloriidi vesilahuse asemel destilleeritud vett, selgub, et hõõglamp ei valgusta. Hõõglamp ei valgusta ka sel juhul, kui purki on puistatud kuiva keedusoola või

valatud sinna veevaba hapet või piirituse, glütseriini, suhkru ja teiste selliste ainete vesilahuseid.

Ka kõige täpsemad uurimised elektrimõõteriistadega näitavad, et vesi, kuivad soolad ja veevabad happed ei juhi elektrivoolu. Samuti ei juhi elektrivoolu ka suhkru, piirituse, glütseriini ja teiste selliste ainete vesilahused.

Nagu öeldud, nimetatakse happeid, aluseid ja soolasid, millede vesilahused juhivad elektrivoolu, elektrolüütideks; aineid, millede vesilahused ei juhi elektrivoolu, nimetatakse mitte-elektrolüütideks.

## § 2. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria.

Teooria, mis seletab hapete, aluste ja soolade vesilahuste kõiki iseärasusi, loodi rootsi teadlase Svante Arrheniuse (loe: arreenius) poolt aastal 1887. Seda teooriat kontrollis, kinnitas ja arendas rida teisi teadlasi, nende hulgas vene teadlased Konovlov ja Kablukov. Nimetatud teooriat tuntakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria nime all.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale vastavalt lagunevad vees lahustumisel hapete, aluste ja soolade molekulid üksikuks vastupidiselt laetud osakesteks, mida nimetatakse ioonideks (sõna *ioon* tähendab kreeka keeles *rändav*). Nii näiteks laguneb naatriumkloriidi molekul lahustumisel vees kaheks osaks: positiivse laenguga naatriumi iooniks ( $\text{Na}^+$ ) ja negatiivse laenguga kloori iooniks ( $\text{Cl}^-$ ). Seejuures jääb vesilahus aga elektriliselt neutraalseks, sest tekkinud ioonide positiivsete laengute üldarv võrdub alati negatiivsete laengute üldarvuga. Tekkinud ioonid võivad vabalt lahuses ümber paigutada.

Elektrolüütide lahustumisel vees esinevate molekulide lagunemist ioonideks nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks (*dissociatio* tähendab ladina keeles *lagunemine*).

### Kordamisküsimusi.

1. Nimetada hapete, aluste ja soolade vesilahuste vaheliste vahetusreaktsioonide iseärasusi. Tuua näiteid.
2. Mille poolest erinevad vahetusreaktsioonid, mis toimuvad tahkes ja lahustunud olekus olevate ainete vahel?
3. Missuguseid aineid nimetatakse elektrolüütideks ja missuguseid mitte-elektrolüütideks? Tuua näiteid.
4. Millega on seletatav elektrolüütide vesilahuste elektrijuhtivus?
5. Mida mõistetakse „elektrolüütilise dissotsiatsiooni“ all?
6. Millal tekivad ioonid, kas elektrolüütide lahustumisel vedelikes või elektrivoolu läbimisel nende lahustest?
7. Millega on seletatav, et hapete, aluste ja soolade vesilahused on elektriliselt neutraalsed?
8. Kes töötas välja elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria?

### § 3. Dissotsiatsiooniprotsessi mehhanism.

Vaatleme nüüd, mis põhjustab elektrolüütide molekulide lagunemist ionideks.

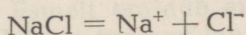
Ioone annavad peamiselt ioonilise ja polaarse seosega aine molekulid. Elektrolüütide lahustumisel vees vabanevad molekulideks seostatud ionid ja liiguvad lahuses igaüks omaette. See, et ionid jäävad dissotsieerunud olekusse, on tingitud vee toimest.

Füüsikast on teada, et kahe erinimelise elektriga laetud keha vaheline elektrostaatiline külgetõmbejõud sõltub mitte ainult nende laengute suuruselt ja nende vahelisest kaugusest, vaid ka selle keskkonna iseloomust, milles laetud kehad asuvad. Külgetõmbejõud on kõige suurem tühjuses, natuke nõrgem gaasides ja tunduvalt nõrgem vedelikes, kusjuures külgetõmbejõud sõltub vedeliku iseloomust. Nii näiteks on külgetõmbejõud petrooleumis 2 korda, piirituses 26 korda ja vees 81 korda väiksem kui tühjuses.

Elektrolüütide lahustumisel vees väheneb seega molekulide moodustavate ionide vaheline külgetõmbejõud 81 korda, mille tõttu ionid lähevad lahku, kusjuures vabanenud ionid omakorda reageerivad veega. Saadud ionide ühendeid vee molekulidega nimetatakse hüdratiseeritud ionideks. Mõne teadlase andmetel võib üks elektrolüüdiioon siduda kuni 150 veemolekuli.

Elektrolüütide lahustumisel vees toimuvat nähtust võib tinglikult kujutada võrrandi abil, tähistades seejuuresiooni positiivset laengut pluss- (+) märgiga ja negatiivset laengut miinus- (-) märgiga.

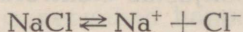
Näiteks keedusoola (NaCl) molekuli lagunemist ionideks kujutab järgmine võrrand:



Elektrolüütide lahustumisel vees tekkinud ionid on alatises korrapäratus liikumises. Sellise korrapäratu liikumise puhul on kokkupõrked isenimeliselt laetud ionide vahel vältimatud. Kokkupõrganud ionid võivad seetõttu ühineda jälle molekulideks, mis vee mõjul omakorda uuesti ionideks lagunevad. Nii on siis lahustumisprotsess pöörduv, s. t. kahes suunas toimuv.

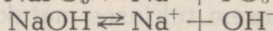
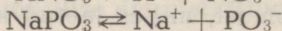
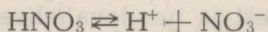
Elektrolüüdi lahustumisel laguneb see ionideks, kusjuures ioone tekib ikka rohkem ja rohkem, molekulide aga jääb lahusesse ikka vähem ja vähem. Ühtlasi väheneb seejuures ka dissotsiatsiooni kiirus. Ioonide arvu suurenemise määral kasvab ühtlasi nende kokkupõrgete arv ja järelikult ka ionide molekulideks koondumisprotsessi kiirus (molarisatsiooni kiirus). Lõpuks võib mõlema protsessi kiirus muutuda võrdseks, s. t. ajaühikus ionideks lagunevate molekulide arv võrdub samal ajal ionide ühinemisel tekkivate molekulide arvuga.

Dissotsiatsiooni- ja molarisatsiooniprotsessi vahel tekib sel viisil liikuv tasakaal. Neid protsesse võib kujutada järgmiselt.

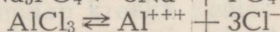
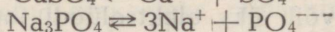
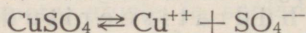


kus paremale suunatud nool ( $\rightarrow$ ) tähistab dissotsiatsiooni, vasakule suunatud nool ( $\leftarrow$ ) aga molarisatsiooni.

Hapetes ja soolades esinevad happejäägid, mis koosnevad aatomite rühmadest, ning alustes sisalduvad hüdroksüülrühmad moodustavad nimetatud ainete dissotsieerumisel liitioone, s. t. vastavalt happejäägi ioone ja hüdroksüüli ioone, näiteks:



Iooni laeng vastab tema valentsile. Näiteks vesiniku ioonil ning ühevalentsetel metalli ioonidel on laeng  $+1$ , kuna hüdroksüüli ioonil ning ühevalentsetel happejäägi ioonidel on laeng  $-1$ . Kahe- ja kolmevalentsetel metalli ioonidel on laeng vastavalt  $+2$  ja  $+3$ , kuna kahe- ja kolmevalentsetel mittemetalli ioonidel ja happejäägi ioonidel on laeng vastavalt  $-2$  ja  $-3$ . Näiteks:



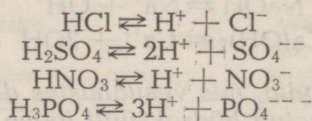
Dissotsiatsioonivõrrandite koostamisel tuleb meeles pidada, et kõik elektrolüütide lahused on elektriliselt neutraalsed, järelikult peab tekkivate ioonide positiivsete ja negatiivsete laengute üldarv olema alati võrdne, sõltumatult positiivsete ja negatiivsete ioonide arvust.

#### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas seletada vees lahustatud hapete, aluste ja soolade molekulide lagunemist ioonideks?
2. Kuidas on võimalik tõestada vabade ioonide olemasolu elektrolüütide lahustes?
3. Mispärast on dissotsiatsiooniprotsess pöörduv?
4. Kas elektrolüüdi lahustumisel vees tekib liikuv tasakaal molekulide ja ioonide vahel?
5. Kirjutada võrrand a) kaaliumkloriidi, b) naatriumsulfaadi, c) alumiiniumnitraadi dissotsieerumise kohta.
6. Mispärast asendatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrandites võrdsusmärk nooltega?
7. Mida nimetatakse molarisatsiooniks?

## § 4. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon.

1. Hapete dissotsiatsioon. Meil on teada, et hapete vesilahustel on rida ühiseid omadusi: hapu maitse, toime sinisesse lakmusesse, ühesugune reageerimine metallide, aluste ja aluseliste oksüüdidega jne. On selge, et need ühised omadused peavad olema tingitud just ühesuguste ionide olemasolust. Kas hapete vesilahustes leidub aga ühesuguseid ioone? Vastuse leidmiseks vaatleme mõnede hapete dissotsiatsioonivõrrandeid:



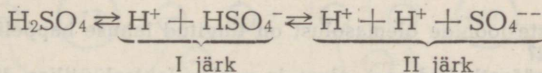
Võrrandite võrdlemisel selgub, et happed dissotsieeruvad vesilahustes ühesugusteks positiivseteks vesiniku ionideks ja mitmesugusteks negatiivseteks happejäägi ionideks.

Kõikidele hapetele ühine omadus anda vesilahustes vesiniku ioone selgitab meile, mispärast kloorvesiniku, väävelhappe, fosforhappe ja teiste selliste ainete vesilahustel on hapu maitse, mispärast nad muudavad sinise lakmuse punaseks ja reageerivad ühesuguselt metallide, aluste ja aluseliste oksüüdidega. Need hapete ühised omadused ei ole hapete keemiliselt erinevate molekulide omadused, vaid hapete lahustumisel vees tekkinud vesiniku ionide ( $\text{H}^+$ ) omadused. Seega võimaldab elektrolüütiline dissotsiatsiooniteooria anda happe täpse definitsiooni:

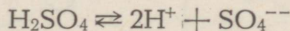
*happed on ühendid, mis vesilahustes dissotsieerumisel annavad positiivselt laetud ionidest ainult vesiniku ioone.*

Tuleb tähendada, et kahe- ja kolmealuselised happed dissotsieeruvad järk-järgult. Esmalt eraldub ainult üks vesiniku ioon, järgmine aga alles vesilahuse tugeval lahjendamisel.

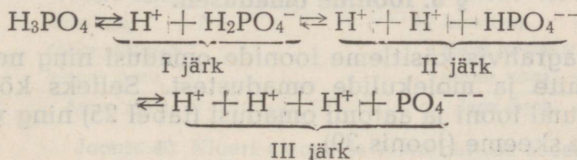
Näiteks:



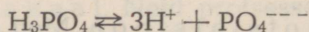
Väävelhappe molekuli täieliku dissotsiatsiooni võrrand on järgmine:



Ortofosforhappe dissotsieerub kolmes järgus:

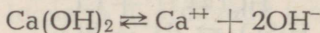
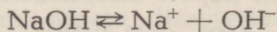


Ortofosforhappe molekuli täieliku dissotsiatsiooni võrrand on järgmine:



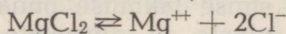
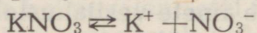
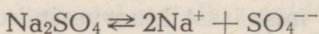
2. Aluste dissotsiatsioon. Rida aluste ühiseid omadusi (toime punasesse lakmusesse, „seebine“ maitse, omadus happeid neutraliseerida) on tingitud hüdroksüüli ionide ( $\text{OH}^-$ ) olemasolust vesilahustes.

Mõned näited aluste dissotsiatsiooni kohta:



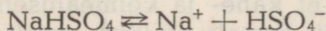
*Alused on ühendid, mis vesilahustes dissotsieerudes annavad negatiivselt laetud hüdroksüüli ioone ( $\text{OH}^-$ ).*

3. Soolade dissotsiatsioon. Neutraalsete soolade dissotsieerumisel tekivad positiivselt laetud metalli ionid ja negatiivselt laetud happejäägi ionid:



*Soolad on ühendid, mis vesilahustes dissotsieerumisel annavad positiivselt laetud metalli ioone ja negatiivselt laetud happejäägi ioone.*

Tuleb tähendada, et hapud soolad dissotsieeruvad põhiliselt positiivselt laetud metalli ionideks ja negatiivselt laetud happejäägi ionideks.

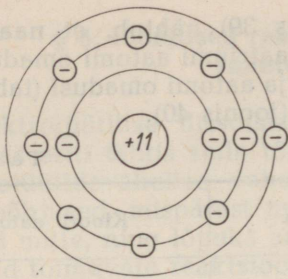


#### Kordamisküsimusi.

1. Missuguste ionide olemasolust on tingitud lahuse happelised või leelised omadused?
2. Kuidas määratleda hapet, alust ja soola elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt?
3. Tuua näiteid elektrolüütide järkjärgulise dissotsieerumise kohta.

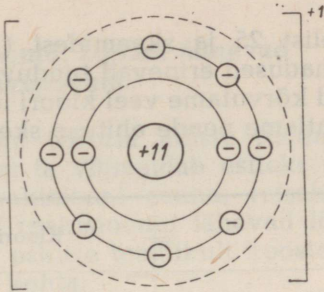
### § 5. Ioonide omadused.

Selles paragrahvis käsitleme ionide omadusi ning nende erinevust aatomite ja molekulide omadustest. Selleks kõrvutame esmalt naatriumiiooni ja aatomi omadusi (tabel 25) ning vaatleme nende ehituse skeeme (joonis 39).



**Naatriumi aatom**

Tuumalaeng +11  
 Kõikide elektronide  
 laengude summa -11  
 Aatomi laeng 0



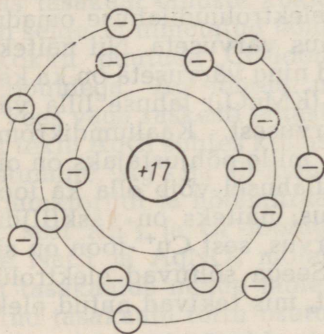
**Naatriumi ioon**

Tuumalaeng +11  
 Kõikide elektronide  
 laengude summa -10  
 Iooni laeng +1

Joonis 39. Naatriumi aatomi ja iooni ehituse skeem.

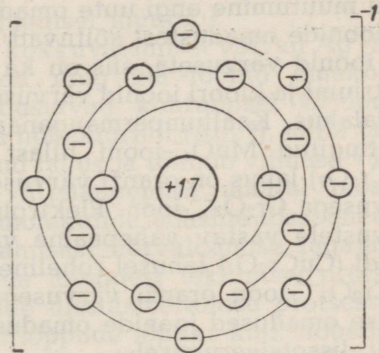
Tabel 25

	Naatriumi ioon	Naatriumi aatom
1. Laeng	+1	elektriliselt neutraalne
2. Füüsikalised omadused	värvusetu, lõhnata	tugeva läikega pehme metall
3. Keemilised omadused	mitteaktiivne, ei oksüdeeru, eri reageeri veega	aktiivne metall, oksüdeerub õhu käes, reageerib energiliselt veega



**Kloori aatom**

Tuumalaeng +17  
 Kõikide elektronide  
 laengude summa -17  
 Aatomi laeng 0



**Kloori ioon**

Tuumalaeng +17  
 Kõikide elektronide  
 laengude summa -18  
 Iooni laeng -1

Joonis 40. Kloori aatomi ja iooni ehituse skeem.

Tabelist 25 ja skeemidest (joonis 39) nähtub, et naatriumiiooni omadused erinevad tunduvalt naatriumi aatomi omadustest.

Nüüd kõrvutame veel klooriiooni ja aatomi omadusi (tabel 26) ning vaatleme nende ehituse skeemi (joonis 40).

Tabel 26

	Klooriioon	Kloori aatom
1. Laeng	-1	elektriliselt neutraalne
2. Füüsikalised omadused	värvuseta, lõhnata	kollakas-rohelise värvusega, lämmatava lõhnaga
3. Keemilised omadused	puudub oksüdeerimisvõime, reageerib kiiresti hõbe-iooniga jne.; kahjuta (esineb toidus)	aktiivne mittemetall, tugeva oksüdeeriva toimega, ühineb energiliselt metalli aatomiga, annab soolasisid jne.; mürgine

Tabelist 26 ja skeemidest (joonis 40) nähtub, et ka klooriiooni omadused erinevad tunduvalt kloori aatomi omadustest.

Seega erinevad ioonid omaduste poolest aatomitest ja molekulidest. See omaduste erinevus on seletatav sellega, et ioonid tekitavad aatomites kas elektronide kaotamisel või võõraste elektronide juurdevõtmisel. Seega on ühtedel ioonidel elektrone rohkem (negatiivsed ioonid) ja teistel ioonidel elektrone jällegi vähem kui neile vastavatel aatomitel (positiivsed ioonid). Elektronide arvu muutumine ongi uute omaduste ilmnemise põhjuseks.

Ioonide omadustest sõltuvad ka elektrolüüdilahuse omadused. On ioonid värvuseta, siis on ka lahus värvuseta. Nii näiteks on naatriumi ja kloori ioonid värvusetud ning värvuseta on ka keedu-soolalahus. Kaaliumpermanganaadi ( $\text{KMnO}_4$ ) lahuse lilla värvus on tingitud  $\text{MnO}_4^-$ -iooni lillast värvusest. Kaaliumdikromaadi ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) lahus on oranži värvusega, mille põhjustajaks on oranži värvusega  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioon. Elektrolüüdilahusel võib olla ka ioonide värvustele vastav vahepealne värvus; näiteks on vask(II)dikromaadi ( $\text{CuCr}_2\text{O}_7$ ) lahusel roheline värvus, sest  $\text{Cu}^{++}$ -ioon on sinise ja  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioon oranži värvusega. Seega sõltuvad elektrolüüdilahuse omadused ioonide omadustest, mis tekitavad antud elektrolüüdi dissotsieerumisel.

#### Kordamisküsimusi.

1. Millega on seletatav ioonide omaduste erinevus aatomite omadustest? Tuua näiteid.
2. Millest on tingitud a) kaaliumdikromaadilahuse, b) kaaliumpermanganaadilahuse, c) vasevitriolilahuse värvus?
3. Joonistada kaaliumiiooni ja aatomi ehituse skeem.

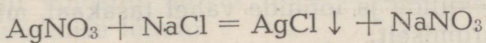
## § 6. Ioonilised reaktsioonid. Lõpuni minevad vahetusreaktsioonid.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria aluste tundmine on keemias eriti tähtis selle tõttu, et ta võimaldab esiteks määrata elektrolüütidevahelise vahetusreaktsiooni suuna, teiseks avastada põhjused, mispärast mõned reaktsioonid lähevad lõpuni ja mõned mitte, ning lõpuks annab oskuse teadlikult koostada võrrandeid toimuvate reaktsioonide kohta.

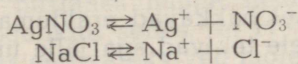
Tingimusi, mille puhul vahetusreaktsioonid lähevad lõpuni, käsitleti juba VIII klassi keemia kursuses. Vaatleme nüüd elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt lõpuni minevaid reaktsioone, s. t. reaktsioone, mille tagajärjel tekivad lahustamatud või lenduvad ained.

Näitena käsitleme jälle reaktsiooni, mis toimub naatriumkloriidi- ja hõbenitraadilahuse reageerimisel.

Kirjutame reaktsiooni võrrandi:



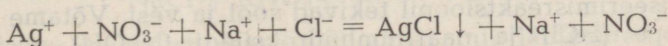
Me teame, et see reaktsioon läheb lõpuni, kuigi kõik neli ainet (soola) on tugevad elektrolüüdid. Nimetatud ainete lahuste kokkuvalamiseni on hõbenitraadilahuses  $\text{AgNO}_3$  molekulid tasakaalus  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{NO}_3^-$ -ioonidega ning naatriumkloriidilahuses  $\text{NaCl}$  molekulid  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$ -ioonidega. Seda on võimalik avaldada järgmiselt:



Kas tasakaal lahuste kokkuvalamisel muutub?

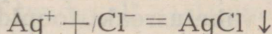
On selge, et nimetatud lahuste kokkuvalamisel võivad  $\text{Ag}^+$ -ioonid kokku puutuda  $\text{Cl}^-$ -ioonidega ning  $\text{Na}^+$ -ioonid omakorda  $\text{NO}_3^-$ -ioonidega.  $\text{Ag}^+$ -ioonid moodustavad kohtumisel  $\text{Cl}^-$ -ioonidega vees väga raskesti lahustuva hõbekloriidi ( $\text{AgCl}$ ), mille tagajärjel tekib  $\text{AgCl}$  suhtes küllastatud lahus ja toimub viimase väljasadestumine.  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonide väljalangemise määral teostub naatriumkloriidi ja hõbenitraadi molekulide edasine dissotsieerumine, sest  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonide lahusest kõrvaldamise tagajärjel ei ole  $\text{NaCl}$  ja  $\text{AgNO}_3$  molekulide ionidest tekkimise protsess enam tasakaalus nende molekulide dissotsieerumise protsessiga. Rikutud tasakaalu tõttu osutuvad lõppude lõpuks kõik hõbeda ja kõik kloori ionid hõbekloriidi kujul tegelikult sademes olevaiks, lahusesse aga jäävad ainult  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{NO}_3^-$ -ioonid.

Reaktsiooni võrrandit on võimalik kirjutada ka järgmiselt:



Et  $\text{NO}_3^-$ - ja  $\text{Na}^+$ -ioonid jäid reaktsioonil muutuseta (sest reageerisid ainult  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonid), siis oleme õigustatud hõbeklo-

riidi sadestamisreaktsiooni kirjutama taandatud kujul järgmiselt:

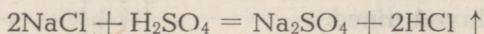


Reaktsiooni selline ülestähendus näitab, et mistahes lahustuvaid hõbeda ja soolhappe soolasid me ka võtaksime, nende reageerimine avaldub alati ühesuguse ioonilise võrrandiga, sest kõikidel juhtudel toimub üks ja sama keemiline protsess — hõbeda ionide ühinemine kloori ionidega.

Nüüd on ka selge, mispärast hõbeda ionid on kloori ionide reaktiiviks ja kloori ionid hõbeda ionide reaktiiviks.

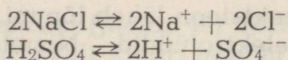
Teise näitena käsitleme kloorvesiniku tekkimist väävelhappe ja naatriumkloriidi kontsentreeritud lahuste reageerimisel.

Reaktsiooni võrrand:



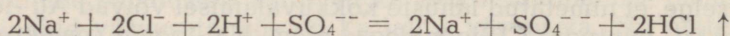
Me teame, et see reaktsioon läheb lõpuni.

Kuni nimetatud ainete lahuste kokkuvalamiseni valitseb võetud ainete molekulide ja ionide vahel tasakaal, mida on võimalik avaldada järgmiselt:

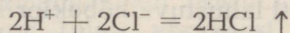


Lahuste kokkuvalamisel rikutakse aga olemasolevat tasakaalu, sest  $\text{H}^+$ -ioonid puutuvad kokku  $\text{Cl}^-$ -ioonidega ja moodustavad kloorvesiniku ( $\text{HCl}$ ) molekule, mis algul küll lahustuvad lahuses, kuid selle küllastumisel hakkavad eralduma gaasina. Eraldunud  $\text{HCl}$  molekulide asemele tekivad aga jälle uued jne., kuni reaktsioon on läinud lõpuni.

Kirjutame reaktsiooni võrrandi ioonilisel kujul:



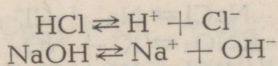
ja taandatud kujul:



On selge, et mida kontsentreeritumad on  $\text{NaCl}$ - ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahused, seda täielikumalt toimub gaasilise  $\text{HCl}$  eraldumine. Tööstuses võetakse selleks tahket keedusoola ja kontsentreeritud väävelhapet.

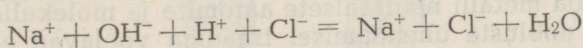
## § 7. Neutraliseerimisreaktsioonid.

Vaatleme nüüd neutraliseerimisreaktsiooni. Meil on teada, et neutraliseerimisreaktsioonil tekivad sool ja vesi. Võtame näiteks soolhappe ( $\text{HCl}$ ) ja naatriumhüdroksüüdi ( $\text{NaOH}$ ) vesilahuse. Lahuses on  $\text{HCl}$  molekulid tasakaalus  $\text{H}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonidega ning  $\text{NaOH}$  molekulid omakorda  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonidega:

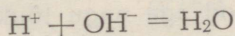


Soolhappe ja naatriumhüdrosüüdilahuse kokkuvalamisel kohtuvad vesiniku ioonid ( $\text{H}^+$ ) hüdrosüüli ionidega ( $\text{OH}^-$ ) ja ühinevad praktiliselt mittedissotsieeruvateks vee ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molekulideks, mis põhjustabki happe ja leelise vahelise liikuva tasakaalu rikku-mist. Et  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonid pidevalt ühinevad mittedissotsieerva-teks vee molekulideks, siis muutuvad ka kokkupõrked  $\text{H}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonide ning  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonide vahel tunduvalt harvemaks, mille tagajärjel NaOH ja HCl dissotsieerumine ionideks ületab tunduvalt nende tekkimise ionidest, s. t. toimuv protsess muutub pöördumatuks. Selle tagajärjel lagunevad ülejäänud NaOH ja HCl molekulid ionideks,  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonid aga, ikka uuesti ja uuesti ühinedes, moodustavad vee. See kestab seni, kuni kõik  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonid on ühinenud vee molekulideks, s. t. kuni on saabunud neutralisatsioon. Mittedissotsieeruvate molekulide tekkimine rikub sel viisil lahustes olevat liikuvat tasakaalu ja põhjustab reaktsiooni kulgemise lõpuni.

Reaktsiooni võrrand ioonilisel kujul:



ja taandatud kujul:



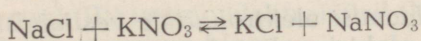
Järelikult seisab mistahes happe neutraliseerimisreaktsioon mistahes leelisega tegelikult selles, et  $\text{H}^+$ -ioonid ühinevad  $\text{OH}^-$ -ioonidega mittedissotsieeruvateks vee molekulideks.

Kokkuvõttes võime vaadeldud reaktsioonide põhjal teha järg-mise järelduse:

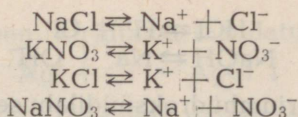
*elektrolüütidevaheline reaktsioon läheb lõpuni, s. t. muu-tub pöördumatuks, kui reaktsioonil tekib: 1) lahustumatu aine (sade), 2) lenduv aine või 3) nõrgalt dissotsieeruv aine.*

## § 8. Pöörduvad reaktsioonid.

Kui elektrolüütide reageerimisel ei täheldata ühtegi eespool nimetatud kolmest juhtumist, siis on tegemist pöörduva reakt-siooniga. Näiteks NaCl- ja  $\text{KNO}_3$ -lahuste kokkuvalamisel leiab aset pöörduv reaktsioon:



Kõik reaktsioonist osavõtvad ained (nii lähteained kui ka reaktsiooni saadused) on vees lahustuvad ja lagunevad järelikult ionideks:



$\text{Na}^+$ -ioonid põrkavad kokku  $\text{NO}_3^-$ -ioonidega ja moodustavad  $\text{NaNO}_3$  molekule, mis omakorda dissotsieeruvad tagasi  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{NO}_3^-$ -ioonideks. Sama toimub ka  $\text{K}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonidega ning  $\text{KCl}$  molekulidega. Seetõttu jäävad kõik need ained lahusesse ja dissotsieeruvad tagasi samadeks ioonideks. See viitab sellele, et  $\text{NaCl}$ - ja  $\text{KNO}_3$ -lahuste kokkuvalamisel, iooniliselt seisukohalt vaadatuna, reaktsiooni ei toimu.

Kui nimetatud reaktsiooni puhul oleks võimalik kõrvaldada lahusest kas tekkinud  $\text{KCl}$  või  $\text{NaNO}_3$ , siis läheks reaktsioon lõpuni.

## § 9. Elektrolüüs.

Füüsikast on meil teada, et metalljuhtmeid läbiv elektrivool on elektronide voog. Metallis sisemuses on vabad elektronid, mis võivad liikuda metalli neutraalsete aatomite ja molekulide vahel. Vooluallika pooluste ühendamisel traadiga voolavad elektronid seda traati mööda katoodilt anoodile. Anood nagu tõmbaks endasse elektrone, katood aga nagu tõukaks neid välja.

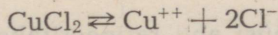
Kui elektrolüüdilahusesse asetatud elektroodid ühendada elektrivoolu allikaga, siis lahkub vooluallika anoodiga (+ poolusega) ühendatud plaadilt osa elektrone ja viimane omandab positiivse laengu sinna tekkinud positiivselt laetud metall-ioonide ühelulga tõttu. Seda elektroodi nimetatakse anoodiks.

Vooluallika katoodiga (— poolusega) ühendatud plaat, mida nimetatakse katoodiks, omandab negatiivse laengu temale kogunenud elektronide ühelulga tõttu. Elektrolüüdilahuses seni korrapäratult liikunud ioonid hakkavad elektrivoolu sisselülitamisel liikuma kindlates suundades. Negatiivselt laetud ioonid liiguvad anoodi (+) suunas, kus nad annavad oma laengu elektrodile ära ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks aatomiteks või molekulideks. Samal ajal liiguvad positiivselt laetud ioonid katoodi (—) suunas, kus nad võtavad juurde puuduolevad elektronid ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks aatomiteks või molekulideks.

Anoodi suunas liikuvaid negatiivselt laetud ioone nimetatakse anioonideks ja katoodi suunas liikuvaid positiivselt laetud ioone katioonideks.

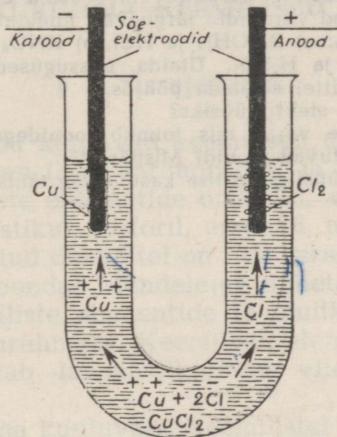
*Ainete eraldamist elektrolüütide vesilahustest või sulanud elektrolüüdist elektrivoolu toimele nimetatakse elektrolüüsiks.*

Vaatleme nüüd vask(II)kloriidi ( $\text{CuCl}_2$ ) vesilahuse elektrolüüsi. Lahuses on  $\text{Cu}^{++}$ -ioonid ja  $\text{Cl}^-$ -ioonid:



Elektrivoolu sisselülitamisel omandavad elektroodid vastavalt positiivse või negatiivse laengu ning seni korrapäratult liikunud  $\text{Cu}^{++}$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonid hakkavad elektrootide poolt külgetõmmatuna liikuma ühe või teise elektroodi suunas (joonis 41).

Anoodile lähenenud kloori ioon annab oma liigse elektroni ära, mis juhtme kaudu siirdub vooluallika juurde. Liigse elektroni kaotanud kloori ioon muutub aatomiks, mis kloori teise aatomiga



Joonis 41. Iooniline liikumine  $\text{CuCl}_2$  elektrolüüsil.

ühinedes tekitab kloori molekuli ( $\text{Cl}_2$ ). Katoodile lähenenud vase ioon saab sellelt puuduvaid elektrone juurde ja muutub vase aatomiks.

Elektrolüüsi mehhanismi võib üles märkida järgmiselt:

1. Dissotsiatsioon:  $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{Cl}^-$
2. Elektrolüüs: katoodil (—):  $\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu} \downarrow$   
 anoodil (+):  $2\text{Cl}^- - 2e = 2\text{Cl}$   
 $2\text{Cl} = \text{Cl}_2 \uparrow$
3. Summaarne reaktsioon:  $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$

Seega eraldub vask(II)kloriidi elektrolüüsil katoodil metalliline vask, anoodil aga gaasiline kloor.

Elektrolüüs on suure praktilise tähtsusega. Tehnikas saadakse paljusid metalle (alumiinium, naatrium, vask, magneesium jt.) nende soolade, aluste või oksüüdide vesilahuste või sulatiste

elektrolüüsil. Elektrolüüsi abil rafineeritakse (puhastatakse) näiteks vaske ja kaetakse üht metalli teise metalliga (nikeldamine, kroomimine jne.). Selleks et elektrolüüsi õigesti kasutada töötuses, on tarvis elektrolüüsiprotsessi põhjalikult tunda.

### Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid reaktsioone nimetatakse ionilisteks? Tuua näiteid.
2. Nimetada ionilise reaktsiooni juhtumeid, mille puhul saadakse sade, väga halvasti dissotsieeruvad molekulid või gaasina eralduvad molekulid.
3. Koostada ionilised võrrandid järgnevalt nimetatud ainete vahel toimuvate reaktsioonide kohta: a)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ja  $\text{HCl}$ , b)  $\text{KNO}_3$  ja  $\text{NaCl}$ , c)  $\text{AgNO}_3$  ja  $\text{MgCl}_2$  ning d)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Utelda, missugused reaktsioonid lähevad lõpuni ja missugused mitte; seletada põhjus.
4. Mida nimetatakse elektrolüüsiks?
5. Näidata soolhappe varal, mis toimub ionidega, kui soolhapet läbib elektrivool. Milleks muutuvad ionid? Mispärast?
6. Nimetada elektrolüüsi praktilise kasutamise tähtsamad alad.

## IV peatükk.

### LÄMMASTIKURÜHMA KEEMILISED ELEMENDID.

#### § 1. Sissejuhatus.

Lämmastikurühma kuuluvad keemilised elemendid lämmastik (N), fosfor (P), arseen (As), antimon (Sb) ja vismut (Bi).

Uurides keemiliste elementide omadusi, avastas D. I. Mendelejev, et nii lämmastikul, fosforil, arseenil, antimonil ja vismutil kui ka nende tekitatud ühenditel on rida sarnaseid omadusi. Selle sarnasuse põhjal koondas Mendelejev nimetatud keemilised elemendid ühte keemiliste elementide loomulikku rühma, mida ta nimetas lämmastikurühmaks. Keemiliste elementide perioodilises süsteemis moodustab lämmastikurühm viiendas rühmas peaarühma.

Lämmastikurühma kuuluvatel keemilistel elementidel on välises elektronkestas viis elektroni (valents-elektroni), seetõttu võivad nad enesega liita veel kuni kolm elektroni ning kaotada kuni viis elektroni.

Sel põhjusel on lämmastikurühma keemiliste elementide vesinikuühendite üldvalem  $RH_3$  ja kõrgeimate hapnikuühendite üldvalem  $R_2O_5$ .

Keemia kursuses käsitleme lämmastikurühma keemilistest elementidest ainult lämmastikku ja fosforit, millel on rahvamajanduse seisukohalt kõige suurem tähtsus.

#### § 2. Lämmastik.

##### 1. Lämmastik — Nitrogenium.

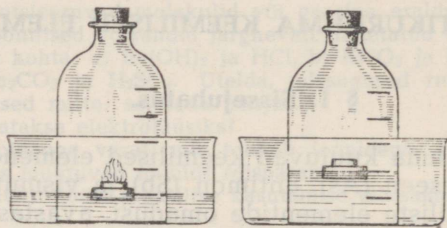
Keemiline sümbol N (loe: en); aatomkaal 14,008;  
järjekorranumber 7.

Lämmastik avastati inglise keemiku D. Rutherfordi poolt aastal 1772.

**Lämmastik looduses.** Lämmastikku leidub looduses peamiselt vabas olekus. Nagu teada, sisaldub õhus lämmastikku ruumala

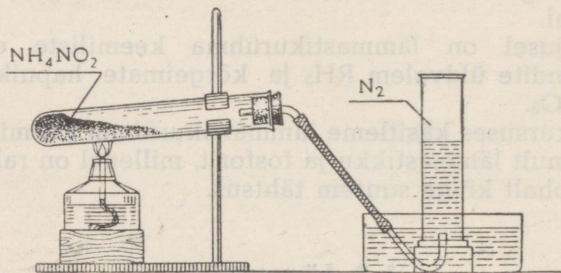
järgi 78% või kaalu järgi 75,5%. Atmosfääri ülemised kihid sisaldavad veel rohkem lämmastikku. Peale selle leidub lämmastikku looduses ka seotud kujul, s. t. keemiliste ühenditena, mis kohati moodustavad suuri lademeid lämmastikhappe soolade kujul. Suuri lämmastikukoguseid sisaldab muld, peamiselt nitraatide kujul. Peale selle kuulub lämmastik veel paljude taimsete ja loomsete organismide, peamiselt valkude koostisse.

**Lämmastiku saamine.** Kõige lihtsam on saada lämmastikku õhust. Selleks tuleb õhust eemaldada hapnik, sidudes teda mõne



Joonis 42. Fosfori põletamine kupli all.

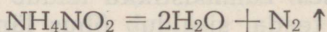
sobiva ainega. Õppeolukorras eemaldatakse hapnik õhust fosfori abil. Selleks paigutatakse fosfor korgist alusel kausikesse, mis ujub veepinnal kupli all (joonis 42). Fosfor süüdatakse ja kuppel korgitakse kiiresti. Fosfor põleb, kuni kõik hapnik on ära tarvitatud. Põlemisel tekkinud valge suits — fosforhappe anhüdriid ( $P_2O_5$ ) — lahustub vees. Välisõhu rõhumisel tõuseb vesi kõrgemale



Joonis 43. Lämmastiku saamine  $NH_4NO_2$  lagundamisel.

ja täidab ligikaudu  $\frac{1}{5}$  kupli mahust, millesse on jäänud lämmastik. Sel teel saadud lämmastik pole täiesti puhas, ta sisaldab lisandeid.

Laboratooriumides saadakse lämmastikku ammooniumnitritist ( $NH_4NO_2$ ), mis soojendamisel laguneb lämmastikuks ja veeks (joonis 43):

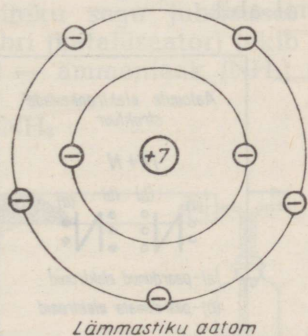
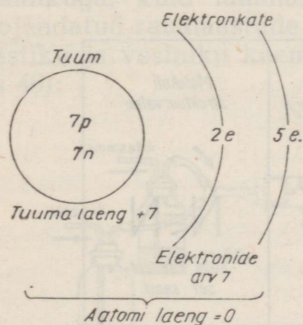


Keemiatööstuses saadakse lämmastikku õhust. Selleks otstarbeks veeldatakse õhk spetsiaalsetes seadmetes. Veeldatud õhu fraktsioneerimisel eraldub lämmastik gaasina, kuna hapnik jääb vedelikuna järele. Selline õhu peakoostisosade eraldumine põhineb lämmastiku ja hapniku erinevatel keemistemperatuuridel.

Peale selle saadakse lämmastikku veel õhu juhtimisel üle hõõguvate süte (koksi), mille puhul oksüdeeruv süsinik ühineb hapnikuga süsinikdioksüüdiks. Saadud gaasisegu, mis koosneb lämmastikust ja süsinikdioksüüdist, pestakse järgnevalt 25-atmosfäärilise rõhu all veega. Sellisel pesemisel lahustub süsinikdioksüüd vees, kuna veega mitteühinev lämmastik jääb järele puhalt kujul.

**Füüsikalised omadused.** Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Lämmastik on õhust veidi kergem; normaalseil tingimustel kaalub 1 liiter lämmastikku 1,25 g (1 liiter õhku kaalub seevastu 1,29 g). Tugeval jahutamisel ja kõrge rõhu all veeldub lämmastik värvuseta vedelikuks, mis keeb temperatuuril  $-195,8^{\circ}$  ja tahkub temperatuuril  $-210^{\circ}$  lumetaoliseks massiks. Lämmastiku lahustuvus vees on väike.

**Keemilised omadused.** Lämmastik on tüüpiline mittemetalliline keemiline element. Ta asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi V rühma pea-allrühmas ja teises perioodis.



$$\begin{array}{r} \text{Tuumalaeng} \quad +7 \\ \text{Kõikide elektronide} \\ \text{laengute summa} \quad -7 \\ \hline \text{Aatomi laeng} \quad 0 \end{array}$$

Joonis 44. Lämmastiku aatomi ehituse skeem.

Lämmastiku aatomkaal on 14,008 h.-ü., tema järjekorranumber on 7. Sellest lähtudes võib lämmastiku aatomi ehitust kujutada järgmiselt: lämmastiku aatomi tuum koosneb 7 prootonist ja 7 neutronist; tema elektronkate koosneb kahest kestast; sisemisel elektronkestal on kaks elektroni, välisel elektronkestal on viis valents-elektroni (joonis 44).

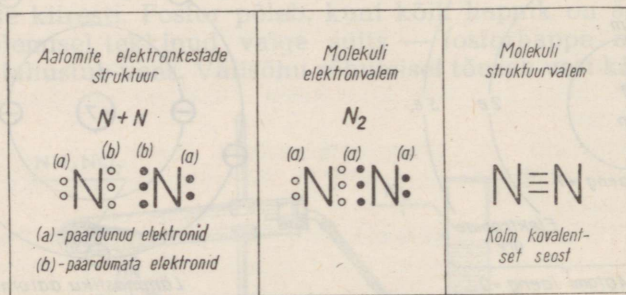
Nagu teada, on lämmastik tavalistes tingimustes kaunis passiivne keemiline element, mistõttu ta reageerib enamiku keemiliste elementidega raskesti. Lämmastiku selline omadus on tingitud tema molekuli suurest püsivusest.

Lämmastik ei põle ega võimalda põlemist ja hingamist. Lämmastiku keskkonda asetatud loomad surevad väga kiiresti, kuid mitte lämmastiku mürgisuse tõttu, vaid lihtsalt hapniku puudusel.

Sellega seletub ka lämmastiku venekeelne nimetus „азот“, mis on tuletatud kreeka keelsest sõnast *azotos*, mis tähendab *elutu*. Lämmastiku ladina keelne nimetus *nitrogenium* tähendab *salpeetri tekitaja*.

Lämmastiku molekul koosneb kahest aatomist, seega ta molekuli valem on  $N_2$ . Aatomitevahelised keemilised seosed lämmastiku molekulis on märksa tugevamad kui paljude teiste lihtainete molekulides. See on seletatav lämmastiku aatomi elektronse struktuuri iseärasusega.

Nagu teame, on lämmastiku aatomil viis valents-elektroni, milledest kaks on paardunud ja moodustavad ühe elektronpaari, kuna ülejäänud kolm elektroni on paardumata. Kahe lämmastiku-aatomi vastastikusel ühinemisel moodustavad need paardumata elektronid kolm elektronpaari. Seega esineb molekulis ühinenud kahe lämmastiku-aatomi vahel kolmekordne kovalentne seos. Viimase tekkimist on võimalik kujutada joonisel 45 esitatud skeemi abil.

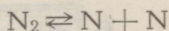


Joonis 45. Lämmastiku molekuli kolmekordse kovalentse seose tekkimise skeem.

Tekkinud elektronpaarid kuuluvad võrdselt mõlemale lämmastiku aatomile ning täiendavad sel viisil lämmastiku aatomi välise elektronkesta struktuuri püsivaks kaheksa-elektroniliseks, milline struktuur on iseloomulik inertsetele gaasidele:



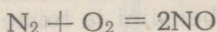
See seos on püsiv ja vastupidav, mille tõttu lämmastiku molekul ongi keemiliselt passiivne. Kõrgematel temperatuuridel tugevneb aga aatomite liikumine lämmastiku molekulis, mille tagajärjel kovalentne seos nõrgeneb. Kõrgetel temperatuuridel võivad lämmastiku aatomitevahelised seosed isegi katkeda ning lämmastiku molekulid laguneda aatomiteks:



Lämmastiku molekuli lagunemine aatomiteks on seotud suure soojuskoguse neeldumisega, millist erisust tuleb praktikas arvestada.

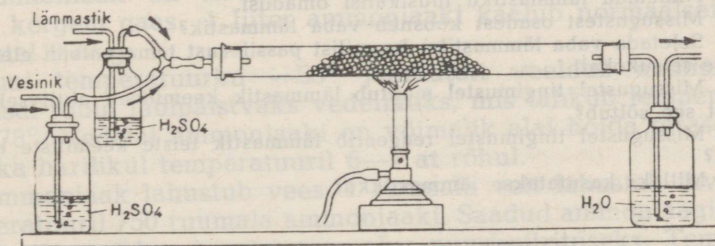
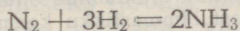
Atomaarne lämmastik on tekkimise momendil suure keemilise aktiivsusega, mistõttu ta reageerib vahetult teiste keemiliste elementidega. Näiteks:

1. Molekulaarne lämmastik tavalistes tingimustes ei reageeri hapnikuga, elektrihaarleegis ühineb ta hapnikuga lämmastikoksüüdiks (NO) (joonis 55):



Elektrivoolu väljalülitamisel kustub haarleek ning lõpeb lämmastiku põlemine, sest atomaarse lämmastiku tekke katkemise tõttu lakkab ka hapniku reageerimine lämmastikuga.

2. Molekulaarne lämmastik tavalistes tingimustes ei ühine vesinikuga, kuid lämmastiku ja vesiniku segu juhtimisel läbi soojendatud raualaastude või rauapulbri (katalüsaator) tekib lämmastiku ja vesiniku keemiline ühend — ammoniaak ( $\text{NH}_3$ ) (joonis 46):



Joonis 46. Ammoniaagi sünteesimise seadis.

3. Molekulaarne lämmastik tavalisel temperatuuril ei reageeri metallidega, kuid kõrgel temperatuuril ühineb lämmastik suhteliselt kergesti aktiivsete metallidega. Nii näiteks magneesiumi põlemisel õhus ühineb osa magneesiumist hapnikuga, andes seejuures magneesiumoksüüdi ( $\text{MgO}$ ), kuna teine osa magneesiumist ühineb lämmastikuga, moodustades seejuures magneesiumnitiidi ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ).

Toodud näidetest selgub, et lämmastik on tavalistes tingimustes keemiliselt inertne aine, temperatuuri tõstmisel aga suureneb lämmastiku keemiline aktiivsus. Lämmastiku selline omadus on seletatav tema molekuli suure püsivusega madalail temperatuuridel, mis omakorda on tingitud lämmastiku molekuli ehitusest.

Atomaarne lämmastik on seevastu tekkimise momendil keemiliselt väga aktiivne.

Ühendites metallide ja vesinikuga on lämmastik kolmevalentne, ühendites hapnikuga aga ühe- kuni viievalentne.

Tuntakse väga paljusid lämmastikuühendeid, mida saadakse peamiselt kaudsel teel.

**Lämmastiku kasutamine.** Inertsetest gaasidest on lämmastik tavalistes tingimustes kõige odavamaks aineks. Lämmastikku kasutatakse keemiatööstuses laialdaselt mitmesuguste lämmastikku sisaldavate ainete saamiseks, näiteks ammoniaagi, lämmastikhappe ja viimase soolade saamiseks.

Lämmastikku kasutatakse elektriseadmete tööstuses elektrihõõglampide täitmiseks, bensiini ja teiste tuleohtlike ainete pumpamisel, keemia- ja metallitööstuses oksüdeerimist takistava ainaena jne.

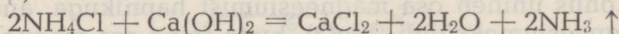
#### Kordamisküsimusi.

1. Missuguses olekus esineb lämmastiku peamine kogus looduses? Mitu protsenti sisaldub teda õhus?
2. Millest järeldame, et lämmastikul on suur tähtsus taimede ja loomade elus?
3. Kuidas teostub lämmastiku eraldumine õhust?
4. Kuidas saadakse puhast lämmastikku keemilistest ühenditest?
5. Nimetada lämmastiku füüsilisi omadusi.
6. Missugustest osadest koosneb vaba lämmastik?
7. Seletada vaba lämmastiku keemilist passiivsust tema aatomi elektronse ehituse seisukohalt.
8. Missugustel tingimustel muutub lämmastik keemiliselt aktiivseks ning millest see sõltub?
9. Missugustel tingimustel reageerib lämmastik teiste keemiliste elementidega?
10. Milleks kasutatakse lämmastikku?

## 2. Ammoniaak.

**Ammoniaak, tema saamine ja omadused.** Lämmastik annab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim neist on ammoniaak ( $\text{NH}_3$ ).

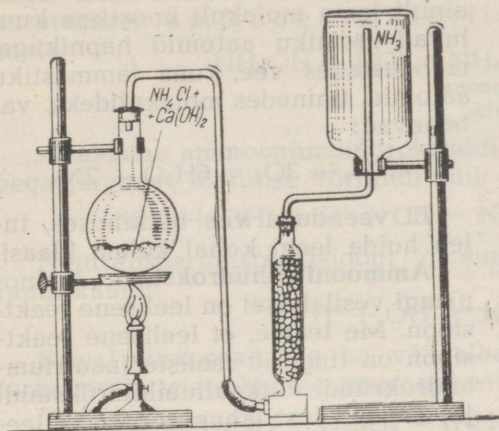
Laboratooriumides saadakse ammoniaaki ammooniumkloriidi ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ja kustutatud lubja [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] segu soojendamisel (joonis 47):



Ammooniumkloriidi ja kustutatud lubja segu asetatakse kolbi ja soojendatakse. Ammoniaagi kuivatamiseks juhitakse ta läbi

klaassilindri, mis on täidetud kustutamata lubjaga. Ammoniaak kogutakse klaaspudelisse.

Kui va ammoniaagiga täidetud pudel suletakse korgiga, mida läbib klaastoru; pudelisse ulatuva toru ots on veega hästi märjaks tehtud. Nüüd asetatakse toru alumine ots lakmusega puna-



Joonis 47. Seadis ammoniaagi saamiseks.



Joonis 48. Ammoniaagi lahustuvus vees.

seks värvitud vette. Vesi purskub pudelisse, täites selle peaaegu täielikult ja värvudes siniseks (joonis 48).

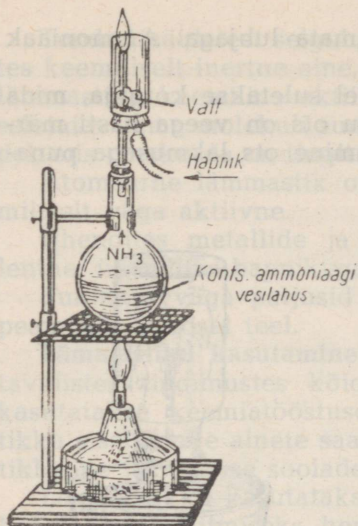
Ammoniaak on terava lõhnaga, värvusetu, ligi kaks korda õhust kergem gaas. 1 liiter ammoniaaki kaalub normaalseil tingimustel 0,77 g.

Kuni temperatuurini  $-33^{\circ}$  jahutatult veeldub ammoniaak tavalisel rõhul läbipaistvaks vedelikuks, mis tahkub temperatuuril  $-78^{\circ}$ . Vedelat ammoniaaki on võimalik alal hoida teraspudelites ka harilikul temperatuuril 6–7 at rõhul.

Ammoniaak lahustub vees. 1 ruumala vett lahustab tavalisel temperatuuril 750 ruumala ammoniaaki. Saadud ammoniaagi vesilahust nimetatakse igapäevases elus nuuskiirituseks. Temperatuuri tõusuga väheneb ammoniaagi lahustuvus vees. Seetõttu eraldub ammoniaak tema vesilahuste soojendamisel. Nimetatud asjaolu kasutatakse mõnikord laboratooriumides väikeste ammoniaagikoguste saamiseks.

Õhus ammoniaak ei põle, kuid võib põleda hapnikus. Et jälgida ammoniaagi põlemist hapnikus, kasutatakse joonisel 49 kujutatud seadist.

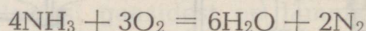
Valame kolbi kanget ammoniaagi vesilahust ja asetame kolvi suudmesse toru, millele kinnitame korgi abil klaassilindri. Gaasipudelist juhime alt silindrisse hapnikujoa ja soojendame kolbi.



Joonis 49. Ammoniaagi põlemine hapnikus.

Kui me tunneme lõhnast, et kolvist eraldub ammoniaak, lähendame süüdatud tuletiku toruotsale. Ammoniaak süttib ja põleb kahvatu roheka leegiga.

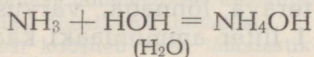
Ammoniaagi põlemisel ühinevad ainult tema molekuli koostisse kuuluvad vesiniku aatomid hapnikuga, moodustades vee, kuna lämmastiku aatomid, ühinedes molekulideks, vabanevad:



Et veenduda vee tekkimises, tuleb hoida leegi kohal külma klaasi.

**Ammooniumhüdrosüüd.** Ammoniaagi vesilahusel on leelisene reaktsioon. Me teame, et leelisene reaktsioon on tingitud leeliste (naatriumhüdrosüüdi, kaaliumhüdrosüüdi jt.) olemasolust lahustes ning et leelise molekul koosneb hüdrosüüli

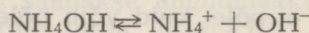
ioonist ( $\text{OH}^-$ ) ja metalli ioonist. Sellest järeldub, et osa vees lahustunud ammoniaagist ühineb keemiliselt veega, mille puhul tekib leelistest omadustega aine  $\text{ammooniumhüdrosüüd}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Nimetatud ühinemisreaktsiooni võrrandi kirjutame hüdrosüüliiooni esiletõstmiseks järgmisel kujul:



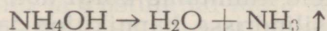
Ammooniumhüdrosüüdis etendab aatomiterühm  $\text{NH}_4$  — ühevalentse metalli aatomi osa ja teda nimetatakse  $\text{ammooniumi}$ ks. Aatomiterühm  $\text{NH}_4$  — ei esine vabal kujul.

Ammooniumhüdrosüüd on, võrreldes selliste leelistega, nagu naatriumhüdrosüüd või kaaliumhüdrosüüd, keemiliste omaduste poolest suhteliselt nõrk ja vähe sööbiv leelis. Ammooniumhüdrosüüdi molekulid dissotsieeruvad vesilahustes ioonideks, moodustades seejuures ühevalentse ammooniumiiooni ( $\text{NH}_4^+$ ) ja ühevalentse hüdrosüüliiooni ( $\text{OH}^-$ ).

Ammooniumhüdrosüüdi molekuli dissotsieerumise protsessi on võimalik avaldada järgmise ioonilise võrrandi kaudu:

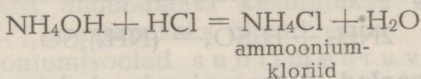


Ammooniumhüdrosüüd on oma olemuselt ebapüsiv ühend. Nõrgal soojendamisel laguneb ammooniumhüdrosüüd ammoniaagiks ja veeks:

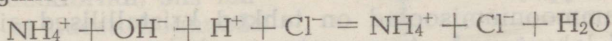


See ongi põhjuseks, mispärast ammooniumhüdrosüüdilahus eraldab juba tavalistes tingimustes ammoniaaki, mida on võimalik avastada lõhna järgi.

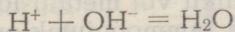
Ammooniumisoolasid võib saada ammooniumhüdrosüüdilahuse neutraliseerimisel hapetega. Näiteks saadakse soolhappaga neutraliseeritud ammooniumhüdrosüüdilahuse kuivaksaurutamisel ammooniumkloriid, mis on ammooniumisool:



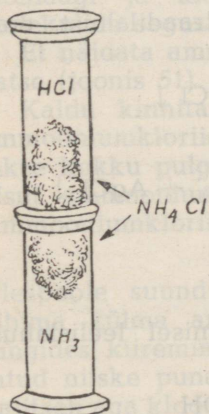
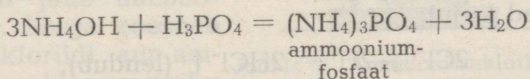
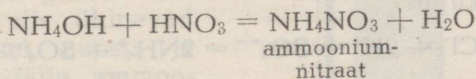
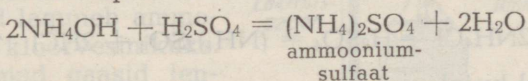
Avaldame ammooniumhüdrosüüdi neutraliseerimise soolhappaga järgmise ioonilise võrrandi abil:



Neutraliseerimisreaktsiooni olemus avaldub järgmise võrrandi kaudu:

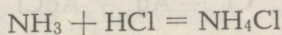


Samal viisil saadakse ka väävelhappe, lämmastikhappe, fosforhappe ja teiste hapete ammooniumisoolasid, näiteks:



Joonis 50. Ammooniumkloriidi tekkimine ammoniaagist ja kloorvesinikust.

Peale selle saadakse ammooniumisoolasid ammoniaagi toimetel vastavatesse hapetesse, sest ammoniaak ühineb kergesti hapetega. Niisugusel ühinemisreaktsioonil tekib samuti ammooniumi ( $\text{NH}_4^+$ ) rühm, mis happejääkidega ühinedes annab soolaseid. Näiteks ammoniaagi ühinemisel soolhappaga tekib sool ammooniumkloriid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):

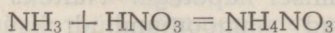


Ammooniumkloriid tekib ka ammoniaagi reageerimisel kloorvesinikuga. Ammooniumkloriidi tekkimist on võimalik jälgida järgmise katse juures.

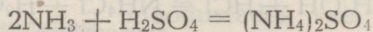
Täidame ühe klaassilindri gaasilise ammoniaagiga ja teise gaasilise kloorvesinikuga. Seejärel asetame kloorvesinikuga täide-

tud klaassilindri suudmega ammoniaaki sisaldava klaassilindri suudmele ning jälgime valge suitsutaolise ammooniumkloriidi ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) tekkimist (joonis 50).

Lämmastikhapetega annab ammoniaak ammooniumnitraadi:



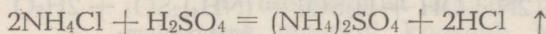
Väävelhapetega annab ammoniaak ammooniumsulfaadi:



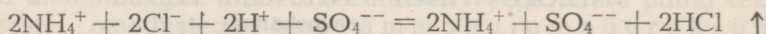
**Ammooniumisoolad.** Ammooniumisooladeks nimetatakse liit-aineid, mille molekulid koosnevad ühevalentsest ammoonium-ioonist ja happejääk-ioonist.

Kõik ammooniumisoolad on tahked kristallilised ained, mis vees hästi lahustuvad. Ammooniumisoolad reageerivad kergesti hapete, leeliste ja teiste sooladega, kusjuures ammooniumi ioon vahetab oma koha vesiniku või metalli iooniga.

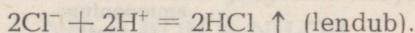
Näiteks kui valada ammooniumkloriidile kontsentreeritud väävelhapet, siis eraldub ka sel puhul, nagu väävelhappe toimel keedusoolasse, kloorvesinik ( $\text{HCl}$ ) ja tekib sool — ammooniumsulfaat:



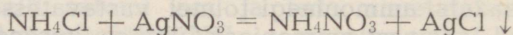
ehk ioonilisel kujul:



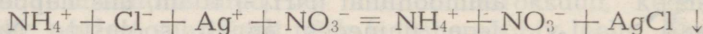
ehk taandatud kujul:



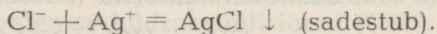
Lisades ammooniumkloriidilahusele hõbenitraadilahust, eraldub iseloomustav hõbekloriidi sade:



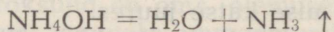
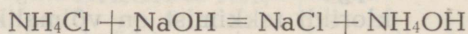
ehk ioonilisel kujul:



ehk taandatud kujul:

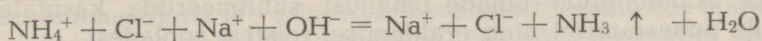


Ammooniumisoolade vesilahuste soojendamisel leelilahustega eraldub ammoniaak:

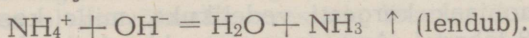


sest reaktsioonil tekkinud ammooniumhüdrosüüd on ebapüsiv ühend ning laguneb kohe ammoniaagiks ja veeks.

Sama reaktsioonivõrrand ioonilisel kujul:

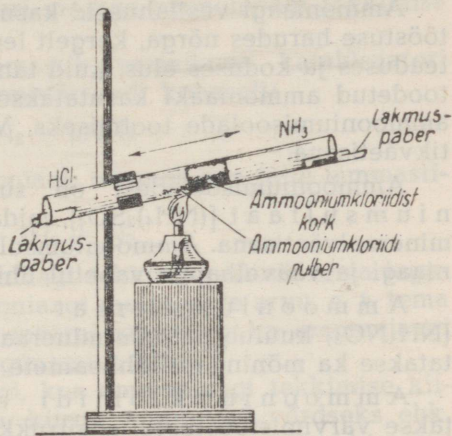


ehk taandatud kujul:



Ammooniumisoolade omadust laguneda leeliste toimel ning seejuures eraldada ammoniaaki kasutatakse keemias ammooniumiiooni ( $\text{NH}_4^+$ ) avastamiseks ühendites.

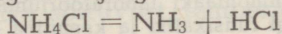
Paljud ammooniumisoolad sublimiiruvad soojendamisel, s. t. muutuvad auruks ilma vahepealse veeldumiseta. Näiteks kui katseklaasis soojendada ammooniumkloriidi, siis lendub see, et uuesti koguneda peenikeste kristallidena katseklaasi ülemisele külmale osale. Ammooniumkloriidi sublimeerimise täpsemal uurimisel selgus, et ammooniumkloriid ei muutu lihtsalt auruks, vaid laguneb ammoniaagiks ja kloorvesinikuks. Kuna mõlemad gaasid lenduvad koos, siis ühinevad nad jahtumisel uuesti ja moodustavad jälle ammooniumkloriidi. Seega koosneb ammooniumkloriidi aur ammoniaagi ja kloorvesiniku molekulide segust.



Joonis 51. Ammooniumkloriidi lagunemine.

Et näidata ammooniumkloriidi lagunemist, teostame järgmise katse (joonis 51).

Kaldu kinnitatud klaastorru asetatakse sentimeetripikkune ammooniumkloriidist ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) kork (ammooniumkloriid pressitakse kokku pulgakesega). Veidi allapoole korki paigutatakse pisut ammooniumkloriidi pulbrit, mida seejärel soojendatakse. Ammooniumkloriid laguneb järgmiselt:



Ülespoole suunduv ammoniaak ja kloorvesinik on sunnitud läbima külma ammooniumkloriidi poorse massi. Ammoniaak, tungides kiiremini korgist läbi, värvib toru ülemisse ossa asetatud niiske punase lakmuspaberi siniseks. Toru alumises osas valitseb aga kloorvesiniku ülehulk, mistõttu sinna asetatud sinine lakmuspaber värvub punaseks.

Analoogiliselt lagunevad soojendamisel ka teised ammooniumisoolad. Juhul kui soola moodustav hape on lenduv, eraldub ta koos ammoniaagiga ning ühineb temaga uuesti jahtumisel.

Mittelenduvate hapete puhul eraldub soojendamisel ainult ammoniaak. Ammooniumisoolade omadust sublimeeruda kasutatakse nende puhastamisel ning eraldamisel teistest sooladest.

**Ammoniaagi ja ammooniumisoolade kasutamine.** Nagu öeldud, muutub ammoniaak kergesti vedelikuks, mille keemistemperatuur on  $-33^{\circ}$  lähedal. Ammoniaagi veeldamiseks harilikul temperatuuril on küllalt 7—8 at rõhust. Vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub rohkesti soojust. Seda ammoniaagi omadust kasutatakse külmutusseadmes, millede abil jahutatakse ladusid ja aitu, kus säilitatakse kiirestiriknevaid toiduaineid, ning jää valmistamisel.

Ammoniaagi vesilahuseid kasutatakse mitmesugustes keemiatööstuse harudes nõrga, kergelt lenduva alusena, samuti ka arstiteaduses ja koduses elus, kuid tänapäeval väga suurtes kogustes toodetud ammoniaaki kasutatakse peamiselt lämmastikhappe ja ammooniumisoolade tootmiseks. Viimaseid kasutatakse lämmastikväetisena.

Ammooniumisooladest on suurima tähtsusega ammooniumsulfaat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ , mida kasutatakse suurtes kogustes mineraalväetisena. Ammooniumsulfaati saadakse tavaliselt ammoniaagi ja väävelhappe vahetul ühinemisel.

Ammooniumnitraat ehk ammooniumsalpeeter  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  kuulub paljude mineraalväetiste koostisse. Teda kasutatakse ka mõningate lõhkeainete valmistamisel.

Ammooniumkloriidi ehk salmiaaki  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  kasutatakse värvimistööstuses, sitsitrukkimisel, metallide jootmisel ja tinutamisel ning mineraalväetisena.

Ammooniumvesinikkarbonaat  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$  leiab kasutamist pärmi asendajana kondiitritööstuses. Soojendamisel laguneb ta veeks, ammoniaagiks ja süsihappegaasiks, mis eraldu des kergitavad tainast.

#### Kordamisküsimusi.

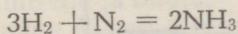
1. Kuidas saadakse ammoniaaki laboratooriumis?
2. Loetleda ammoniaagi füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
3. Missuguse ainenä esineb ammoniaak vesilahuses?
4. Kuidas tõestada, et ammoniaagi vesilahusel on leelisesed omadused?
5. Kirjutada võrrand ammooniumhüdrosüüdi molekuli elektrolüütilise dissotsiatsiooni kohta ning nimetada, missugusest ionist sõltub lahuse leelise iseloom?
6. Kirjutada võrrandid ammoniaagi reageerimise kohta a) väävelhappega, b) süsihappega, c) väävelvesinikhappega, d) fosforhappega.
7. Kuidas saadakse ammooniumisoolasid?
8. Mis juhtub leelise reageerimisel ammooniumisooladega?
9. Kuidas tõestada, et ammooniumkloriidi aurud koosnevad ammoniaagi ja kloorvesiniku segust?

**Ammoniaagi tööstuslik saamine.** Tööstuses saadakse ammoniaaki lämmastikust ja vesinikust. Tavalistes tingimustes lämmastik ei ühine aga vahetult vesinikuga. Nii võib nimetatud gaasidest koosnev segu tavalistes tingimustes seista väga kaua aega, ilma et selles oleks võimalik avastada lämmastiku ja vesiniku keemilise reageerimise tagajärjel tekkinud ammoniaagi jälgi. See asjaolu on seletatav lämmastiku inertsusega, mille põhjuseks on kahest aatomist koosneva gaasilise lämmastiku molekuli ( $N \equiv N$ ) suur püsivus.

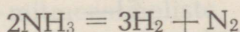
Lämmastik ühineb vesinikuga ainult eritingimustel, s. t. kõrge temperatuuri, kõrge rõhu ja katalüsaatori ühisel toimel.

Esmalt tutvume temperatuuri-mõjuga ammoniaagi tekkimise kiirusele.

Soojendamisel ühineb lämmastik vesinikuga katalüsaatori juuresolekul järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

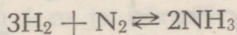


Reaktsioonil tekkinud ammoniaak laguneb aga jälle lämmastikuks ja vesinikuks:



Reaktsiooni algul on ammoniaagi tekkimise kiirus tema lagunemise kiirusest suurem. Ammoniaagi molekulide arvu, s. t. tema kontsentratsiooni suurenemise määral suureneb ka ammoniaagi lämmastikuks ja vesinikuks lagunemise kiirus.

Lõpuks tekib selline olukord, kus ammoniaagi tekkimise kiirus ja ammoniaagi lagunemise kiirus muutuvad võrdseks ehk, nagu öeldakse, otsese reaktsiooni kiirus ja pöörduva reaktsiooni kiirus on omavahel võrdsed. See tähendab, et ajaühikus tekkinud ammoniaagi molekulide arv võrdub sama aja jooksul lagunenu ammoniaagi molekulide arvuga. Tekib nn. liikuv tasakaal:



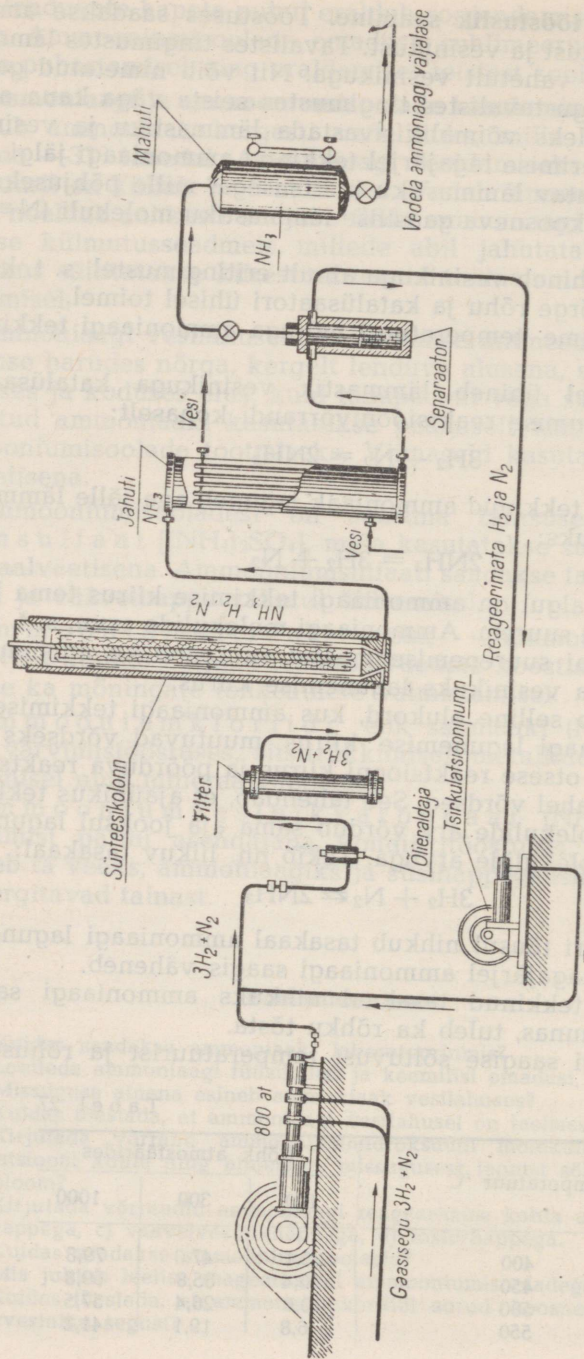
Temperatuuri tõusul nihkub tasakaal ammoniaagi lagunemise poolele, mille tagajärjel ammoniaagi saagis väheneb.

Selleks et tekkinud tasakaal nihkuks ammoniaagi saagise suurenemise suunas, tuleb ka rõhku tõsta.

Ammoniaagi saagise sõltuvust temperatuurist ja rõhust näitab tabel 27.

Tabel 27

Temperatuur °C	Rõhk atmosfäärides		
	100	300	1000
400	25,1	47,0	79,8
450	16,4	35,8	69,8
500	10,6	26,4	57,5
550	6,8	19,1	41,2



Joon. 52. Ammoniaagi sünteesimise seadme skeem,

Tabelis 27 toodud andmeist nähtub, et 100%-list ammoniaagi saagist pole võimalik saavutada isegi 1000 at rõhu puhul.

Tööstuslikes tingimustes saavutatakse ammoniaagi sünteesil suurim ammoniaagi saagis katalüsaatorite juuresolekul temperatuuril ligikaudu 400° ja rõhul 200—1000 at. Kasutatav katalüsaator koosneb redutseeritud rauapulbrist teiste lisanditega.

Temperatuuril 400° on võimalik protsessi juhtida küllaldase kiirusega; kiirus suureneb veelgi katalüsaatori juuresolekul, kõrge rõhk aga takistab ammoniaagi lagunemist koostisosadeks ja tõstab tema saagist.

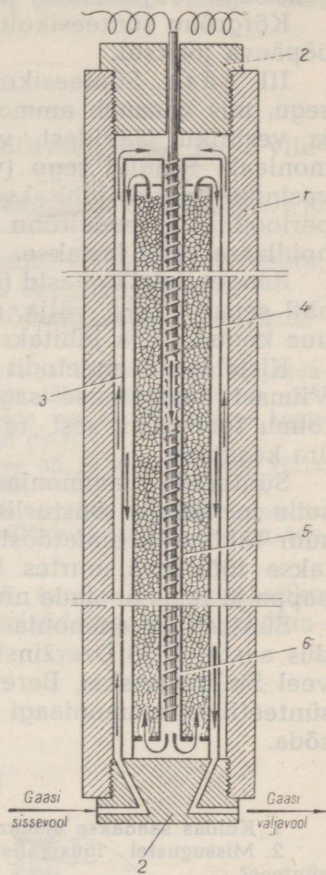
Tutvume ammoniaagi sünteesi protsessi tööstusliku teostamisega ja tehnoloogilise protsessi skeemiga (joonis 52). Protsess jaguneb kolmeks järguks.

I järk. Lämmastiku ja vesiniku segu surutakse kokku mitmeastmeliste kompressorite abil kuni 800 at rõhuni. Kompressorist väljuv gaasisegu juhitakse õlist puhastamiseks õlieraldajasse. Gaasisegu lõplikuks puhastamiseks mehaanilistest lisanditest suunatakse ta filtrisse, mis on täidetud kuumutatud puusõega. Seejärel juhitakse gaasisegu sünteesikolonni.

II järk. Sünteesikolonni ehk kontaktaparaat (joonis 53) kujutab endast paksuseinalist terasest õõnessilindrit (läbimõõduga ligikaudu 1 m ja kõrgusega 10 m), mis mõlemalt poolt on kaanega 2 suletav.

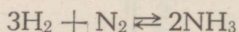
Sünteesikolonni koosneb reast kontsentriselt üksteisesse paigutatud torudest ja nimelt: välisest isoleertorust 1, selles asetsevast ribidega varustatud soojusvahetajatorust 3, millesse on paigutatud katalüsaatoriga täidetud kontakttoru 4; viimases on omakorda küttespiraalidega küttetoru 5.

Külm lämmastiku ja vesiniku segu juhitakse alt kolonni isoleertorusse. Asbestiga kaetud isoleertorus ülespoole tõusev gaasisegu kuumeneb soojusvahetajatorus allalaskuvate kuumade gaaside poolt toru seinale äraantava soojuse mõjul. Seejärel suundub lämmastiku ja vesiniku segu küttetorusse ja voolab, sellest alt



Joonis 53. Ammoniaagi sünteesikolonni.

väljudes, kontakttorusse. Kontakttorus kulgeb ammoniaagi tekkimise protsess:



Tekkinud kuumade gaaside segu ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  ja  $\text{N}_2$ ) väljub ülalt kontakttorust, laskub soojusvahetajatoru kaudu alla (teel värsket gaasisegu soojendades) ja väljub alt sünteesikolonnist.

Kõrgrõhu sünteesikolonna tootlikkus on 60—80 t ammoniaaki ööpäeva jooksul.

III järk. Sünteesikolonnist väljunud veel kuumade gaaside segu, mis koosneb ammoniaagist ning reageerimata lämmastiku ja vesiniku jääkidest, voolab jahutisse. Viimases veeldub ammoniaak. Saadud segu (vedel ammoniaak ning lämmastiku ja vesiniku gaasid) juhitakse separaatorisse, kust vedel ammoniaak perioodiliselt madalrõhu mahutisse ja sealt vedela ammoniaagi hoidlasse välja lastakse.

Reageerimata gaasid ( $\text{N}_2$  ja  $\text{H}_2$ ) imetakse tsirkulatsioonipumba abil separaatorist välja, segatakse lämmastiku ja vesiniku segu uue kogusega ja juhitakse uuesti sünteesikolonna.

Kirjeldatud meetodit nimetatakse tsirkulatsioonimeetodiks. Viimast kasutatakse sageli keemiatööstuses, kui reaktsioon ei toimu tervenisti, sest ta võimaldab lähteaineid maksimaalselt ära kasutada.

Sünteeetilise ammoniaagi saamise protsessi avastamisel ning selle menetluse tööstuslikule kasutamisele võtmisel on määratu suur tähtsus keemiatööstuses. Sünteeetilist ammoniaaki kasutatakse tööstuses suurtes kogustes lämmastikväetiste, lämmastikhappe ja tema soolade ning lõhkeainete tootmiseks.

Sünteeetilise ammoniaagi esimene tehas ehitati Nõukogude Liidus aastal 1928 Dzeržinskis. Hiljem ehitati niisuguseid tehaseid veel Stalinogorskis, Bereznikis ja mujal. Eriti tugevasti arenes sünteeetilise ammoniaagi tehaste ehitamine pärast Suurt Isamaasõda.

### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse ammoniaaki tööstuses?
2. Missugustel füüsikalisk-keemilistel tingimustel toimub ammoniaagi süntees?
3. Missugusteks järkudeks jaguneb sünteeetilise ammoniaagi tootmise protsess?
4. Kuidas on ehitatud ammoniaagi sünteesikolonn?
5. Missugune rahvamajanduslik tähtsus on ammoniaagi sünteeetilisel saamisel?

### 3. Lämmastiku ühendid hapnikuga.

Lämmastik annab hapnikuga mitu oksüüdi. Neid kõiki on võimalik saada lämmastikhapest ja tema sooladest. Tuntakse järgmisi oksüüde:

+5

$N_2O_5$  — lämmastikhappe anhüüriid ehk dilämmastikpentoksiid on tahke kristalliline aine, mis veega ühinedes annab lämmastikhappe ( $HNO_3$ );

+4

$NO_2$  — lämmastikdioksiid on punakaspruun gaas;

+3

$N_2O_3$  — lämmastikhappe anhüüriid ehk dilämmastiktrioksiid. Tuntakse ainult madalal temperatuuril tumesinise vedelikuna. Temale vastab lämmastikushape ( $HNO_2$ );

+2

$NO$  — lämmastikoksiid on värvuseta gaas;

+1

$N_2O$  — dilämmastikoksiid on värvuseta gaas.

Nendes ühendites on lämmastik positiivselt ühe- kuni viievalentne.

Tähtsamad lämmastiku oksüüdid on lämmastikoksiid ( $NO$ ) ja lämmastikdioksiid ( $NO_2$ ).

**Lämmastikoksiid  $NO$ .** Lämmastikoksiid ( $NO$ ) on värvuseta, vees vähe lahustuv gaas. Ta ei moodusta veega happeid.

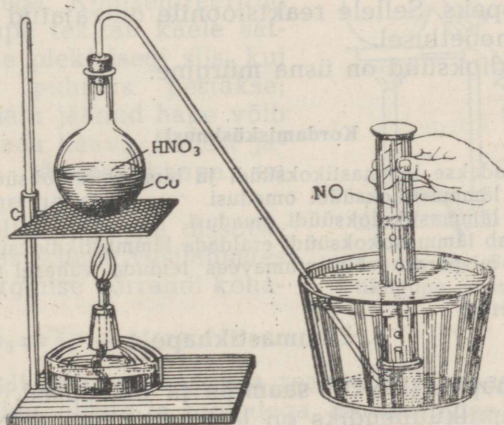
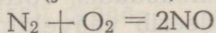
Lämmastikoksiidi puhtal kujul on võimalik saada lahjendatud lämmastikhappe toimel vasesse.

Katse. Asetame kolbi (joonis 54) vaselaaste ja valame sinna lahjendatud lämmastikhapet. Suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Kui kolvis algab tugev gaasi eraldumine, kogume teda vee all. Silindrisse koguneb värvuseta gaas, — see ongi lämmastikoksiid ( $NO$ ).

Suleme silindri, millesse on kogutud  $NO$ , vee all ja võtame veest välja. Pöörame silindri suudmega ülespoole ja avame ta.

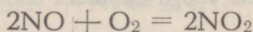
Läbi gaasiga täidetud silindri valgele paberile vaadates võib tähele panna, kuidas gaas pruunistub ja pruunide pilvedena silindrist väljub. See on tekkinud lämmastikdioksiid ( $NO_2$ ).

Lämmastikoksiidi ( $NO$ ) on võimalik saada ka lämmastiku ühinemisel hapnikuga, mis toimub elektrisädeme läbimisel lämmastiku ja hapniku segust (joonis 55):

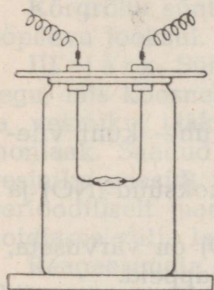


Joonis 54. Lämmastikoksiidi saamine.

Lämmastikoksüüd ühineb tavalisel temperatuuril hapnikuga pruuniks lämmastikdioksüüdiks ( $\text{NO}_2$ ):

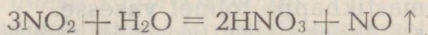


**Lämmastikdioksüüd  $\text{NO}_2$ .** Et veidi täpsemalt tutvuda lämmastikdioksüüdiga, juhime lämmastikoksüüdiga täidetud silindrisse, teda veest välja võtmata, ettevaatlikult ja väikestes kogustes hapnikku, silindrit pidevalt loksutades. Uue hapnikukoguse juurdelisamisel võib täheldada pruuni lämmastikdioksüüdi tekkimist ja vee tõusmist silindris, kuni see täitub üleni. Pöörame silindri ümber ja lisame lakmuslahust; silindri sisu värvub punaseks.



Joonis 55. Lämmastiku põlemine hapnikus.

Sellest järeldub, et lämmastikdioksüüd, lahustudes vees, ühineb veega ja annab happe. Lämmastikdioksüüdi ühinemisel veega saadakse lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ):



See reaktsioon on suure tehnilise tähtsusega ja seda kasutatakse lämmastikhappe saamisel.

Lämmastikdioksüüd on erilise lõhnaga, õhust raskem pruun gaas. Jahtumisel muutub lämmastikdioksüüd kollakaks vedelikuks, mis tardub temperatuuril  $-10^\circ$  värvuseta kristalliliseks massiks. Soojendamisel muutub vedel lämmastikdioksüüd aina kollasemaks ja kollasemaks ja hakkab temperatuuril  $+21^\circ$  keema, muutudes punakaspruuniks gaasiks.

Lämmastikdioksüüd on äärmiselt tugev oksüdeerija. Paljud ained põlevad lämmastikdioksüüdis, võttes temalt hapniku ära. Lämmastikdioksüüd oksüdeerib vääveldioksüüdi vee juuresolekul väävelhappeks. Sellele reaktsioonile on rajatud väävelhappe saamine tornmenetlusel.

Lämmastikdioksüüd on üsna mürgine.

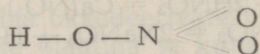
#### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse lämmastikoksüüdi ja lämmastikdioksüüdi?
2. Nimetada lämmastikoksüüdi omadusi.
3. Nimetada lämmastikdioksüüdi omadusi.
4. Kuidas saab lämmastikoksüüdi eraldada lämmastikdioksüüdist?
5. Millal ja mispärast võib vihmavees leiduda vähesel määral lämmastikhapet?

#### 4. Lämmastikhape.

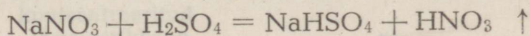
**Lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ) saamine ja omadused.** Tähtsaimaks lämmastiku hapnikühendiks on lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ), millele vastab lämmastikhappe anhüdriid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

Lämmastikhappe struktuurvalem on:



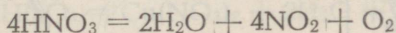
Oma füüsikaliste omaduste poolest on lämmastikhape iseloomuliku terava lõhnaga vedelik, erikaaluga 1,513; ta keemistemperatuur on  $86^\circ$ . Kuna lämmastikhape on lenduv, siis võib teda (nagu iga lenduvat hapet) saada kontsentreeritud väävelhappe toimel lämmastikhappe sooladesse.

Laboratooriumis saadakse lämmastikhapet kontsentreeritud väävelhappe toimel naatriumnitraadisse:



Suurema lämmastikhappe koguse saamiseks teostatakse katse retordis ja tekkinud lämmastikhappe kogutakse veega jahutatud kolvis (joonis 56).

Lämmastikhapet ei saada värvuseta, vaid kollaka vedelikuna, mis on tingitud lämmastikhappe osalisest lagunemisest keetmisel. Lagunemisel eraldub pruun lämmastikdioksüüd, mis lahustub des lämmastikhappes värvib ta kollaseks:

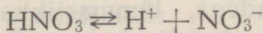


Lämmastikhape laguneb mitte ainult soojendamisel, vaid ka valguse toimel. Sellest ongi tingitud kontsentreeritud lämmastikhappe kollakas värvus.

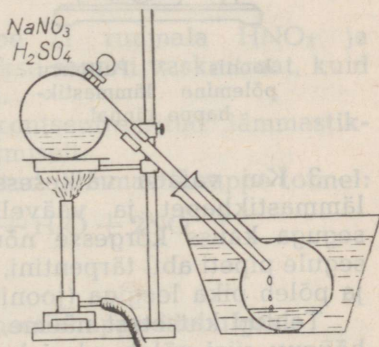
Kontsentreeritud lämmastikhape suitseb õhus, kuna lämmastikhappes eralduva dilämmastikpentoksüüdi ühinemisel õhus oleva niiskusega tekivad pisimad lämmastikhappe tilgad.

Kontsentreeritud lämmastikhape reageerib energiliselt orgaaniliste ainetega. Kontsentreeritud lämmastikhape tekitab käele satudes kollase pleki isegi siis, kui käed kohe puhtaks pestakse; maha pesemata jäänud hape võib nahale tekitada haava. Sellest järeldame, et lämmastikhape on väga aktiivne hape.

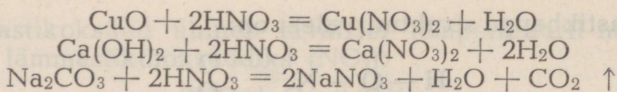
Uhealuselise happena dissotsieerub lämmastikhape vesilahustes ioonideks järgmise võrrandi kohaselt:



Keemiliselt aktiivse happena reageerib lämmastikhape aluseliste oksüüdide, aluste ja sooladega, moodustades seejuures lämmastikhappe soolasid, mida nimetatakse nitraatideks:



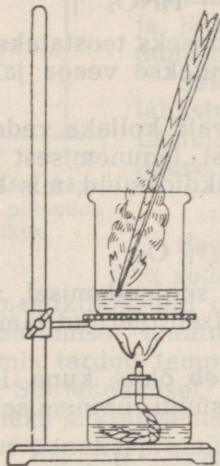
Joonis 56. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis.



**Lämmastikhape oksüdeerijana.** Lämmastikhape oksüdeeriv toime ilmneb järgmistes katsetes.

1. Kui tilgutada värvitud riidele lämmastikhapet, siis tekib hele plekk. Järelikult valastab lämmastikhape värvi.

2. Kui katseklaasis soojendada kontsentreeritud lämmastikhapet ja puudutada hõõguva pirruga happe pinda, siis pird ei kustu, vaid põleb eredalt vedeliku pinnal (joonis 57).



Joonis 57. Puitpirru põlemine lämmastikhappe pinnal.



Joonis 58. Tärpentini süttimine lämmastikhappes.

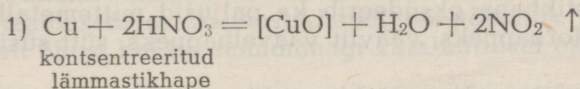
3. Kui valada väikesesse portselankaussi võrdsed kogused lämmastikhapet ja väävelhapet, asetada soojendatud hapete seguga kauss kõrgesse nõusse ning seejärel tilgutada sellele segule pipeti abil tärpentini, siis iga tilk süttib kerge plahvatusega ja põleb pika leegiga (joonis 58).

Tehtud katsetest näeme, et lämmastikhape valastab värvi, et hõõguv süsi põleb edasi keeva lämmastikhappe pinnal, et tärpentini süttib lämmastik- ja väävelhappe segus. See on tingitud sellest, et lämmastikhape annab lagunedes kergesti oma hapniku ära teistele ainetele. Teiste sõnadega, lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Uhe aine oksüdeerimisega käib aga alati kaasas teise aine redutseerumine. Sama toimub ka lämmastikhappes: oksüdeerides teisi aineid, redutseerub ta seejuures ise. Metallide lahustumine lämmastikhappes on oksüdeerumise-

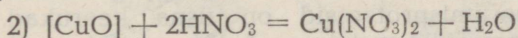
redutseerumise nähtus. Lämmastikhappe eriline toime metallidesse on seletatav tema oksüdeerivate omadustega.

Kõik metallid peale plaatina ja kulla lahustuvad lämmastikhappes. Metallide lahustuvus hapetes sõltub happe kontsentratsioonist.

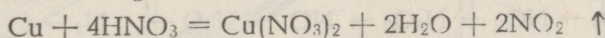
Kontsentreeritud lämmastikhappe ja vase vahel toimub järgmine reaktsioon: esmalt oksüdeerub vask lämmastikhappe toimele vask(II)oksüüdiks, kusjuures lämmastikhape samaaegselt redutseerub lämmastikdioksüüdiks:



Seejärel moodustab tekkinud vask(II)oksüüd lämmastikhappe ülehulgaga vasknitraadi ja vee:



Kahe võrrandi asemel võime reaktsioone väljendada ka ühe reaktsioonivõrrandiga (summeeritult):



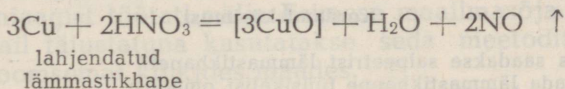
(Reaktsiooni vaheproduktide valemid on I ja II reaktsioonivõrrandis asetatud nurgelistesse sulgudesse.)

Vasknitraat on sinise värvusega sool, mis muutub segus pruuni lämmastikdioksüüdiga roheliseks. Veega lahendamisel reageerib lämmastikdioksüüd sellega, mille tõttu vasknitraadi sinine värvus tuleb nähtavale.

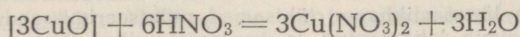
Lahjendatud lämmastikhappe (1 ruumala  $\text{HNO}_3$  ja 2 ruumala  $\text{H}_2\text{O}$ ) toimele vasessa saadakse samuti vasknitraat, kuid peale selle lämmastikoksüüdi ja vett.

See reaktsioon on analoogiline kontsentreeritud lämmastikhappe toimele vasessa ja kulgeb järgmiselt:

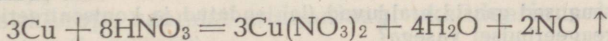
1) vase oksüdeerumine lahjendatud lämmastikhappe toimele:



2) vaskoksüüdi lahustumine lämmastikhappe ülehulgas:



Kahe võrrandi asemel võime reaktsiooni väljendada ka ühe reaktsioonivõrrandi abil:



Kontsentreeritud lämmastikhappes ei lahustu raud, alumiinium ega nikkel.

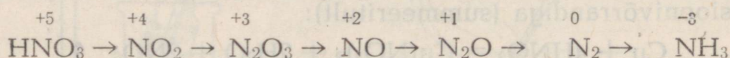
Seletatav on see sellega, et nende metallide pinnal tekib õhuke oksüüdikiht, mis kaitseb metalli edasise happe toime eest. Nimetatud metallid on passiivsed lämmastikhappe suhtes.

Raua ja alumiiniumi passiivsust kasutatakse metallaparatuuri valmistamiseks kontsentreeritud lämmastikhappega töötamiseks.

Seгу, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest, nimetatakse kuningveeks. Kuningvesi lahustab kulda ja plaatinat.

Lämmastikhape oksüdeerib ka paljusid mittemetalle, näiteks fosforit fosforhappeks, väävlit väävelhappeks, sütt süsihappegaasiks jne.

Kokku võttes võime ütelda, et lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Ta hävitab orgaanilisi aineid ning reageerib paljude metallide ja mittemetallidega. Lämmastikhappega toimuvad oksüdeerimis-redutseerimisprotsessid on üsna keerukad. Nendel oksüdeerimisprotsessidel redutseerub lämmastikhape ise. Tema redutseerumissaadusteks on järgnevas skeemis toodud ained:



Skeemist nähtub, et lämmastiku valents on muutuv tema ühendites, ta muutub +5 kuni -3.

Kõigest eeltoodust järgneb, et kontsentreeritud lämmastikhappe tarvitamisel tuleb olla väga ettevaatlik. Tuleb

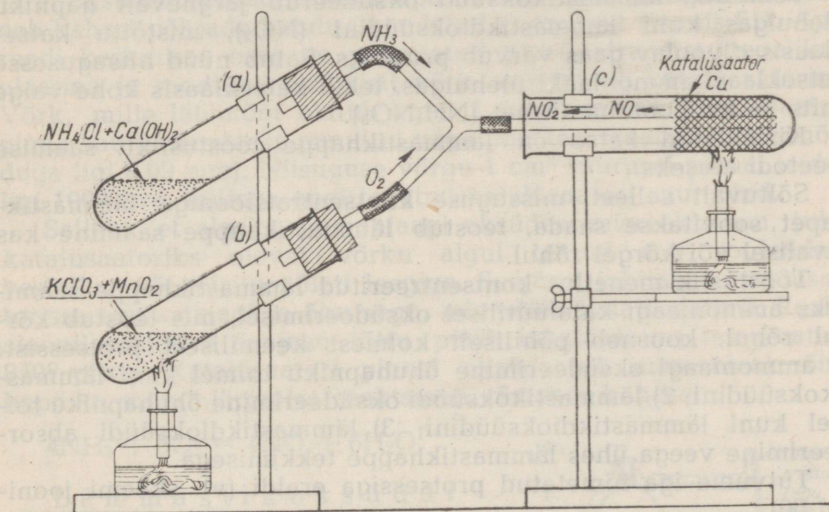
- 1) hoiduda lämmastikhappe pitsmetest, sest nende mõjul võib jääda pimedaks, saada nahale põletushaavu ja läbi põletada riided;
- 2) hoida lämmastikhapet pimedas külmas kohas, eraldatuna põlevatest ainetest, nagu saepurust, puulaastudest, õlgedest jne., sest vastasel korral võib tekkida tulekahju;
- 3) hoida lämmastikhape eemal metallesemeist, sest need roostetavad lämmastikhappe juuresolekul.

#### Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse salpeetrist lämmastikhapet?
2. Nimetada lämmastikhappe füüsikalisi omadusi.
3. Kuidas toimib lämmastikhape orgaanilistesse ainetesse? Millest on see tingitud?
4. Nimetada lämmastikhappe tähtsamad redutseerimissaadused.
5. Kuidas toimib lahjendatud ja kontsentreeritud lämmastikhape mitmesugustesse metallidesse?
6. Kuidas toimib rauasse a) lahjendatud, b) kontsentreeritud lämmastikhape?
7. Missugused gaasid eralduvad (lahjendatud ja kontsentreeritud) lämmastikhappe reageerimisel vasega?
8. Mille poolest erineb lämmastikhape teistest hapetest?
9. Kuidas toimib lämmastikhape mittemetallidesse? Tuua näiteid.
10. Kuidas tuleb hoida ja käsitada kontsentreeritud lämmastikhapet?

11. Eri katseklaasides on isesugused happed. Missuguste keemiliste reaktsioonidega ja missuguste reaktiividega on võimalik tõestada soolhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe olemasolu katseklaasides? Anda seletus ning kirjutada reaktsioonide võrrandid.

**Lämmastikhappe tööstuslik tootmine.** Varemalt saadi tööstuses lämmastikhapet kontsentreeritud väävelhappe toimel naatriumsalpeetrisse soojendamisel. Võttes arvesse, et naatriumsalpeetrilademeid leidub vaid piiratud ulatuses Lõuna-Ameerikas (Tšiilis), hakkasid teadlased meie sajandi algul otsima uusi menetlusi lämmastikhappe tootmiseks. Sellesuunalistel katsetel avastasid teadlased, et lämmastikhapet on võimalik valmistada sünteetiliselt õhust kui ka ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisi-



Joonis 59. Ammoniaagi katalüütiline oksüdeerimine.

sel õhuhapnikuga. Menetlus sünteetilise lämmastikhappe saamiseks ammoniaagist töötati välja Esimese maailmasõja ajal. Järgnevatel aastail täiustatuna kasutatakse seda meetodit nüüd kui kõige ökonoomsemat kõikides maades.

Sünteetilise lämmastikhappe tootmisel tarvitatakse toorainena õhu ja vee piiramatuid varusid. Õhust saadakse lämmastikku, veest aga vesinikku. Mõlemate sünteesimisel saadakse ammoniaaki, mis järgnevalt oksüdeeritakse õhus leiduva hapniku toimel lämmastikdioksüüdiks. Viimane moodustab veega ühinedes lämmastikhappe.

Lämmastikhappe saamist ammoniaagi oksüdeerimisel selgitab järgmine katse (joonis 59).

Katseklaasi *a* on puistatud salmiaagi ja kustutatud lubja segu, katseklaasi *b* aga Berthollet' soola ja mangaandioksüüdi segu.

Katseklaasi *c* põhja on paigutatud katalüsaatorina tükk vaskvõrku või peenest vasktraadist tomp, millesse on lükatud gaasi-juhtetoru. Viimase kaudu juhitakse katseklaasi *c* ammoniaagi ja hapniku segu.

Algul soojendame vaskvõrku (või -traati), seejärel Berthollet' soola ja mangaandioksüüdi segu. Alles pärast seda, kui on alanud hapniku eraldumine, soojendame kergelt katseklaasi, milles on salmiaagi ja kustutatud lubja segu.

Katseklaasi *c* voolav ammoniaak oksüdeerub hapniku toimel katalüsaatori (vase) juuresolekul kuni lämmastikoksüüdini (NO). Eksotermiliselt kulgeva reaktsiooni toimel kuumeneb vaskvõrk pidevalt ning tema soojendamist võib katkestada.

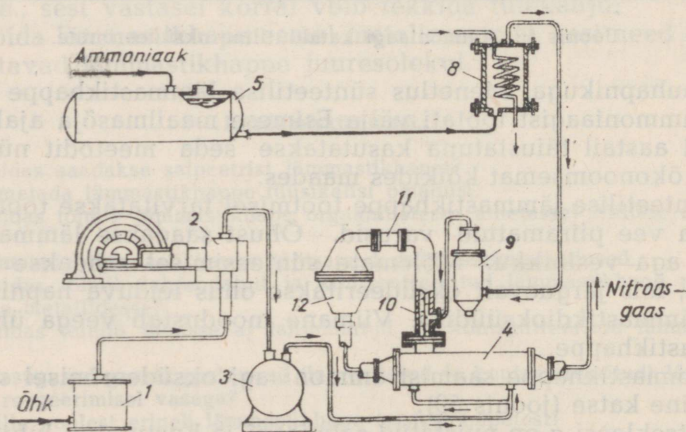
Tekkinud lämmastikoksüüd oksüdeerub järgnevalt hapniku ülehulgas kuni lämmastikdioksüüdini (NO<sub>2</sub>), mistõttu katseklaasis *c* voolav gaas värvub pruuniks. Satub nüüd niisugusesse katseklaasi ammoniaaki ülehulgas, tekib katseklaasis kohe valge suits — ammooniumnitraat (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

Kirjeldatud katse on lämmastikhappe tööstusliku saamise meetodi aluseks.

Sõltuvalt sellest, missuguse kontsentratsiooniga lämmastikhapet soovitakse saada, teostub lämmastikhappe saamine kas tavalisel või kõrgel rõhul.

Tööstuslik menetlus kontsentreeritud lämmastikhappe saamiseks ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel, mis teostub kõrgel rõhul, koosneb põhiliselt kolmest keemilisest protsessist: 1) ammoniaagi oksüdeerimine õhuhapniku toimel kuni lämmastikoksüüdini; 2) lämmastikoksüüdi oksüdeerimine õhuhapniku toimel kuni lämmastikdioksüüdini; 3) lämmastikdioksüüdi absorbeerimine veega ühes lämmastikhappe tekkimisega.

Tutvume iga nimetatud protsessiga eraldi (vt. skeemi joonisel 60).

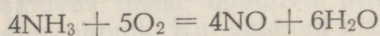


Joonis 60. Seadme skeem lämmastikhappe saamiseks kõrgel rõhul.

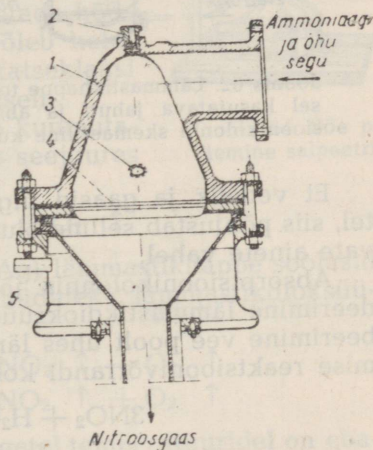
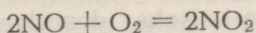
Ammoniaagi oksüdeerimine. Oksüdeerimiseks kasutatav õhk tuleb eelnevalt filtris 1 puhastada tolmu, väevli- ja fosforiühenditest, määrdeõlist ja teistest ainetest, mis, toimides katalüsaatorisse, halvendavad selle aktiivsust või rikuvad viimase üldse. Puhastatud õhk surutakse kompressoriga 2 rõhuni 8—10 at kokku ning juhitakse mahutisse 3, kust ta voolab soojusvahetajasse 4, milles õhk soojendatakse nitroosgaaside poolt temperatuurini 300—400°, seejärel juhitakse õhk juba segistisse 10. Eri mahutist 5 tuleb ammoniaak juhitakse aurustaja 8 kaudu samuti segistisse, kus ta seguneb õhuga.

Segistist 10 temperatuuriga 300—350° tulev gaaside (ammoniaaki 11% ja õhku 89%) lähtesegu läbib filtri 11 ning voolab seejärel oksüdeerimiseks kontaktaparaati 12. Kontaktaparaat koosneb kahest põhjade kaudu ühendatud koonusest (joonis 61). Aparaaadi keskmisse ossa on paigutatud platinatraadist (tegelikult plaatina ja roodiumi sulamist) võrk, mis toimib katalüsaatorina. Võrk, mille läbimõõt ulatub kuni 1 meetrini, on katalüsaatori pinna suurendamiseks punutud väga peentest traatidest (läbimõõduga ligi 0,09 mm). Niisuguse võrgu 1 cm<sup>2</sup> suurusel pinnal leidub ligi 1000 ava, millega ongi tagatud katalüsaatori suur pind.

Selleks et algaks ammoniaagi oksüdeerimisreaktsioon, tuleb katalüsaatoriks olevat võrku algul teatud aeg soojendada vesiniku- või piirituspõleti leegiga. Seejärel juhitakse katalüsaatorisse ammoniaagi ja õhu segu, mis põleb katalüsaatoril. Reaktsioonil eralduva soojuse tõttu püsib katalüsaatori temperatuur 850° piiris. Katalüsaatori pinnal oksüdeerub ammoniaak õhuhapniku mõjul järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:



Lämmastikoksüüdi oksüdeerimine lämmastikdioksüüdiks. Kontaktaparaadist väljub nn. nitroosgaas (NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), mille temperatuur on väga kõrge (600—700°). Et lämmastikoksüüd oksüdeerub lämmastikdioksüüdiks madalal temperatuuril, siis jahutatakse nitroosgaas soojusvahetajas 4 (joonis 60) ning jahutis 1 (joonis 62). Jahutamise tõttu oksüdeerub lämmastikoksüüd jahutis oleva hapniku ülehulga toimel lämmastikdioksüüdiks järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

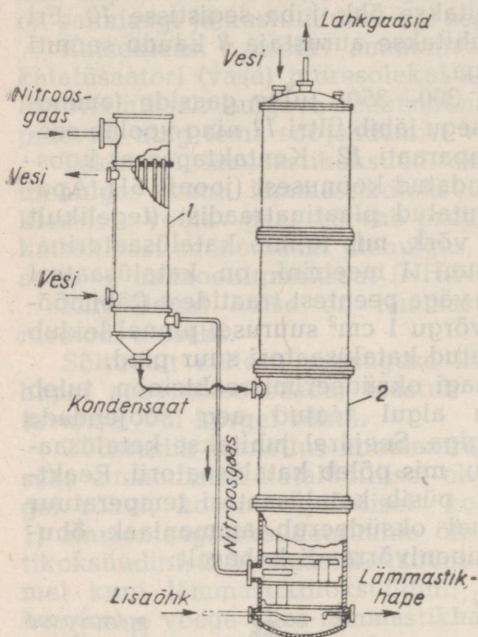


Joonis 61. Ammoniaagi oksüdeerimiseks kasutatav kontaktaparaat lõikes.

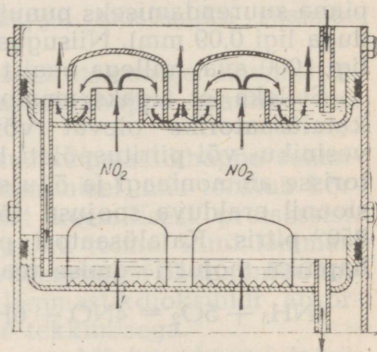
Kuna gaasisegus sisaldub alati veeauru, siis moodustab viimane lämmastikdioksüüdiga lämmastikhappe, nn. kondensaadi.

Lämmastikdioksüüdi absorbeerimine (neeldumine) vee poolt ja lämmastikhappe tekkimine. Jahutist tulev lämmastikhappe kondensaat ning jahtunud nitroosgaasid voolavad reaktsiooni kolonni 2 (joonis 62). Nitroosgaasid

juhitakse reaktsioonikolonni alt, kuna ülevalt voolab sinna vesi. Selleks et kiirendada lämmastikdioksüüdi reageerimist veega, on reaktsioonikolonni paigutatud spetsiaalsed taldrikud, milledest üks on kujutatud joonisel 63,



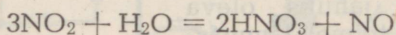
Joonis 62. Lämmastikhappe tootmisel kasutatava jahuti ja absorptsioonikolonni skemaatiline kujutis.



Joonis 63. Absorptsiooni-kolonni taldrik.

Et vedelik ja gaasid liiguvad kolonnis vastuvoolu põhimõtetel, siis põhjustab selline olukord paremat kokkupuudet reageerivate ainete vahel.

Absorptsioonikolonnis jõuab lõpule lämmastikdioksüüdi oksüdeerimine lämmastikdioksüüdiks ning viimase samaaegne absorbeerimine vee poolt ühes lämmastikhappe moodustamisega järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:



Absorptsioonikolonnist voolab lämmastikhape otse lattu.

Tavalisel rõhul teostatava protsessi puhul saadakse lahjat lämmastikhapet. Viimase kontsentreerimiseks destilleeritakse

teda vett siduvate ainete (näiteks kontsentreeritud väävelhappe) juuresolekul.

Kontsentreeritud lämmastikhapet hoitakse ja transporditakse alumiiniumist tsisternides, lahjendatud lämmastikhapet seevastu hoitakse alal klaaspudelites.

### Kordamisküsimusi.

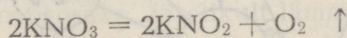
1. Kuidas saadakse laboratooriumis sünteetilist lämmastikhapet?
2. Kirjutada võrrand reaktsioonile, mis on lämmastikhappe saamise aluseks.
3. Missugustel tingimustel teostub see reaktsioon?
4. Nimetada põhilised protsessid, milledeks jaguneb sünteetilise lämmastikhappe tootmine.
5. Kirjeldada kontaktaparaadi ehitust.

**Lämmastikhappe soolad ja nende kasutamine.** Lämmastikhappe soolad nimetatakse nitraatideks; mõningaid nendest nimetatakse ka salpeetriteks. Kõik lämmastikhappe soolad on vees hästi lahustuvad.

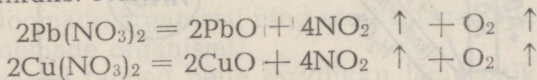
Enamik kergete metallide (leelismetallide, kaltsiumi, baariumi, kuid mitte alumiiniumi) lämmastihappe soolad laguneb kuumutamisel.

Näiteks, kui puistata katseklaasi kaaliumnitraati ( $\text{KNO}_3$ ) ja soojendada seni, kuni ta täielikult ära sulab, siis märkame, et sulanud massist eraldub mullikestena gaas. Uurides eralduvat gaasi hõõguva pürruga, leiame, et see on hapnik. Kui sulanud massi asetada hõõguv süsi (joonis 64), siis viimane põleb heledasti. Kui visata niisugusesse katseklaasi tükike väävlit, siis põleb see tormiliselt.

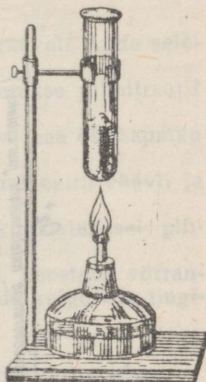
Kaaliumnitraat järelikult laguneb kuumutamisel ja eraldab hapnikku, tekitades seejuures lämmastikushappe soolad:



Enamik raskete metallide (peale Ag) lämmastikhappe soolad laguneb kuumutamisel metallide oksüüdideks, lämmastikdioksiüdiks ja hapnikuks. Näiteks:

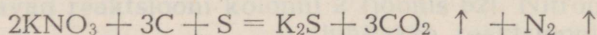


Kuna lämmastikhappe soolad kõrgetel temperatuuridel on ebapüsivad ja eraldavad hapnikku, siis on nad tugeva oksüdeeriva toimega. Seetõttu kasutatakse mõningaid lämmastikhappe sooladid lõhkeainete valmistamisel.



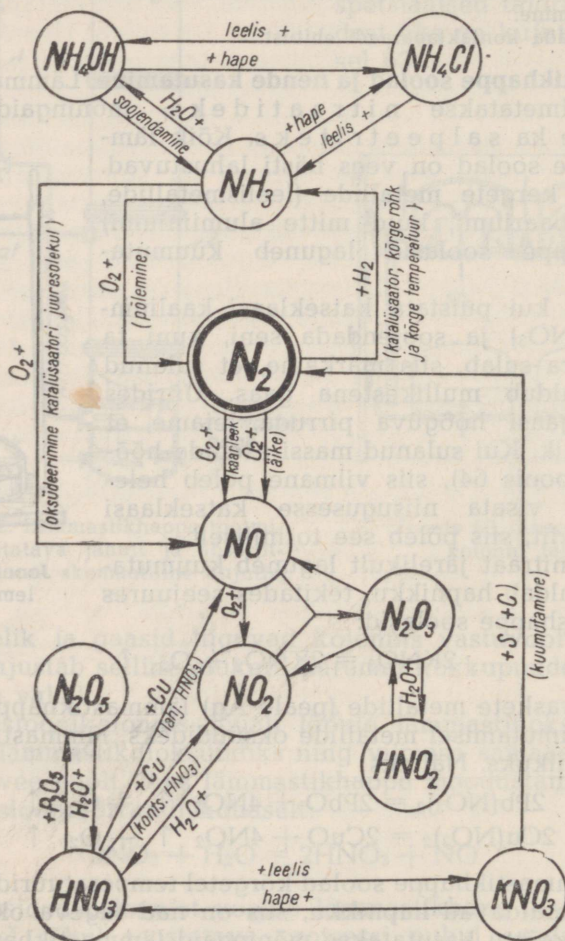
Joonis 64. Sõe põlemine salpeetris.

Üheks vanimaks lõhkeaineks on must püssirohi, mida hakati XVI sajandil laialdaselt kasutama. Must püssirohi on kaaliumsalpeetri, söe ja väävli segu. Püssirohu põlemisel toimub terve rida üheaegseid reaktsioone, kuid enamik mustast püssirohust reageerib järgmise võrrandi kohaselt:



Musta püssirohu puudusteks on tema väike lõhkevõime ja suitsu tekkimine põlemisel.

Kui segada kaaliumsalpeetri, väävli ja söe pulbreid kogustes, mis vastavad eespool toodud reaktsioonivõrrandile (segada tuleb paberilehel, mitte uhm-



Joonis 65. Lämmastiku ja tema ühendite geneetilise seose skeem.

ris), ja süüdata saadud pulbrihunnik põleva pürruga, siis plahvatab see põlema. Püssirohu põlemisest ei võta osa õhuhapnik. Selles võib veenduda, kui asetada must püssirohi süsihappegaasiga ( $\text{CO}_2$ ) täidetud purki; puudutades püssirohtu hõõguva traadiotsaga, plahvatab ta samuti põlema kui õhu käes, kuigi  $\text{CO}_2$  ei võimalda põlemist.

Peale selle kasutatakse paljusid lämmastikhappe soolaid väga laialdaselt mitmesugusteks rahvamajanduse tarveteks.

Naatriumnitraat ( $\text{NaNO}_3$ ) oli veel hiljuti tšiili salpeetrina maailmas ainukeseks seotud lämmastiku saamise allikaks. Teda kasutati lämmastikhappe ja selle soolade tootmiseks.

Kaaliumnitraat (ka kaaliumsalpeeter) ( $\text{KNO}_3$ ), sarnaneb naatriumnitraadiga ( $\text{NaNO}_3$ ). Võrreldes naatriumnitraadiga, ei ole ta hügrokoopiline, s. t. ta ei ima õhust niiskust ega paatu. Kaaliumnitraati kasutatakse väetisena, liha konservimisel ja musta püssirohu valmistamisel.

Hõbenitraati ( $\text{AgNO}_3$ ) tarvitatakse arstimina (põrgukivi), fotograafias, galvanoplastikas ja laboratoorseil töodel.

#### Kordamisküsimusi.

1. Mispärast põlevad sulanud kaaliumsalpeetris süsi ja väävel? Anda seletus ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

2. Kas hõõguv pird süttib katseklaasis, milles soojendatakse pliiinitraati? Anda seletus.

3. Millega on seletatav, et must püssirohi põleb padrunis ilma õhuhapniku juurdepääsuta?

4. Kuidas tõestada, et must püssirohi koosneb kaaliumsalpeetri, väävli ja söe segust? Anda täpne seletus.

5. Mille poolest erineb kaaliumnitraadi lagunemine kuumutamisel pliiinitraadi lagunemisest?

6. Juhindudes joonisel 65 toodud geneetilises skeemis, koostada võrrandid lämmastikuühendite tekkimise kohta ning nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ainete omadusi.

#### 5. Seotud lämmastiku tähtsusest taimede ja loomade elus.

**Lämmastiku ringkäik.** Maakeral pole elu mõeldav ilma valkudega. Lämmastik, kuuludes valkude koostisse, on loomse ja taimse organismi elava raku olulisemate osade — raku tuuma ja protoplasma — üheks koostisosaks. Järelikult lämmastikut ei saa olla elu.

Inimesed ja loomad pole suutelised vahetult lämmastikust valke valmistama ja omastavad neid kas otseselt taimedelt või kaudselt loomade lihana, sest osa valkudest siirdub taimedest rohusööjate loomade organismi ning sealt lihana jälle inimeste ja lihasööjate loomade organismi.

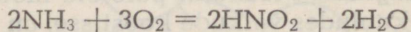
Kuidas saavad taimed neile tarvilikku lämmastikku? Enamik taimi ei saa kasutada õhus olevat lämmastikku, nad võivad elada ja kasvada ainult siis, kui nad saavad omastada lämmastikku keemiliste ühendite — salpeetrite [ $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ja  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ] kujul. Need soolad on tavaliselt mullavees lahustunud,

kust taimed neid juurte abil omastavad ja taimekehas ümber töötavad vajalikeks lämmastikuühenditeks.

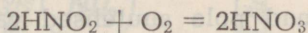
Lämmastikuühenditest vaesel mullal kasvavad taimed muutuvad kiduraks ja hukuvad kiiresti, vaatamata sellele, et neid ümbritseb lämmastikku sisaldav õhk. Vastupidi sellele on võimalik taimi kasvatada vees, mis sisaldab taimedele vajalikke soolaid, nende hulgas ka salpeetrit. Sellised mullata kasvavad taimed arenevad normaalselt, õitsevad ja kannavad vilja. Kuid salpeetrita lahuses taimed hukuvad. Seega võivad taimed omastada lämmastikku ainult ühendite — salpeetri või ammooniumisoolade kujul. Salpeeter esineb tühistes kogustes igal pool ja teda leidub igas taimestikuga kaetud mullas. Salpeetri olemasolu mullas, vaatamata tema heale lahustuvusele vees, on seletatav sellega, et teda tekib pidevalt juurde mõningate bakterite tegevuse tõttu.

Loomade ja taimede koostisse kuuluvad lämmastikku sisaldavad ained — valgud — kõdunevad pärast organismi surma kõdunemisbakterite toimel, mis muudavad valgus oleva lämmastiku ammoniaagiks ( $\text{NH}_3$ ) ja osaliselt vabaks lämmastikuks ( $\text{N}_2$ ). Samuti kõdunevad ka loomade organismide valguvabad jäätmed; nende hulgas on esikohal karbamiid [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], mis tekib loomsetes organismides leiduva valgu lagunemisel. Bakterite toimel tekib karbamiidist samuti ammoniaak, seetõttu tunneme ammoniaagi teravat lõhna igal pool, kuhu on kogunenud loomade ja inimeste väljaheiteid, näiteks tallides, lautades, käimlates jne.

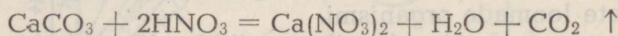
Kõiki neid protsesse, millede tagajärjel orgaanilistes ainetes leiduv lämmastik muutub lõppude lõpuks ammoniaagiks, tuntakse üldiselt ammoniseerumise nime all. Osa ammoniaagist lendub õhku, kuid suurem osa peetakse mullas kinni. Kinnipeetud ammoniaak oksüdeerub õhuhapniku arvel eriliste bakterite, nn. nitrifitseerivate bakterite toimel. Uhed nendest — nn. nitritbakterid — oksüdeerivad ammoniaagi lämmastikuhappeks:



Teised — nitraatbakterid — oksüdeerivad lämmastikuhapet lämmastikhappeks:



Tekkinud lämmastikhape reageerib mullas olevate süsihappe sooladega ja muudab neid nitraatideks; näiteks



Mullas toimuvat ammoniaagi oksüdeerimisprotsessi nimetatakse nitrifitseerimiseks. Nitrifitseerimisprotsess tugevneb eriti soojal aastaajal. Nitrifitseerivate bakterite töö tagajärjel on tekkinud kõik salpeetrilademed.

Niiviisi muutub loomade ja taimede organismides olev lämmastik anorgaanilisteks ühenditeks, mille kujul kasutavad teda taimed. Taimedes muutub ta uuesti keeruka koostisega valkudeks.

Kuid mitte kogu taimede ja loomade kehas olev lämmastik ei pöördu mulda tagasi nitraatide kujul, teatud osa temast eraldub lagunemisel õhku. Peale selle lahustab vesi osa mullas olevaist nitraatidest ja kannab nad edasi jõgedesse ja meredesse, kust neil pole tagasipöördumist mulda. Ka põlemise puhul eraldub osa taimede lämmastikust õhku. Ning lõpuks on olemas ka bakterid, mis mitteküllaldasel õhu juurdevoolul mulda ja rikkalikul toitumisel orgaaniliste ainetega võivad lagundada nitraate ning neid redutseerida vabaks lämmastikuks ( $N_2$ ). Selliste bakterite tegevust tuntakse denitriifitseerimise nime all ja nad põhjustavad taimedele kasutatavate lämmastikhappe soolade muutumist neile kasutamatuks vabaks lämmastikuks.

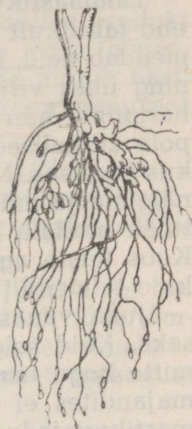
Seega pöörduv mulda tagasi mitte kogu surnud taimede koostisse kuuluv lämmastik. Osa lämmastikust eraldub vabal kujul ning osa ammoniaagina õhku ja kaotab oma tähtsuse taimedele. Kuid looduses on ka protsesse, mis asendavad lämmastiku kadu.

Mulla üheks lämmastikuga rikastajaks on äike. Atmosfäärsete elektrilaengute lahendusel tekib alati teatud kogus lämmastiku oksüüde, mis veega ühinedes annavad lämmastikhapet; viimast leidub vihmavees 2 kuni 0,2 mg liitris. Sattudes koos vihmaga mulda, reageerib lämmastikhape mullas leiduvate ainetega, moodustades nitraate. Kuid lämmastikhappe-koguse määramised äikeseaegses vihmavees näitavad, et äike üksi ei suuda taastada lämmastiku kadusid mullas.

Teiseks tähtsaks lämmastikuühendite täiendusallikaks on erilised bakterid, mis asuvad liblikõieliste taimede — ristiku, viki, herne, lupiini jt. juurtel. Nad moodustavad nimetatud taimede juurtel silmaga nähtavaid mügaraid ja neid nimetatakse seepärast mügarbakteriteks (joonis 66). Mügarbakterid avastas vene teadlane Voronin.

Mügarbakterid on võimelised vahetult õhulämmastikust moodustama keerukaid lämmastikuühendeid, mida omastavad siis liblikõielised taimed. Lämmastikuühendeid sisaldavad liblikõieliste taimede jäätmed rikastavad mulda nitraatidega. Seega saab liblikõieliste taimede kultuuridega mulda tunduvalt parandada.

Mullas asuvad veel vabalt elutsevad bakterid (lämmastikbakterid), mis on võimelised siduma õhulämmastikku. Surnud bakte-



Joonis 66. Mügarbakterid liblikõieliste taimede juurtel.

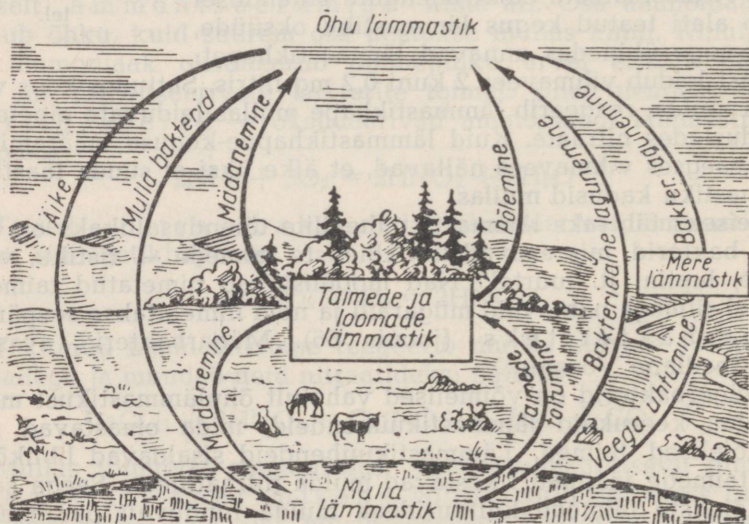
rite kehasse kogunenud lämmastik rikastab mulda kõdunemisel lämmastikuga. Õhulämmastikku siduvad mullabakterid avastas vene teadlane Vinogradski (1893).

Seetõttu jääb looduslikes tingimustes seotud lämmastikukogus mullas enam-vähem muutumatuks, vaatamata lämmastikku sisaldavate ainete lagunemisel esinevaile kadudele. Lagunevad lämmastikuühendid asendatakse uutega ja niiviisi toimub looduses pidev lämmastiku ringkäik (joonis 67).

**Lämmastikväetised.** Lämmastiku loomulikku ringkäiku segab end tahtlikult inimene. Ta künnab üles tohutuid maa-alasid, seemendab neid, koristab vilja ja veab seda tihti hoopis teise kohta ning ühes viljaga võetakse mullalt ka lämmastik. Maa ebaõige harimine häirib lämmastikubakterite tegevust, mille tõttu nad pole suutelised valmistama lämmastikuühendeid mullale vajalikus koguses. Muld muutub lämmastikuvaeseks, taimed hakkavad nälgima ja muutuvad kiduraks. Nende normaalseks arenemiseks tuleb mullale kunstlikult lisandada lämmastikku väetiste kujul. Koos teiste agrotehniliste võtetega tõstab väetis tunduvalt köikide taimekultuuride saagi suurust.

Juba vanast ajast kasutab inimene sõnnikut mulla väetamiseks. Kuid selgub, et sõnnikuga tagastatakse mullale kaugelgi mitte kogu temast väljavõetud lämmastik. Teravilja kasvatavais majandites ei ole sõnnik suuteline katma taimekultuuride lämmastikuvajadusi.

Vaatamata sellele, et meie kolhooside ja sovhooside kasutada on suur hulk majapidamises saadud väetisi (sõnnik, virts, turba-



Joonis 67. Lämmastiku ringkäik looduses.

kompost, tuhk jm.), näitavad kogemused, et parimaid saake saadakse orgaaniliste ja mineraalväetiste ühisel kasutamisel.

Tähtsamaiks mineraalväetisteks on lämmastik-, kaali- ja fosforväetised.

**Tähtsamad lämmastikväetised.** 1. Ammooniumsulfaat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  on valge või sinakashall peenekristalliline aine. Tehniline produkt (väetis) sisaldab 20% lämmastikku.

2. Ammooniumnitraat ehk ammooniumsalpeeter  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  on lämmastikurikas väetis. Tehniline produkt sisaldab 33% lämmastikku. Ammooniumnitraat on väga hügrokoopne, seetõttu paatub ta säilitamisel kergesti. Ta mõjub hästi mitmesugustele muldadele. Kuivas olekus on ammooniumnitraat plahvatusohtlik.

3. Ammooniumsulfaat-nitraat<sup>1</sup>  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3]$  on hea väetis, mis on vaba ammooniumnitraadi puudustest. Väliselt on ta valge kristalliline aine, mis sisaldab 26% lämmastikku.

4. Kaltsiumnitraat<sup>2</sup> ehk lubisalpeeter  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  on väärtuslik lämmastikväetis. Tehniline produkt sisaldab 15% lämmastikku. Teda saadakse kõrvalainena fosforväetiste valmistamisel. Lubisalpeeter on universaalne väetis, mis sobib igasugustele muldadele.

5. Naatriumnitraat<sup>3</sup> ehk naatriumsalpeeter  $(\text{NaNO}_3)$  on sünteetiline väetis. Teda saadakse lämmastikhappe neutraliseerimisel soodaga. Tehniline toode sisaldab 15–16% lämmastikku.

6. Karbamiid ehk sünteetiline kusiaine  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  on väga väärtuslik väetis, mis sisaldab kolm korda rohkem lämmastikku (46%) kui lubisalpeeter ja on seetõttu väga sobiv transportdiks. Teda kasutatakse kõikide kultuuride jaoks.

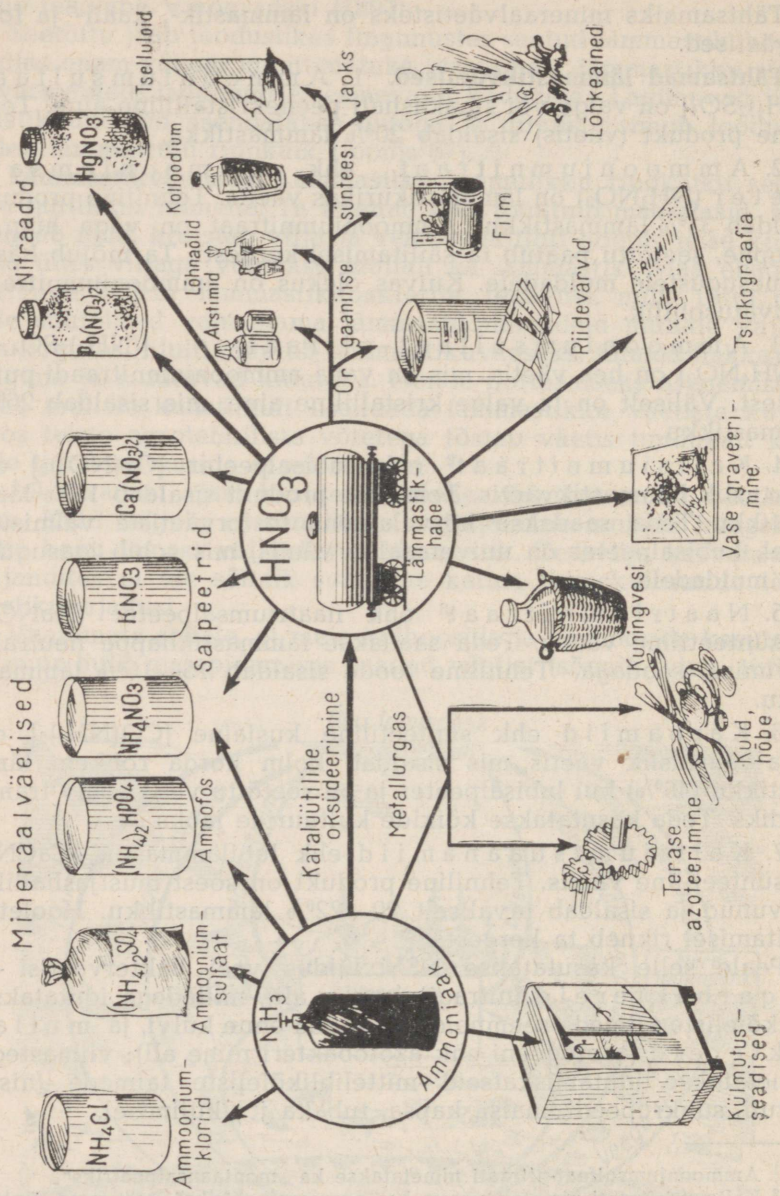
7. Kaltsiumtsüaanamiid ehk lubilämmastik  $(\text{CaCN}_2)$  on sünteetiline väetis. Tehniline produkt on söest mustjashalliks värvunud ja sisaldab tavaliselt 20–22% lämmastikku. Hooletu säilitamisel rikneb ta kergesti.

Peale selle kasutatakse NSV Liidus veel bakterväetisi — mürgabaktereid (nitragiini nime all), milledega idutatakse liblikõieliste taimede seemneid või mulda enne külvi, ja mullabaktereid (azotogeeni ehk azotobakteri nime all); viimastega toimetatakse idutamiskatseid mitteliblikõieliste taimede (nisu, kartuli, suhkrupeedi, maisi, kapsa, tubaka jt.) külimisel.

<sup>1</sup> Ammooniumsulfaat-nitraati nimetatakse ka „montaansalpeetriks“.

<sup>2</sup> Kaltsiumnitraati nimetati varem ka „norra salpeetriks“, sest tema sünteetiline tootmine õhulämmastikust sai alguse Norras.

<sup>3</sup> Looduslikku naatriumnitraati — tšiili salpeetrit — leidub Lõuna-Ameerikas. NSV Liitu käesoleval ajal tšiili salpeetrit ei impordita.



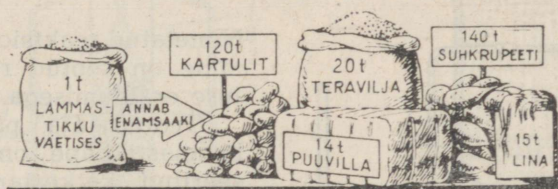
Joonis 68. Ammoniaagi ja lämmastikhappe peamised kasutamised

## 6. Lämmastikuühendite tähtsus NSV Liidu rahvamajanduses.

Viimasel ajal läks juhtiv osa maailma keemiatööstuses üle lämmastikhappetööstusele, mis võttis väävelhappelt tema esikoha. Põhjus on selge: lämmastikhape on mineraalväetiste, lõhkeainete, sünteetiliste värvide, arstimite, plastmasside ja paljude teiste ainete valmistamise lähteaineks (joonis 68).

Tsaari-Venemaal ei olnud peaaegu mingit lämmastikutööstust. NSV Liidu tänapäeva lämmastikutööstus, mis rajati esimese viisaastaku ajal, etendas tähtsat osa rahvamajanduse arengus ja riigi kaitsevõime kindlustamisel. Eriti tugevasti arenes lämmastikutööstus teise viisaastaku perioodil. Nõukogude Liidu lämmastikutööstus on nüüd maailmas esikohal.

Väga suur on põllumajanduse nõudmine mineraalväetiste järele, sest mineraalväetistest oleneb teraviljade, suhkrupeedi-, kanepi-, lina-, päevalille- ja teiste kultuuride viljakus (joonis 69).



Joonis 69. Lämmastiku mõju saagi suurusele.

### Kordamisküsimusi.

1. Missugust toimet avaldab lämmastik organismide elule? Missugustel juhtudel on see toime kasulik ja missugustel juhtudel kahjulik?
2. Nimetada mikroorganismide osavõttu lämmastiku ringkäigust looduses.
3. Nimetada protsesse, millede puhul muld a) rikastub, b) vaesub lämmastikuühendite suhtes.
4. Mida nimetatakse põllumajanduses külvikoraks? Seletada külvikorra tähtsust taimekasvatusele.
5. Mille poolest loetakse laudasõnnik väärtuslikuks väetiseks?
6. Arvutada teadaolevate mineraalväetiste lämmastikuisaldust (protsentides). Missugune nendest mineraalväetistest on kõige lämmastikurikkam?
7. Jutustada, missugustes rahvamajandusharudes kasutatakse lämmastikuühendeid.

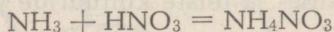
## 7. Lämmastikväetiste tootmine.

1. Ammooniumsalpeetri tootmine. Kõikidest Nõukogude Liidus kasutatavatest lämmastikväetistest omab suurimat tähtsust ammooniumsalpeeter ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), milline asjaolu on seletatav tema kõrge lämmastikuisaldusega (33%). Seetõttu kujutab ammooniumsalpeeter endast kontsentreeritud lämmastikväetist.

Suurt tähelepanu lämmastikväetiste tootmisele õhulämmastikust osutas kuulus vene keemik D. I. Mendelejev, kes pidas ammooniumsalpeetrit kõige väärtuslikumaks lämmastikväetiseks. Ammooniumsalpeetri agrokeemilisi omadusi uuris väga põhjalikult kuulus nõukogude agrokeemik-akadeemik D. N. Prjanišnikov.

Ammooniumsalpeetri tootmist aitab selgitada järgmine katse. Katse teostamiseks vajaliku seadise koostame joonisel 70 toodud eeskujul. Kolbi valame 10% list ammooniumhüdrosüüdilahust (või asetame sinna salmiaagi ja kustutatud lubja segu), U-kujulisse torusse valame aga lahjendatud lämmastikhapet (1 : 1) joonisel näidatud koguses.

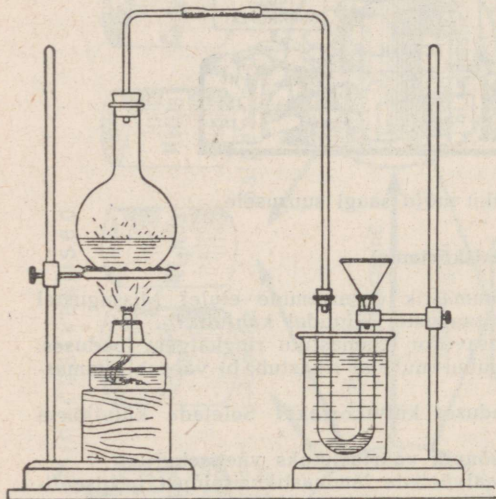
Seejärel soojendame kolbi ühes sisuga aeglaselt, et ammoniaak eralduks pikkamööda. Eraldub ammoniaak, läbides lahjendatud lämmastikhapet, ühineb viimasega ammooniumsalpeetriks järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:



Nimetatud reaktsiooni kulgemine on seotud rohke soojuse eraldumisega.

Teatud aja pärast, kui lämmastikhape on neutraliseeritud, katkestame ammoniaagi läbijuhtimist ning valame U-torus oleva vedeliku portselankaussi. Seejärel aurustame portselankausis olevat vedelikku kuni ammooniumsalpeetri kristallide tekimiseni.

Keemiatööstuses saadakse ammooniumsalpeetrit samuti lahjendatud lämmastikhappe neutraliseerimisel ammoniaagiga. Neutraliseerimisaparaat koosneb kahest teineteisesse asetatud isesuguse läbimõõduga silindrist (joonis 71). Sisemine silinder ehk nn.

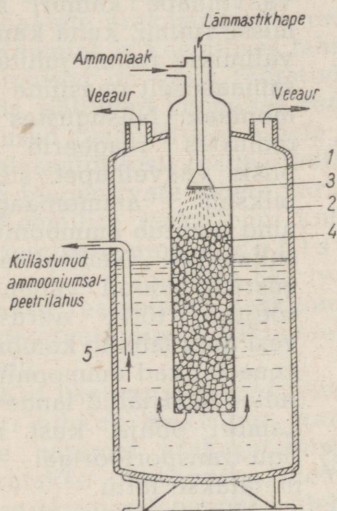


Joonis 70. Seadis ammooniumsalpeetri valmistamiseks.

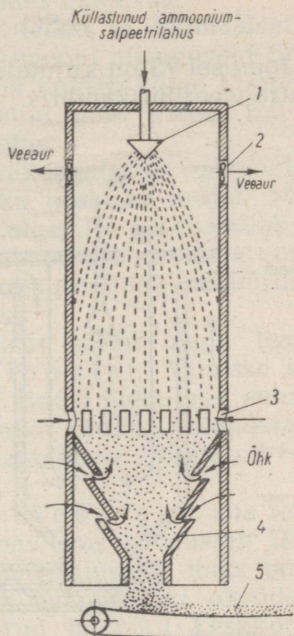
reaktsioonikamber täidetakse  $\frac{3}{4}$  kõrguseni keraamiliste rõngastega, et sellega suurendada reageerivate ainete kokkupuute pinda. Reaktsioonikambri juhitakse ülevalt gaasilist ammoniaaki, samasse pihustatakse ka lämmastikhapet. Mõlemate ainete reageerimisel tekkinud ammooniumsalpeetrilahus soojeneb keemiseni reaktsioonil vabanevast soojusest ning voolab reaktsioonikambri põhjas olevate aukude kaudu välisse silindrisse ehk nn.

aurustamiskambrisse. Vee osalisel eraldumisel aurustamiskambri tekkinud küllastunud ammooniumnitraadilahus (sisaldab kuni 98%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) juhitakse jahutamiseks ja kristalliseerimiseks nn. granuleerimistornidesse (joon. 72), kust saadakse juba granuleeritud, s. t. teraline toode.

Granuleerimisega hoitakse ära ammooniumsalpeetri paatumist laos seismisel ning tagatakse hästi külvatava väetise saamine. Granuleerimistorni tegevust selgitab joonisel 72 toodud skemaatiline kujutus. Ülalt torni pihustatud kuum ammooniumsalpeetri



Joonis 71. Ammooniumsalpeetri saamiseks kasutatav neutraliseerimisaparaat. 1 — reaktsioonikamber; 2 — aurustamiskamber; 3 — pihusti; 4 — keraamilised rõngad; 5 — hüdrauliline lukk.



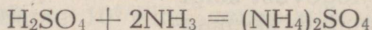
Joonis 72. Granuleerimistorn. 1 — pihusti; 2 — ventilaator; 3 — õhuavad; 4 — punker; 5 — lint-transportöör.

küllastunud lahus, puutudes kokku alt torni imetava õhuga, jahutub ning, kaotades niiskust, tahkub. Seejuures tekkivad ammooniumsalpeetri tilgakujulised terakesed kogunevad torni põhjas olevasse punkrisse, kust nad toimetatakse lint-transportööriga kuivatisse ning sealt lattu. Valmis toode pakitakse niiskuskindlatesse (bitumineeritud) kottidesse<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Granuleeritud ammooniumnitraadi hügroσκοopsuse vähendamiseks kaetakse väetisterakesi õhukese parafiinikihi. Viimane takistab niiskuse tungimist terakesesse, kuid ei takista väetise lahustumist mullaniiskuses.

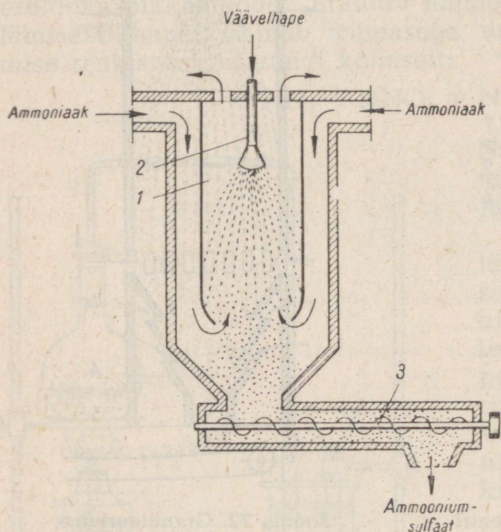
2. Ammooniumsulfaadi tootmine. Tähtsuset teine lämmastikväetis on ammooniumsulfaat. Laboratoorselt on võimalik ammooniumsulfaati valmistada samal viisil kui ammooniumsalpeetrit, kasutades ammoniaagi neutraliseerimiseks lämmastik-happe asemel lahjendatud väävelhappet.

Selle väetise lihtsaim tootmise meetod seisab väävelhappe neutraliseerimises ammoniaagiga:



Joonisel 73 on kujutatud ammooniumsulfaadi valmistamist nn. neutraliseerimiskambris. Selle meetodi kohaselt pihustatakse

väävelhape kambri sisse- misse ruumi, kuna kambri välisse ruumi juhitakse samaaegselt gaasiline ammoniaak. Niisugustes tingimustes reageerib iga piisk väävelhappet silmapilkselt ammoniaagiga ning muutub ammooniumsulfaadiks. Neutraliseerimisreaktsioonil vabaneva soojuse tõttu aurustub vesi ning lahkub kambrist, kuna kuivad ammooniumsulfaadikristallid langevad kambri põhja, kust nad tigu-transportööriga toimetatakse lattu.



Joonis 73. Ammooniumsulfaadi valmistamine nn. kuivmenetluse teel. 1 — reaktsiooni-kamber; 2 — pihusti; 3 — tigu.

Nimetatud menetlus on väga efektiivne ning võimaldab valmistada toodet, mis sisaldab vaid vähesel määral niiskust ja vaba väävelhappet.

### Kordamisküsimusi.

1. Kui palju ammoniaaki on tarvis a) ühe tonni ammooniumsalpeetri, b) ühe tonni ammooniumsulfaadi valmistamiseks?

2. Mida nimetatakse väetise granuleerimiseks? Milleks granuleeritakse ammooniumsalpeetrit?

3. Ammooniumsulfaadi hügroskoopsus on väga väike. Kuidas mõjutab väetise selline omadus tema säilitamist ja külvatavust?

### § 3. Keemilise protsessi üldteaduslikud põhimõtted.

Keemilise protsessi optimaalsed tingimused. Erinevalt sotsialistliku tööstuse teistest harudest varustab keemiatööstus ühiskonda toodetega, mis on saadud looduslike ja kunstlikult loodud ainete keemilisel muutmisel. Keemiliste toodete saamise aluseks on keemilised reaktsioonid ja järelikult ka seadused, millede põhjal need reaktsioonid kulgevad.

VIII klassi keemia kursusest on meil teada, et optimaalseteks tingimusteks nimetatakse keemilise reaktsiooni niisuguseid tingimusi, millede puhul keemiline reaktsioon kulgeb kõige kiiremini ning millede puhul nii ajaühikus toodetud aine kogus kui ka lähteainete ärakasutamine on maksimaalne.

Keemias ja keemilises tehnoloogias rakendatavad optimaalsed tingimused on välja töötatud tööstusliku praktika mõjul. Nagu teada, sõltuvad keemilise reaktsiooni kulgemise soodsaimad tingimused reageerivate ainete kontsentratsioonist, temperatuurist, katalüsaatoritest, reageerivate ainete kokkupuutepinna suurusest ning reageerivate ainete tsirkulatsioonist.

Keemilise reaktsiooni kulgemise kiirus sõltub, nagu teame, reageerivate ainete kontsentratsioonist. Viimase suurendamiseks võetakse üks reageerivaid aineid ülehulgas, suurendatakse reaktsiooni keskkonnas valitsevat rõhku, rakendatakse reageerivate ainete vastuvoolu ning kasutatakse rikastatud tooraineid.

Kui üks reageerivaid aineid esineb ülehulgas, siis teatavasti nihkub reaktsioon soovitud suunas, mis soodustab lähteaine paremat ärakasutamist. See ongi põhjuseks, miks püriiti särratakse õhuhapniku ülehulgas, miks ammoniaaki oksüdeeritakse lämmastikhappeks ülehulgas võetud hapniku keskkonnas jne.

Reageerivate gaasiliste ainete kontsentratsiooni suurendamiseks rakendatakse kõrget rõhku. Näiteks sünteesitakse ammoniaaki kõrgetel rõhkudel, mille puhul lämmastiku ja vesiniku kontsentratsioon nende segus suureneb tunduvalt ning ühes sellega ka tekkinud ammoniaagi kogus. Samuti oksüdeerub ka lämmastikoksüüd lämmastikdioksüüdiks rõhu all kümneid kordi kiiremini kui tavalisel atmosfäärilisel rõhul.

Reageerivate ainete kontsentratsiooni tõstmiseks ning lähteainete täielikumaks ärakasutamiseks rakendatakse keemiatööstuses vastuvoolu. Vastuvoolu kasutamisega tutvusime juba hapete ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) tootmisel, kus kontsentreerituma happe saamist soodustas gaasi ja vedeliku vastuvool (lahjema gaasi absorbeerimine veega) ning kontsentreerituma gaasi absorbeerimine lahjendatud happega.

Reageerivate ainete kontsentratsiooni suurendamise eesmärgil kasutatakse keemiatööstuses sagedasti rikastatud lähte-

aineid, s. t. tooraineid, milledest kahjulikud või inertsed ained (nn. aherained) on eelnevalt ühel või teisel viisil kõrvaldatud; näiteks rikastatud püriidi, s. t. aherainetest vabastatud püriidi kasutamine väävelhappetööstuses, hapniku kasutamine õhu asemel paljude keemiliste protsesside puhul jne.

Optimaalse temperatuuri mõjuga reaktsiooni kiirusele ning seega ka lähteainete paremale ärakasutamisele tutvusime samuti VIII klassi keemia kursuse kestel. Meil on teada, et mõnedel juhtumitel temperatuuri tõstmine kiirendab reaktsiooni kulgemist. See ongi põhjuseks, mispärast näiteks ammoniaagi sünteesimisel ja püriidi särdamisel kasutatakse tööstuses kõrgeid temperatuure.

Seevastu tuleb aga pöörduvate reaktsioonide puhul, eriti reaktsiooni kulgemise lõpposas, kasutada madalamaid temperatuure, et sellega vältida reaktsiooni saaduste lagunemist, s. t. reaktsiooni kulgemist vastupidises suunas. Niisugune nõue kehtib näiteks vääveldioksüüdi oksüdeerimisel vääveltrioksüüdiks.

Pöörduva reaktsiooni kulgemist on võimalik takistada ka ühe reaktsiooni saaduse kõrvaldamisega reaktsiooni keskkonnast. Näitena toome reaktsiooni, mis leiab aset väävelhappe reageerimisel naatriumkloriidiga. Kui nimetatud reaktsiooni teostada kindlises anumast, siis reageerib tekkiv kloorvesinik uuesti reaktsiooni teise saadusega — naatriumvesiniksulfaadiga, andes taas naatriumkloriidi ja väävelhappe. Teostades reaktsiooni aga soojendamisega, eraldub kloorvesinik reaktsiooni keskkonnast, mille tõttu pöörduv reaktsioon muutub praktiliselt olematuks.

Tuttav on meile ka reaktsioonikiiruse sõltuvus katalüsaatori toimest. Näitena nimetame ammoniaagi oksüdeerimist lämmastikoksiidiks lämmastikhappe tootmisel ning vääveldioksüüdi oksüdeerimist vääveltrioksüüdiks väävelhappe tootmisel.

Tuletame meelde, et reaktsioonikiirus sõltub ka reageerivate ainete kokkupuutepinnast. Teatavasti viimase suurenemisel suureneb ka lähteainete ärakasutamine ja sellega ühtlasi ka valmistatava toote kogus.

Tahkete ainete puhul on võimalik kokkupuutepinda suurendada lähteainete peenestamisega. Näiteks on võimalik tolmuks peenestatud püriiti särrata õhuvoolus kuni mitu tuhat korda kiiremini kui tavalisel tükis särdamisel.

Reageerivate vedelike ja gaasiliste ainete kokkupuutepinna suurendamiseks teostatakse nende vahelisi reaktsioone keraamiliste rõngastega täidetud seadistes (kolonnides, tornides jne.). Niisuguste seadistega ja nende töötamise põhimõtetega tutvusime soolhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe tootmisel (absorbeerimistornid).

Reageerivate ainete tsirkulatsiooni ehk ringvoolu tarvituselevõtmine kindlustab lähteainete peaaegu täielikku ärakasutamist ning seega keemilise protsessi suurimat saagikust.

Tsirkulatsiooni protsessi iseärasus seisab selles, et reaktsiooni saadus eraldatakse reageerimata lähteainetest, mis seejärel suunatakse tagasi reaktsiooniseadmesse. Nagu teada, kasutatakse lähteainete tsirkulatsiooni näiteks ammoniaagi tootmisel lämmastiku ja vesiniku segust.

#### § 4. Keemiatööstuse organiseerimise põhimõtted.

Toodangu ja tööviljakuse suurendamise ning toote omahinna alandamise eesmärgil rakendatakse keemia-alases tootmisprotsessis järgmisi tootmise organiseerimise võtteid.

1. Tootmisprotsessi jaotamine osaprotsessideks ehk faasideks. Mistahes aine tootmisprotsess jaguneb üksikuteks faasideks. Nii jaguneb näiteks väävelhappe tootmine kontaktmenetluse abil järgmisteks faasideks: püriidi (tooraine) ettevalmistamine särdamiseks, püriidi transport särdamisahju juurde, püriidi särdamine, särdamisgaaside puhastamine tolmust ning teistest kahjulikest lisanditest, vääveldioksüüdi oksüdeerimine kontaktaparaadis vääveltrioksüüdiks, vääveltrioksüüdi sisaldava gaasi jahutamine, vääveltrioksüüdi absorbeerimine, väävelhappe transport lattu jne.

Kõiki neid tootmisprotsessi üksikuid faase teostatakse keerukate mehhanismide ja aparaatide abil, milledest igaüks teostab vaid teatava kindla osa tehnoloogilisest protsessist. Tootmisprotsessi faaside ratsionaalne ühendamine tehnoloogilises järjestuses ning üksikute faaside otstarbekohane paigutus tsehhide vahel ja igas üksikus tsehhis ongi moodsa keemiatööstuse õige tootmisprotsessi aluseks.

2. Tootmise mehhaniseerimine ja vooltootmine. Tootmisprotsessi kõrgetasemeline mehhaniseerimine ning transporttööde vähendamine töödeldava materjali edasiandmisel ühelt faasilt teisele kindlustavad kõrge tööviljakuse, mille tagajärjel alaneb ka toote omahind.

Töödeldava materjali liikumine tootmisprotsessi ühelt faasilt teisele võib teostuda kas partiide viisi või pidevalt. Vastavalt sellele eristatakse perioodilise või pideva toimega seadmeid. Kaasaegses keemiatööstuses rakendatakse laialdaselt pideva toimega seadmeid. Viimased võimaldavad omakorda pidevvooltootmise rakendamist. Niisuguse tootmisviisi puhul läbib töödeldav materjal tootmisprotsessi kõiki faase pidevas liikumises, ilma et esineks mingeid seisakuid või katkestusi materjali seadisesse sisse- ja väljalaadimisel, seadise ettevalmistamisel tööks jne. Pidevvooltootmine võimaldab kogu tootmisprotsessi kestel alal hoida reaktsiooni kulgemiseks kõige soodsamad tingimused ning annab ühtlasi võimaluse suurendada toodangu väljalaset olemasoleva seadmestiku abil.

3. Tootmise elektrifitseerimine. Keemiatööstuses kasutatavate transpordiseadmete, purustite, pumpade, ventilaatorite, segistite ja teiste seadiste käitamiseks vajatakse suurtes kogustes elektrienergiat. Peale selle vajatakse rohkesti elektrienergiat reageerivate ainete soojendamiseks, keemiatoodete valmistamiseks elektrolüüsi abil jne.

Uute hüdroelektrijaamade ehitamine Volgal, Dnepril, Angaraal ja mujal võimaldab lähematel aastatel ulatuslikult juurutada keemiatööstuses uusi efektiivseid tootmisprotsesse ning tunduvalt laiendada paljude keemiatoodete valmistamist.

4. Tootmise automatiseerimine. Selleks et tootmisprotsess kulgeks optimaalsetel tingimustel, tuleb hoolikalt jälgida protsessi käiku. Selle teostamiseks kasutatakse keemiatööstuses igasuguseid mõõteriistu, mis võimaldavad jälgida seadistes valitsevat temperatuuri, rõhku, ainete koguseid, vedelike taset, ainete liikumise kiirust jne. Protsessi jälgimise hõlbustamiseks on need mõõteriistad (termomeetrid, manomeetrid, analüüsimisaparaadid jne.) koondatud ühisele juhtimispuldile, võimaldades seega tootmisprotsessi kaugjuhtimist. Enamasti varustatakse need mõõteriistad automaatse registreerimisega. Nii-sugused mõõteriistad võimaldavad tootmisprotsessi automaatset jälgimist ning saada pidevalt andmeid kõikidest protsessi kestel toimuvatest muudatustest.

Peale selle kasutab moodne keemiatööstus seadiseid, mis automaatselt reguleerivad ja juhivad kogu tootmisprotsessi. Automatiseeritud tootmise puhul piirdub töötaja osa ainult seadise käiklaskmisega, seadiste töötamise jälgimisega ning nende töös esinevate rikete kõrvaldamisega. On selge, et niisugune tootmisprotsessi automatiseerimine keemiatööstuses tõstab tunduvalt tööviljakust, kergendab töötingimusi ning võimaldab alandada toote omahinda.

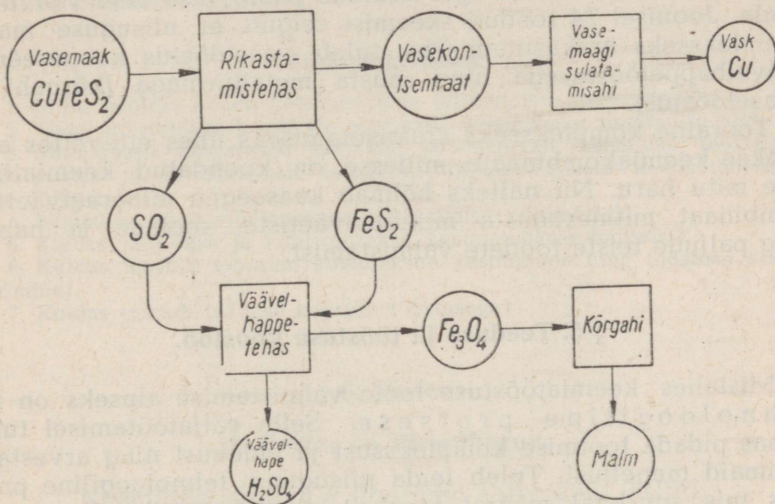
Käesoleval seitseaastakul on pööratud erilist tähelepanu tootmisprotsesside automatiseerimisele ning täielikult automatiseeritud ettevõtete loomisele. Esmajärjekorras automatiseeritakse väävelhappe ja lämmastikhappe ning kaltsineeritud sooda tootmise tehased.

5. Keemilise reaktsiooni puhul vabaneva energia kasutamine tootmises. Nagu teada, vabaneb paljude eksotermiliste reaktsioonide puhul suurtes kogustes soojusenergiat. Vabanevat soojust kasutatakse keemiatööstuses reageerivate ainete ettesoojendamiseks ning tootmiseks, kütmiseks vajaliku auru saamiseks jne. Oeldust selgub, et reaktsioonil vabaneva soojuse ratsionaalne ära kasutamine alandab tunduvalt toote omahinda.

Eksotermilisel reaktsioonil vabaneva soojuse ära kasutamise-ga tootmisprotsessis tutvusime juba vääveldioksüüdi oksüdeerimisel vääveltrioksüüdiks (väävelhappe tööstuses), ammoniaagi

sünteesimisel ning ammoniaagi oksüdeerimisel lämmastikoksüüdiks (lämmastikhappe tööstuses).

6. Töökaitsese. Töökaitsese hõlmab nii ohutustehnikat kui ka tööstuslikku tervishoidu. Nõukogudemaal on töökaitsese riigi korraldada ning igal aastal kulutatakse suuri summasid töötajate tervise kaitses ja ohutute töötingimuste loomiseks. Ohutus on keemiatööstuses, kus enamikul juhtumitel on tegemist mürgiste ainetega, töö organiseerimise üks põhiouetest. Nõukogude riik,



Joonis 74. Vasemaagi kompleksne ära kasutamine ning tööstuse koopereerimine.

kaitses tööstuses kõige kallimat — töötaja tervist ja elu, võtab keemiatööstuses tarvitusele kõik abinõud, et muuta töötaja töö ohutuks.

Ohutu töö tagamiseks varustatakse seadised kaitsevahenditega ning parandatakse töötingimusi. Selleks tarvitusele võetud abinõudest võiks nimetada järgmisi: ventilatsioon kahjulike ja mürgiste gaaside ning tolmu eemaldamiseks, töötajate kaitsmine ülemäärase soojuse mõju ning elektrilöövide eest, töötajatele tasuta piima andmine, tööpäeva lühendamine tervisele kahjulikult mõjuvatel töödel jne. Õnnetusjuhtumeid aitab vähendada ka töötajate tutvustamine ohutustehnika juhustega ning nende täitmise range kontroll tehase administratsiooni poolt.

7. Tooraine kompleksne ära kasutamine ja tööstusharude omavaheline sidumine. Keemiatööstuses kasutatavad toorained sisaldavad peale põhikoostis-

osa veel suuremal või vähemal määral igasuguseid lisandeid. Põhikoostisosa suhtes vaeseid tooraineid rikastatakse tavaliselt enne nende kasutamist tootmisprotsessis. Eraldatud lisandid osutuvad sageli väärtuslikuks lähteaineks mitmesuguste teiste ainete tootmisel.

Toorainet, mis sisaldab mitu kasulikku keemilist elementi, kasutatakse moodsas tööstuses komplekselt. Komplekselt, s. t. täielikult kasutatava tooraine näiteks on vasemaak, mida tuntakse kalkopüriidi nime all. Viimase valemist —  $\text{CuFeS}_2$  — nähtub, et selles vasemaagis sisaldub peale vase veel väävlit ja rauda. Joonisel 74 toodud skeemist selgub, et niisuguse maagi kompleksseks ärakasutamiseks tuleb vasetööstus kooperaerida väävelhappetööstusega ning musta metallurgiaga (kõrgahi ja terasetööstus).

Tooraine kompleksseks ärakasutamiseks ühes ettevõttes asutatakse keemiakombinaate, millesse on koondatud keemiatööstuse mitu haru. Nii näiteks hõlmab kaasaegne mineraalväetiste kombinat mitmesuguste mineraalväetiste, soolade ja hapete ning paljude teiste toodete valmistamist.

## § 5. Teaduse ja tööstuse koostöö.

Mistahes keemiatööstuse toote valmistamise aluseks on nn. tehnoloogiline protsess. Selle väljatöötamisel tuleb silmas pidada tootmise kompleksust ja pidevust ning arvestada uusimaid menetlusi. Tuleb leida niisugune tehnoloogiline protsess, mis suurimal määral tagab toote kõrget kvaliteeti, tööviljakuse suurenemist ning omahinna alandamist, s. t. tootmise tulukuse kasvu.

Tehnoloogilise protsessi väljatöötamisest võtavad osa nii teadusliku uurimise asutuste töötajad kui ka tehase insener-tehniline personal ja eesrindlikud töölised.

Enne kui rajatakse uut keemiatehast või asutakse keemiatehases valmistama uut toodet, uuritakse laboratoorsetes tingimustes uue toote füüsikalise-keemilisi omadusi ja tema valmistamiseks rakendatavaid keemilisi reaktsioone. Saadud tulemuste põhjal koostatakse ajutise tehnoloogilise protsessi kirjeldus.

Seejärel, lähtudes laboratoorsetest tulemustest, projekteeritakse koostöös vastava tootmisala inseneridega pooltööstuslik seade uue toote valmistamiseks. Selle pooltööstusliku seadme varal uuritakse igakülgelt aparatuuride töötamise režiimi, leitakse kõige otstarbekohasem tootmisprotsessi skeem ja aparatuuride konstruktsioon.

Alles siis, tuginedes laboratoorsetele ning pooltööstuslikul proovitootmisel saadud andmeile, projekteeritakse ja ehitatakse keemiatehas või asutakse uue toote valmistamisele.

Teaduslike asutuste koostöö tööstusega ei lõpe aga uue tehase käikulaskmisega või uue toote valmistamisega. Teadlased koos tehase insener-tehnilise personaliga ja eesrindlike töölistega otsivad pidevalt uusi võtteid valmistatava toote tootmisprotsessi üksikute faaside täiustamiseks ja muutmiseks, et sellega saavutada tööviljakuse suurenemist ning toote omahinna alandamist.

Käsitlust nähtub, et nõukogude teadlaste loominguline koostöö tehase insener-tehnilise personaliga ning tootmisnovaatoritega on määratu suureks jõuks, mis aitab kaasa sotsialistliku tööstuse pidevale arengule.

### Kordamisküsimusi.

1. Mille poolest erineb keemiatööstus teistest tööstusharudest?
2. Mida mõistetakse keemilise protsessi optimaalsete tingimuste all?
3. Missugused tingimused mõjuvad soodustavalt keemilise reaktsiooni kiirenemisele ja toormaterjali täielikule ärakasutamisele keemiatööstuses? Tuua näiteid.
4. Nimetada keemiatööstuse organiseerimise põhimõtteid.
5. Kuidas juhitakse ja kontrollitakse keemiatehases tootmist?
6. Kuidas teostub tooraine kompleksne kasutamine ning tööstuse kooperaerimine?
7. Kuidas toimub teaduse koostöö tööstusega?

## § 6. Fosfor.

### 1. Fosfor — Phosphorus.

Keemiline sümbol P (loe: pe); aatomkaal 30,975;  
järjekorranumber 15.

Fosfor avastati saksa alkeemiku H. Brandi poolt 1669. a.

**Fosfor looduses.** Fosfor on looduses väga levinud keemiline element ja moodustab umbes 0,12% maakoore kaalust. Looduses ei leidub vaba fosforit. See on seletatav tema suure keemilise aktiivsusega. Seetõttu leidub fosforit looduses ainult keemiliste ühenditena, peamiselt fosforhappe soolade kujul.

Fosforiühenditest kõige tähtsam on kaltsiumfosfaat  $[Ca_3(PO_4)_2]$ , mis mineraali fosforiidina moodustab suuri lademeid. Sageli kohatakse ka mineraali apatiiti, mis sisaldab peale  $Ca_3(PO_4)_2$  veel  $CaCl_2$  või  $CaF_2$ .

Fosforiidide varude poolest on NSV Liit rikkaimaks maaks maailmas. Ajavahemikul 1920 kuni 1928 avastasid nõukogude geoloogid akadeemik Fersmani juhtimisel Koola poolsaarel suuri apatiidilademeid. Need apatiidilademed on kõige suuremad ja omadustelt parimad maailmas.

Fosforiidilademed asetsevad hajusalt üle kogu Nõukogude Liidu. Kõige rikkamad fosforiidi leiukohad on Lõuna-Kasahstanis.

Peale selle leidub neid veel Moskva lähedal, Eesti NSV-s ja mujal.

Peale mineraalide leidub fosforit veel loomsete ja taimsete valkude koostises (seemneis, piimas, lihastes, veres, aju- ja närvikiududes). Fosforit leidub ka selgrooliste loomade kontides kaltsiumfosfaadi [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] kujul.

#### AKADEEMIK FERSMAN.

Aleksandr Jevgenjevitš Fersman sündis aastal 1883 Peterburis. Noort Fersmani huvitasid eriti mineraloogia ja geoloogia.

Lõpetanud aastal 1901 gümnaasiumi, astus Fersman Odessa ülikooli. Otsustava tähtsusega Fersmani edasisele tegevusele on tema siirdumine Moskva ülikooli, kus mineraloogia professoriks oli sel ajal väljapaistev teadlane — akadeemik Vernadski, kes etendas tähtsat osa mineraloogia alal.

Juba üliõpilasena avaldas Fersman trükis rea töid.



A. J. Fersman (1883—1945).

Pärast ülikooli lõpetamist oli Fersmani peamiseks uurimisalaks geokeemia, teadus, mis tegeleb maapõue keemiliste elementide uurimisega. Ta oli selle uue teadusharu rajajaks.

Isevalitsuse süngeil aastail puudusid noorel teadlasel nii ainelised vahendid kui ka võimalused veel uurimata Venemaa alade tundmaõppimiseks. Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni suutsid end täielikult avaldada Fersmani hiilgavad teaduslikud ja organisatoorsed võimed. Samuti teostusid tema unistused Venemaa mineraalsete rikkuste igakülgsest uurimisest ja nende laialdasest praktilisest kasutamisest.

V. I. Lenini direktiividel hakkas Teaduste Akadeemia aastal 1918 süsteemiliselt uurima meie maa looduslikke varusid. Aastal 1919 valiti 36-aastane Fersman akadeemikuks.

Teostati rida suuri ekspeditsioone Fersmani vahetel juhtimisel. Ta jõudis viibida nii Koola poolsaare tundras, Kesk-Aasia kõrbetes, Taga-Baikali taigades kui ka Uraalis.

Nende ekspeditsioonide praktilised ja teaduslikud tulemused olid äärmiselt suured. Erilise tähtsusega oli Koola poolsaare uurimine (1920—1930), mida alustati Fersmani initsiatiivil ja juhtimisel ning S. M. Kirovi toetusel. Põhjas avastati rikkaimad apatiidi-, niklimaagi-, nefeliini- ja teiste kasutatavate maa-põuevarade lademed, millele baasil algas keemia suurkätistite ehitamine.

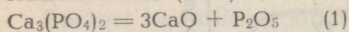
Aastal 1925 käis Fersman Kesk-Aasia väävlileiukohtades, kuhu seejärel rajati NSV Liidu esimene väävli tehase.

Fersman oli meie kodumaa mineraalsete varade väsimatu otsija ning uurija, väljapaistev teadlane, organisator ja ühiskonnategelane ning suurepärase geoloogia-alaste populaarteaduslike raamatute autor. Ta jättis teadusele rikka pärandi. Tema poolt koostatud teaduslike ja populaarteaduslike tööde arv ületab 1000.

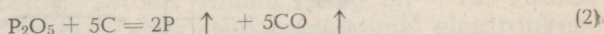
Väsimatu ja pingeline töö laostas tema tervise. Aastal 1943 haigestus Fersman tõsiselt, kuid ei suutnud end lahti kiskuda teaduslikust tööst. Ta suri aastal 1945.

**Fosfori saamine.** Tänapäeval saadakse fosforit fosforiidist või apatiidist. Selleks segatakse fosforiiti  $[Ca_3(PO_4)_2]$  liivaga ( $SiO_2$ ) ja koksiga (C). Saadud segu kuumutatakse erilistes elektri ahjudes (joonis 75). Elektri kaarleegi kõrges temperatuuris sulab võetud segu; seejuures toimub rida reaktsioone, mille tagajärjel eralduvad vaba fosfori aaurud.

Ahjus toimuvate protsesside olemuse selgitamiseks võib neid keemilisi reaktsioone kujutada järgmiselt. Esmalt laguneb kaltsiumfosfaat fosforhappe anhüdriidiks ( $P_2O_5$ ) ja kaltsiumoksüüdiks (CaO):

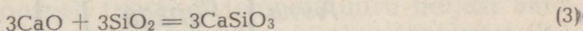


Tekkinud fosforhappe anhüdriid ( $P_2O_5$ ) reageerib seejärel süsinikuga:

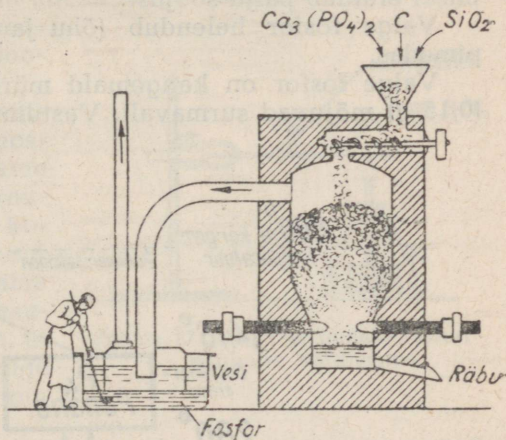
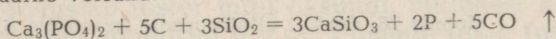


Redutseerimisreaktsiooni tulemusena saadud fosfor ja süsinikoksüüd juhitakse künataolisse vastuvõtjasse, kus fosforiaaurud muutuvad tahkeks valgeks fosforiks.

Kaltsiumfosfaadi  $[Ca_3(PO_4)_2]$  lagunemisel saadud kaltsiumoksüüd (CaO) aga annab liivaga ( $SiO_2$ ) ühinedes kergesti sulava räbu — kaltsiumsilikaadi ( $CaSiO_3$ ), mida ahju alumise ava kaudu välja lastakse:



Eespool toodud kolme reaktsioonivõrrandi 1, 2 ja 3 liitmisel saadakse järgmine summaarne võrrand:



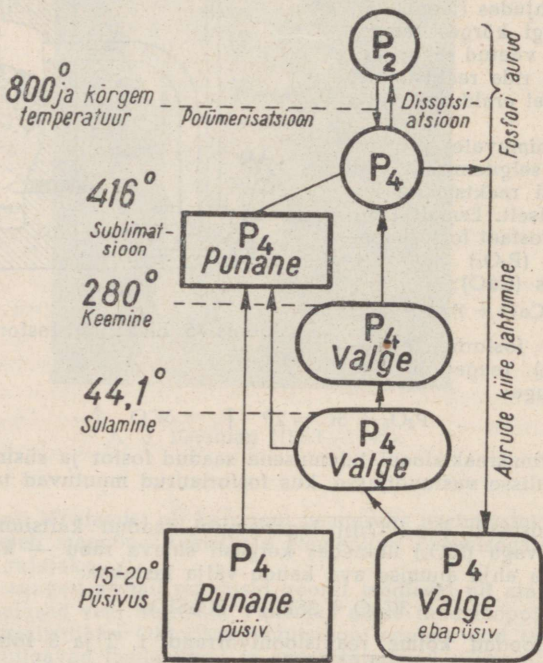
Joonis 75. Elektriahi fosfori saamiseks.

**Fosfori allotroopsed teisendid ja nende omadused.** Tuntakse fosfori mitut allotroopset teisendit. Tähtsamad neist on valge (ka kollane) ja punane fosfor.

Valge fosfor tekib fosforiaurude kiirel jahtumisel. See on tahke kristalliline aine, erikaaluga 1,83. Täiesti puhtal kujul on ta peaaegu värvuseeta ja läbipaistev, kuid tavaliselt on ta kollaka värvusega ja sarnaneb välimuselt vahaga. Külmalt on valge fosfor rabe, kuid temperatuuril üle  $15^{\circ}$  muutub ta pehmemaks ja on noaga kergesti lõigatav. Valge fosfor sulab temperatuuril  $44^{\circ}$  ja keeb temperatuuril  $280^{\circ}$ . Ta on vees peaaegu lahustumatu, osaliselt lahustub alkoholis ning hästi väävelsüsinikus ( $CS_2$ ), bensiinis ja teistes orgaanilistes lahustites. Kuna valge fosfori süttimistemperatuur on  $40^{\circ}$  lähedal, võib ta süttida juba nõrgast hõõrumisest (näiteks noaga lõikamisel) ning ka iseenesest õhu käes seistes. Nimetatud põhjusel on valge fosfor väga tuleohtlik ning teda tuleb hoida vee all ja võimalikult pimedas. Fosfori põlemisel eraldub palju soojust.

Valge fosfor helendub (õhu ja üldse hapniku juuresolekul) pimedas.

Valge fosfor on kangemaid mürke, juba väikesed kogused (0,15 g) mõjuvad surmavalt. Vastumürgiks on lahjendatud vask-



Joonis 76. Fosfori allotroopsete teisendite oleku ja nende omaduste sõltuvus temperatuurist.

sulfaadilahus. Põlev fosfor tekitab raskesti paranevaid haavu, mis võivad põhjustada vere üldise mürgistuse. Seepärast äärmist ettevaatust valge fosfori käsitlemisel! Valget fosforit tuleb võtta ainult tangide või pintsetiga ning mingil juhul mitte sõrmedega.

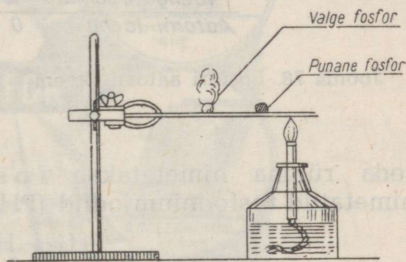
Märkus. Fosfori tekitatud põletushaavu tuleb esmalt kaaliumperman-ganaadi ( $\text{KMnO}_4$ ) lahusega ning alles seejärel veega hästi loputada.

Pikemaajalisel soojendamisel temperatuuril  $280\text{--}340^\circ$  kinnises nõus, ilma õhu juurdepääsuta, samuti ka valguse kestval toimel muutub valge fosfor punaseks fosforiks, mis on selle keemilise elemendi teiseks erikujuks.

Punane fosfor erineb tunduvalt valgest fosforist. Ta oksüdeerub aeglaselt õhu käes, ei sütti iseenesest, ei helendu pimeduses, ei ole mürgine, ei lahustu väävelsüsinikus ja süttib soojendamisel alles temperatuuril  $240^\circ$ ; järelikult ei ole punane fosfor tuleohtlik, seetõttu hoitakse teda kuivas olekus. Tema erikaal on 2,3. Kõrgemal temperatuuril ( $416^\circ$ ) muutub punane fosfor auruks, mille jahtumisel tekib uuesti valge fosfor.

Punase ja valge fosfori omaduste muutumist selgitab joonisel 76 toodud skeem.

Valge ja punase fosfori süttimiskiiruse võrdlemiseks teostame järgmise katse. Asetame metallplaadikesele teatud kaugusel teineteisest väikese koguse valget ja punast fosforit. Seejärel hakkame soojendama punasele fosforile lähemal asuvat plaadikese serva. Selgub, et leegist kaugemal asetsev valge fosfor süttib varem kui punane (joonis 77).

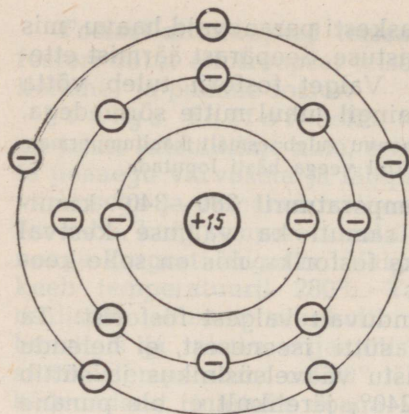


Joonis 77. Valge ja punase fosfori süttivuse võrdlemine.

**Fosfori keemilised omadused.** Fosfor on tüüpiline mittemetall. Ta asetseb Mendelejevi keemiliste elementide tabeli III perioodis ja V rühmas. Fosfori aatomkaal on 30,975 h.-ü. ja järjekorranumber 15, seega fosfori aatomi tuuma laeng on  $+15$ . Tuuma ümber ringlevad 15 elektroni, mis asetsevad kolmel elektronkestal, kusjuures esimesel kestal on 2 elektroni, teisel 8 elektroni ja kolmandal 5 elektroni. Et fosfori aatomi välisel elektronkestal on viis elektroni, siis on fosfori kõrgeimaks valentsiks hapniku suhtes viis, kuna tema valents vesiniku suhtes on kolm (joonis 78).

Fosfori molekul koosneb tavalisel temperatuuril neljast aatomist ( $\text{P}_4$ ), väga kõrgetel temperatuuridel aga kahest aatomist ( $\text{P}_2$ ).

Fosfor ühineb energiliselt paljude keemiliste elementidega. Hapnikuga moodustab fosfor mitu oksüüdi, milledest kõige tähtsam on fosforhape anhüdriid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Viimane tekib fosfori põle-



Fosfori aatom

Tuuma laeng	+15
Kõikide elektronide laengute summa	-15
Aatomi laeng	0

Joonis 78. Fosfori aatomi skeem.

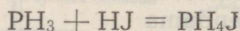
misel õhus või hapnikus. Fosfor on selles oksüüdis positiivselt viievalentne.

Fosfori aeglasel oksüdeerumisel tekib peale fosforhappe anhüdrüidi veel teatud kogus fosforishappe anhüdrüidi ( $P_2O_3$ ), milles fosfor on positiivselt kolmevalentne.

Fosfor ei ühine otseselt vesinikuga, mistõttu tema ühendeid vesinikuga saadakse kaudsel teel. Tuntakse fosfori mitut ühendit vesinikuga. Nendest tähtsaim on fosfiin ehk fosforvesinik ( $PH_3$ ). Fosfiin on ebameeldiva (küüslaugutaolise) lõhnaga ning värvuseta ja väga mürgine gaas.

Nagu ammoniaak, nii ühineb ka fosfiin ( $PH_3$ ) halogeenvesinikhapetega, moodustades soolaid, milles metalli osa etendab aatomiterühm  $PH_4^+$ ;

seada rühma nimetatakse fosfooniumiks. Näitena olgu nimetatud fosfooniumjodiid ( $PH_4J$ ):



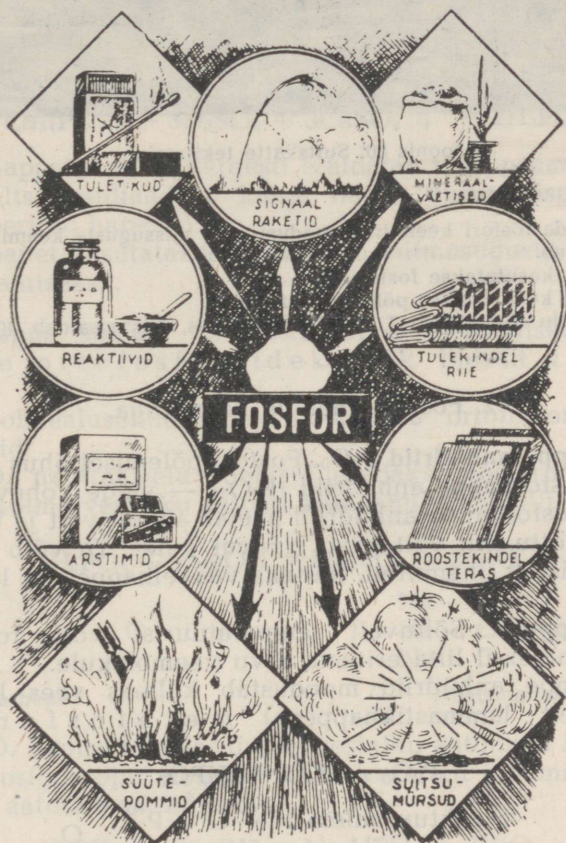
Fosfooniumisoolad sarnanevad koostiselt ammooniumisooladega.

Peale selle ühineb fosfor vahetult ka metallidega. Fosfori ühendeid metallidega nimetatakse fosfiidideks; näiteks kaltsiumfosfiid ( $Ca_3P_2$ ), magneesiumfosfiid ( $Mg_3P_2$ ) jt.

**Fosfori kasutamine.** Fosforit kasutatakse puhtal kujul peamiselt tuletikutööstuses. Tuletikud leiutati XIX sajandi algul. Algukses kasutati tuletikkude valmistamisel valget fosforit (nn. fosforituletikud). Niisuguste tuletikkude mürgisuse ja tuleohtlikkuse tõttu keelati nende valmistamine. Alles pärast punase fosfori avastamist leiutati praegu tarvitatavad ohutud ehk nn. rootsi tuletikud (1870). Tänapäeval valmistatakse tuletikupea peamiselt Berthollet' soola ( $KClO_3$ ), diantimontrisulfiidi ( $Sb_2S_3$ ) ja teiste ainete segust, millele lisatakse veel klaasipulbrit ja liimi. Tiku karbi süütepind kaetakse tavaliselt punase fosfori, peenestatud klaasi ja liimi seguga. Tikupea hõõrumisel vastu karbi süütepinna tekib soojus. Hõõrdumissoojuse toimel muutub punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib õhus ja süütab tikupea koostise. Seejärel süttib juba tuletikk ise.

Peale tuletikutööstuse kasutatakse fosforit veel arstimite, kemikaalide ja paljude teiste ainete valmistamiseks (joonis 79).

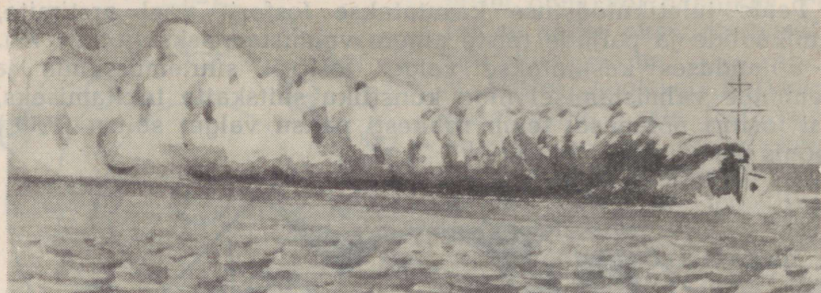
Sõjanduses kasutatakse valget fosforit süütemürskude ja -pommide valmistamisel ning kunstliku suitskatte tekitamiseks, sest fosfori põlemisel tekib rohkesti paksu valget suitsu ( $P_2O_5$ ) (joonis 80).



Joonis 79. Fosfori kasutamise skeem.

#### Kordamisküsimusi.

1. Kus ja millisel kujul leidub fosforit looduses?
2. Nimetada fosfori tähtsamad looduslikud ühendid.
3. Kuidas tõestada, et valge ja punane fosfor on selle keemilise elemendi allotroopsed teisendid?
4. Nimetada fosfori allotroopsed teisendid ja nende erinevusi.
5. Joonistada fosfori aatomi ehituse skeem ja seletada selle keemilise elemendi valentsi muutuvuse põhjus.



Joonis 80. Suitskatte tekitamine.

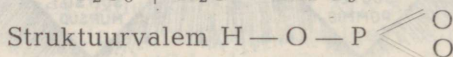
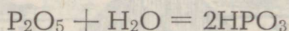
6. Nimetada fosfori keemilisi omadusi ning missuguste keemiliste elementidega ta ühineb.
7. Milleks kasutatakse fosforit?
8. Millega kustutatakse põlevat fosforit?
9. Kui palju fosforit on 1 tonnis fosforiidis, mis sisaldab 40% lisandeid (aherainet)?

## 2. Fosfori ühendid hapnikuga.

**Fosforhappe anhüdriid  $P_2O_5$ .** Fosfori põlemisel õhus või hapnikus tekib fosforhappe anhüdriid ( $P_2O_5$ ) — valge kohev lumetaoline mass. Fosforhappe anhüdriid neelab ahnelt vett ja teda kasutatakse seetõttu kui vett hästi siduvat ainet. Ta võib vett isegi ära võtta teistelt ühenditelt, näiteks väävelhappelt ja lämmastikhappelt.

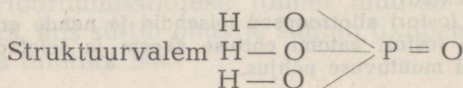
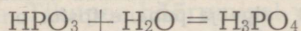
**Fosforhapped.** Sõltuvalt temperatuurist võib fosforhappe anhüdridi molekul liita erineva arvu veemolekule.

Fosforhappe anhüdriid moodustab külmas vees lahustudes (analoogiliselt lämmastikhappega) metafosforhappe ( $PHO_3$ )



Metafosforhappe on ühealuseline hape. Ta on tahke läbipaistev aine, mis vees kergesti lahustub. Metafosforhappe on väga mürgine.

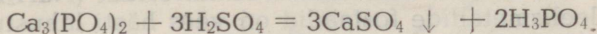
Metafosforhappe vesilahuse keetmisel või kauaaegsel seismisel liidab ta endaga veel ühe veemolekuli ja muutub kolmealuseliseks ortofosforhappeks ( $H_3PO_4$ ):



Ortofosforhape on tahke kristalliline aine. Ta lahustub hästi vees ega ole mürgine.

Kahest eespool nimetatud fosforhapest on kõige tähtsam ja püsivam ortofosforhape ( $H_3PO_4$ ), mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt fosforhappeks. Tema soolad on looduses laialt levinud fosforiidide kujul.

Tööstuses saadakse ortofosforhapet ta looduslike soolade — fosforiidide, apatiitide ja kondituha töötlemisel soojendatud väävelhappega:



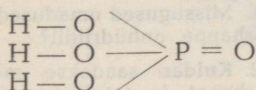
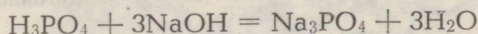
Fosforhappelahus on kergesti eraldatav vees peaaegu lahustumatust kaltsiumsulfaadist. Lahja happe aurutamisel saadakse kontsentreeritud hape.

Fosforhapet kasutatakse väetiste ja mitmesuguste fosforhappe soolade saamiseks.

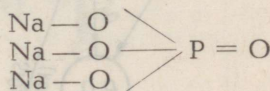
**Fosforhappe soolad.** Ortofosforhappe neutraalseid soolaid nimetatakse ortofosfaatideks ehk lihtsalt fosfaatideks.

Olles kolmealuseline hape, moodustab ortofosforhape kolm rida soolaid.

1.  $H_3PO_4$  neutraalseid soolaid saadakse fosforhappe molekuli kõigi kolme vesiniku aatomi asendamisel metalli aatomitega, näiteks:

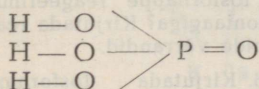
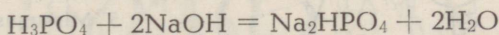


Fosforhape

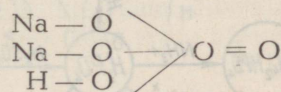


Naatriumfosfaat

2.  $H_3PO_4$  hapusid soolaid ühe vesiniku aatomiga happejärgis saadakse fosforhappe molekuli kahe vesiniku aatomi asendamisel metalli aatomitega, näiteks:



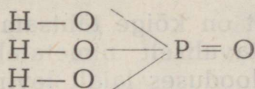
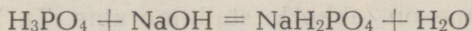
Fosforhape



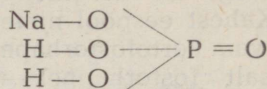
Naatriumvesinikfosfaat

Selliseid hapusid soolaid nimetatakse vesinikfosfaatideks, näiteks naatriumvesinikfosfaat ( $Na_2HPO_4$ ).

3.  $H_3PO_4$  hapusid soolaid kahe vesiniku aatomiga happejärgis saadakse fosforhappe molekuli ühe vesiniku aatomi asendamisel metalli aatomitega, näiteks:



Fosforhape

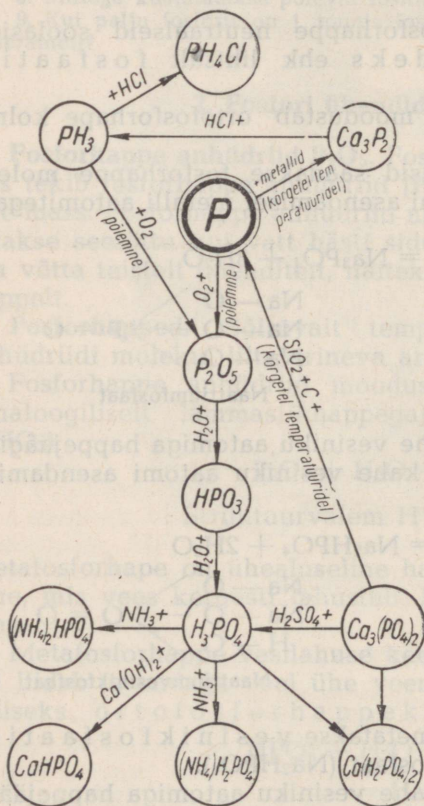


Naatriumdivesinikfosfaat

Niisuguseid hapusid soolasid nimetatakse divesinikfosfaatideks, näiteks naatriumdivesinikfosfaat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).

Kõik leelismetallide fosfaadid on vees hästi lahustuvad, kuna teiste metallide fosforhape soolad on vees lahustumatud, näiteks kaltsiumfosfaat [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]. Erinev on hapude kaltsiumfosfaatide lahustuvus vees; näiteks lahustub kaltsiumdivesinikfosfaat [ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ] vees hästi, kuna kaltsiumvesinikfosfaat ( $\text{CaHPO}_4$ ) on vees raskesti, kuid hapetes kergesti lahustuv sool. Fosforhape

soolade erinev lahustuvus võimaldab neid kasutada laialdaselt põllumajanduses mitmesuguste muldade väetamisel.



Joonis 81. Fosfori ja tema ühendite geneetilise seose skeem.

### Kordamisküsimusi.

1. Missugused omadused on fosforhape anhütriidil?
2. Kuidas saadakse metafosforhapet ja ortofosforhapet? Nimetada nende omadusi.
3. Kuidas saadakse fosforhapet tööstuses?
4. Nimetada fosforhape soolade omadusi.
5. Missugused ained tekkivad fosforhape reageerimisel ammoniaagiga? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
6. Kirjutada fosforhape kaltsiumisoolade valemid ja arvutada nende fosforisisaldus.
7. Joonisel 81 toodud skeemi põhjal koostada võrrandid fosforühendite tekkimise reaktsioonide kohta ning nimetada nende kulgemise tingimusi ja seejuures tekkivate ainete omadusi.

### 3. Fosforiühendite osatähtsus loomade ja taimede elus.

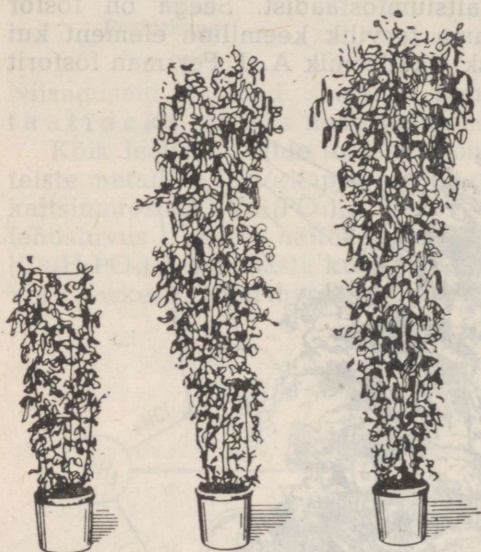
Fosforühendid etendavad väga tähtsat osa loomade ja taimede elus. Nagu teada, kuulub fosfor liitvalkude ja paljude teiste orgaaniliste ainete koostisse. Peale selle koosneb selgrooliste loomade luustik peamiselt kaltsiumfosfaadist. Seega on fosfor loomadele ja taimedele niisama tarvilik keemiline element kui lämmastik. Seepärast nimetaski akadeemik A. J. Fersman fosforit „elu ja mõtte elemendiks“.



Joonis 82. Taimedele elamiseks tarvilikud keemilised elemendid.

On teada, et taimed moodustavad orgaanilisi aineid peamiselt mullast saadavatest anorgaanilistest ainetest. Neid mullas lahustunud toitesoolasid ammutab taim juurte tipus olevate juurekarvade abil (joonis 82).

Mullas leidub suhteliselt vähe fosforiühendeid (mitte üle 0,2%  $P_2O_5$ ). Fosforiühendite vähesus mullas aga pidurdab taimede kasvu ja seemnete kujunemist, vähendades seega tunduvalt saagi suurust (joonis 83).

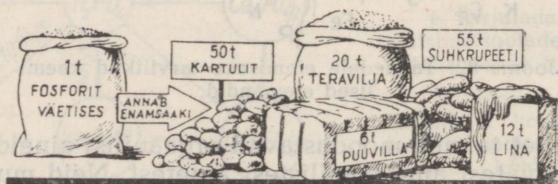


Joonis 83. Mineraalväetiste mõju taimede arenemisele: a — ilma mineraalväetiseta; b — kaali- ja fosforväetisega; c — kaali-, fosfor- ja lämmastikväetisega.

Iga-aastase viljasaa-giga kõrvaldatakse mul-last ka palju fosforisoola-sid, mille tagajärjeks on mulla pidev vaesumine fosfori suhtes; tekib nn. „fosforinälg“. Tuleb tähenda-da, et sõnnikuga väeta-mine ei suuda asendada peamiselt tera- ja juurvil-jaga eemaldatud fosforit. Mulla viljakuse säilitami-seks ja eriti tõstmiseks tu-leb põldusid väetada fos-forit sisaldavate ainetega. Mineraalsete fosforväetis-te tarvitamisel suureneb põllukultuuride saak tunduvalt ning paraneb üht-lasi ka saagi kvaliteet (kõrsviljades suureneb valgusisaldus, peedis suhk-rusisaldus jne.). Fosforväe-tiste kasulikku mõju saagi suurusele näitab kujukalt joonis 84.

Mineraalväetistes sisalduv fosfor muutub taimedele kättesaa-davaks mullavees leiduvate hapete ja taimejuurte happeliste eri-tiste mõjul. Taimede poolt omastatud fosfor võtab osa nendes toi-muvatest biokeemilistest protsessidest. On tõestatud, et fosfor liigub taime arenemisel vanadest lehtedest noortesse ning vartest ja lehtedest jälle seemnetesse.

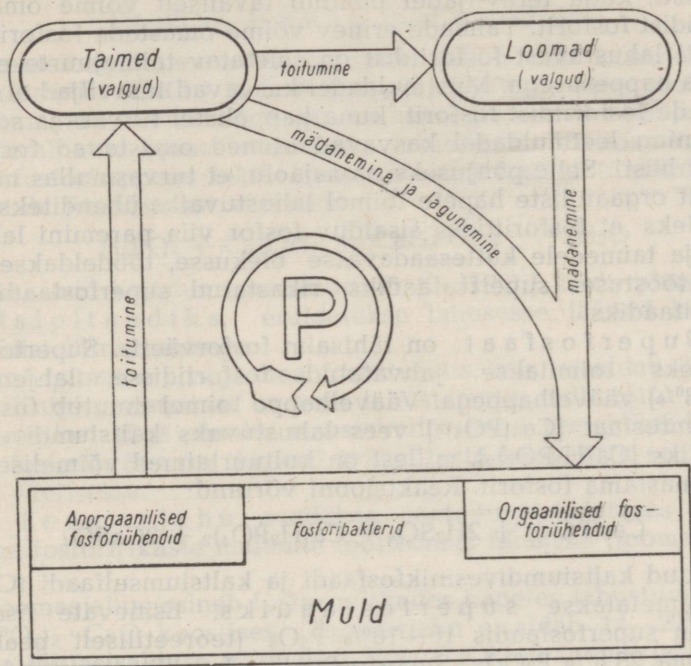
Taimedelt omastatud fosfor siirdub koos taimetoiduga loomade ja inimeste organismi, kogunedes sinna anorgaaniliste ja orgaani-



Joonis 84. Fosfori mõju saagi suurusele.

liste ühenditena. Kõik loomade ja inimeste organismis toimuvad füsioloogilised protsessid, alates lihaste kokkutõmbumisest ja lõpetades mõtlemisega, on seotud fosforit sisaldavate orgaaniliste ühendite muutumisega.

Loomade väljaheidete ja korjustega satub fosfor uuesti mulda. Seejuures etendavad orgaaniliste fosforiühendite muundamisel anorgaanilisteks väga tähtsat osa erilised fosforibakterid. Fosfori ringkäiku looduses kujutab näitlikult joonisel 85 toodud skeem.



Joonis 85. Fosfori bioloogiline ringkäik looduses.

#### Kordamisküsimusi.

1. Missugune tähtsus on fosforil taimede ja loomade elus?
2. Nimetada protsesse, mille puhul muld a) vaesub, b) rikastub fosforisalduse suhtes.
3. Seletada fosfori ringkäiku looduses.

#### 4. Fosforväetisi.

**Tähtsamaid fosforväetisi.** Fosforväetisi valmistatakse peamiselt looduslikest ühenditest — fosforiididest ja apatiitidest.

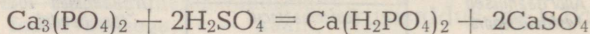
Meie maal on tohtud looduslike toorainete varud kunstlike fosforväetiste valmistamiseks. Ligi 63% maailma fosforiidivarudest asub Nõukogude Liidus.

Vaatleme tähtsamaid fosforväetisi.

1. Fosforiidi- ja apatiidijahu on hästi peeneks jahvatatud fosforiit või apatiit. Kuid looduslikud fosforiidid on iseenesest vähe kõlblikud väetisteks, sest nad sisaldavad fosforit vees raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . Fosforiitides sisalduva fosfori omastavuse määr sõltub nii taimeliigist kui ka mullast. Lupiin, tatar ja hernes omastavad fosforiidis oleva fosfori hästi, kuna teraviljadel puudub tavaliselt võime omastada fosforiidist fosforit. Taimede erinev võime omastada fosforit vees raskesti lahustuvast fosforiidist on seletatav taimejuurte eritiste erineva happesusega. Mustmuldadel kasvavad teraviljad ei suuda omastada fosforiidist fosforit, kuna happelistel turvas- ja soomuldadel ning leetmuldadel kasvavad taimed omastavad fosforiidi fosforit hästi. Selle põhjuseks on asjaolu, et turvasmullas muutub fosforiit orgaaniliste hapete toimel lahustuvaiks ühenditeks.

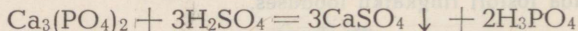
Selleks et fosforiitides sisalduv fosfor viia paremini lahustuvasse ja taimedele kättesaadavasse olekusse, töödeldakse neid keemiatööstuses superfosfaadiks, rikastatud superfosfaadiks ja pretsipitaadiks.

2. Superfosfaat on tähtsaim fosforväetis. Superfosfaadi saamiseks toimitakse jahvatatud fosforiidisse lahjendatud (64—68%) väävelhappega. Väävelhappe toimel muutub fosforiidi kaltsiumfosfaat  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  vees lahustuvaks kaltsiumdivesinikfosfaadiks  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ , millest on kultuurtaimed võimelised kiiresti omastama fosforit. Reaktsiooni võrrand:

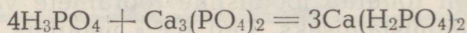


Saadud kaltsiumdivesinikfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi ( $\text{CaSO}_4$ ) segu nimetatakse superfosfaadiks. Esinevate lisandite tõttu on superfosfaadis 16—18%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (teoreetiliselt peaks ta sisaldama 23,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Superfosfaadis olev kips on siin ballastiks (ta on taimedele tarbetu, vähendab väetiste  $\text{P}_2\text{O}_5$ -sisaldust ning suurendab väetise veokulusid).

3. Rikastatud superfosfaat. Kaltsiumsulfaadist vaba fosforväetise saamiseks toimitakse fosforiidijahusse lahjendatud väävelhappega, mida võetakse aga sedavõrd rohkesti, et tekib vaba fosforhape. Reaktsiooni võrrand:



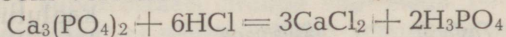
Reaktsioonil tekkiv kaltsiumsulfaat sadestub ning eraldatakse filtreerimisega fosforhapest. Aurutamiseega koondatud fosforhappelahusele lisatakse seejärel fosforiiti sellises koguses, et tekiks kaltsiumdivesinikfosfaat. Reaktsiooni võrrand:



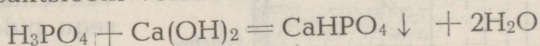
Seda kaltsiumsulfaadist vaba fosforväetist nimetatakse

rikastatud superfosfaadiks. Rikastatud superfosfaat on vees lahustuv fosforväetis, mis sisaldab 45—50%  $P_2O_5$ .

4. Pretsipitaat. Rikastatud superfosfaadi valmistamise teeb suhteliselt kalliks fosforhappelahuse aurutamine. Ilma aurutamiseta on võimalik valmistada pretsipitaadiks nimetatud kontsentreeritud fosforväetist. Pretsipitaadi valmistamiseks vajaliku vaba fosforhappe saamiseks toimitakse fosforiidijahusse soolhappega. Reaktsiooni võrrand:



Reaktsiooni tulemusena saadakse lahus, mis koosneb kaltsiumkloriidist ( $CaCl_2$ ) ja fosforhapest ( $H_3PO_4$ ), kuna soolhappes lahustumatud aherained, nagu liiv, savi jt., setivad põhja. Sademest eraldatud lahusele lisatakse lubjapiima. Viimase reageerimisel fosforhappega tekib kaltsiumvesinikfosfaat ( $CaHPO_4$ ), mis sadestub. Reaktsiooni võrrand:



Tekkinud kaltsiumvesinikfosfaat ( $CaHPO_4$ ), mida nimetatakse pretsipitaadiks, eraldatakse lahusesse jäänud kaltsiumkloriidist filtreerimisega.

Pretsipitaat on väga hea fosforväetis, mis sisaldab 30—35%  $P_2O_5$ . Kuigi pretsipitaat on vees lahustamatu, mille tõttu ei uhuta teda mullast sügavamale, omastavad taimed pretsipitaadist kergesti fosforit. See on tingitud taimejuurte happeliste eritiste toimest väetisesse.

5. Toomasjahu saadakse metallurgiatööstuses kõrvalainena fosforirikaste malmide töötlemisel teraseks (toomasmenetlus).

Toomasjahu esineb fosfor nõrkades hapetes lahustuva ühendi  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$  koostises. Toomasjahu sisaldab 14—22%  $P_2O_5$ . Suure lubjasisalduse tõttu (ligi 50%  $CaO$ ) on toomasjahu aluselise iseloomuga ning sobiv happeliste soo- ja leetmuldade väetamiseks.

6. Kondijahu koosneb peamiselt kaltsiumfosfaadist [ $Ca_3(PO_4)_2$ ]. Soovitav kasutada happelistel muldadel.

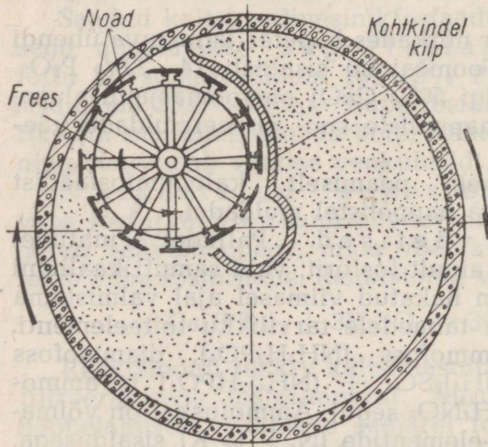
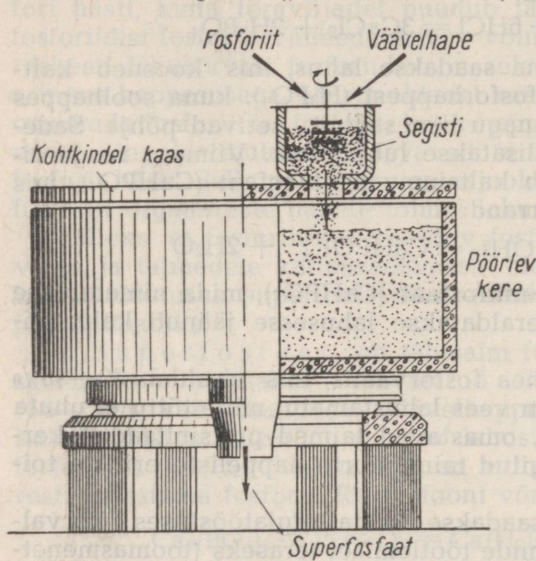
7. Kombineeritud väetised. Paljudel juhtudel vajatakse väetamiseks mitte ainult fosforit, vaid samuti kaaliumi ja lämmastikku. Seepärast on hakatud viimasel ajal valmistama väetisi, mis sisaldavad mitut taimelele tarvilikku toiteelementi. Tähtsamad nendest on: ammofoss ( $NH_4H_2PO_4$ ), diammofoss [ $(NH_4)_2HPO_4$ ], leunafoss<sup>1</sup> [ $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$ ] ja ammofoska [ $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $KCl$  ja  $NH_4NO_3$  segu]. Ammofoskat on võimalik valmistada erineva toite-elementide (N, P ja K) sisaldusega.

<sup>1</sup> Et leunafossi valmistatakse meil Berezniki ja teistes kombineatides ning ei veeta sisse Leunast (Saksamaal), siis tuleks seda nimetada „ammooniumfosfosulfaadiks“ ehk lühendatult „ammosulfossiks“.

## 5. Superfosfaadi tootmine.

Superfosfaat valmistatakse viimasel ajal pidevvooltootmisel. Niisugune menetlus kergendab tootmist, võimaldab parandada töötamistingimusi ja tõstab tunduvalt tootlikkust ning toote kvaliteeti.

Superfosfaadi tooraineks on eelnevalt jahvatatud ja rikastatud fosforiit või apatiit (nn. kontsentraat). Automaatse seadise poolt



Joonis 86. Pideva toimega seade superfosfaadi valmistamiseks; ülal — eestvaade; all — röötlõikes.

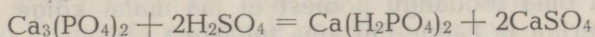
kaalutud fosforiidi- ja väävelhappe vastavad kogused juhatakse segistisse (vt. joonist 86). Sellest langeb hästi läbi-segatud fosforiidi ja väävelhappe püdel segu pidevalt töötavasse superfosfaadikambrisse, kus ta tardub poorseks massiks.

Superfosfaadikamber kujutab endast raudbetoonist püsti-lindrit. Kambris asetseb eriline karussell-frees, mis pöörleb kambritele vastupidises suunas. Karussell-freesi noad lõikavad tardunud superfosfaadi massist õhukesi laaste. Erilised kraapijad juhivad kergesti pulbristuvaid laaste linttransportörile, mis neid viib lattu valmimiseks.

Superfosfaadi tekimise protsess algab juba segistis, toimub peamiselt kambris ning jõuab lõpule laos. Reaktsioonil vabanev soojus tõstab massi temperatuuri, mis kiirendab

reaktsiooni kulgemist ja soola kristalliseerumist (s. t. tardumist).

Reaktsiooni võrrand:



Saadud kaltsiumdivesinikfosfaadi  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$  ja kaltsiumsulfaadi ( $\text{CaSO}_4$ ) segu ongi superfosfaat.

Viimastel aastatel on tehased hakanud tootma neutraliseeritud ja granuleeritud superfosfaati (terade suurusega 1—4 mm). Granuleeritud superfosfaat ei paatu ladudes seismisel, on hästi pakitav kottidesse ning kergesti külvatav.

Granuleeritud superfosfaati on võimalik, võrreldes pulbrilise superfosfaadiga, külida kas koos seemnetega või seemnerea kõrvale (reasväetamine). Niisugune väetamisviis võimaldab fosforväetist tunduvalt kokku hoida ning kindlustab suuremat enamsaaki kui hajukülvis antud niisama suur kogus pulbrilist superfosfaati.

## 6. Mineraalväetiste tööstus Nõukogude Liidus.

Kuni Oktoobrirevolutsioonini oli mineraalväetiste tööstus Venemaal täiesti mahajäänud seisundis. Tsaari-Venemaal kasutati mineraalväetisi ainult mõisnike ja kulakute põldudel, ja sealgi harva; algelises talupoja majandis ei kasutatud neid peaaegu üldse.

Kõikide Venemaa mineraalväetiste tehaste aastatoodang oli aastal 1913 kõigest 21 000 tonni. Samuti tähtsusetu oli ka fosforväetiste tootmine ja tarvitamine. Tsaari-Venemaal tuli ühe elaniku kohta 40—50 korda vähem fosforväetisi kui Inglismaal, Saksamaal või Prantsusmaal. On selge, et ka saagi suuruse suhtes oli Tsaari-Venemaa viimasel kohal maailmas.

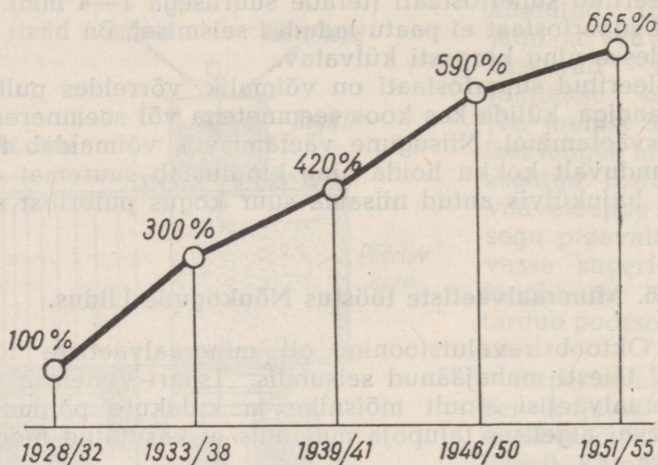
Tsaari-Venemaa superfosfaaditööstus, olles täielikult sõltuv välismaisest toorainest, töötles peamiselt sisseveetavaid (Maroko) fosforiite. Tol ajal tuntud kodumaised fosforiidilademed ei leidnud peaaegu mingit kasutamist.

Pärast nõukogude võimu kehtestamist tõusis meie maal mineraalväetiste tarvitus, sest põllumajanduses algas üleminek industrialiseeritud ja mehhaniseeritud sotsialistlikule majandusele. Eesrindliku agrobioloogia ja eriti agrookeemia saavutusi kasutava sotsialistliku põllumajanduse suur ja järjest kasvav nõudmine mineraalväetiste järele põhjustas Nõukogude Liidus võimsa mineraalväetiste tööstuse asutamist kodumaiste fosforiidileiukohtade baasil. Nõukogude teadlased avastasid Koola poolsaarel maailma suurimad apatiidilademed; Kesk-Aasias (Kara-Tau mägedes) avastati suured fosforiidilademed.

Võimsa toorainebaasi avastamine võimaldas forsseerida mineraalväetiste tehaste ehitamist. Uute keemiatehaste ehitamine

algas aastal 1925 ja teostus kohe hiigelulatuses ja seniolemata kiirusega. Esimete viisaastakute kestel ehitati Nõukogude Liidus terve rida suuri mineraalväetiste tehaseid ja kombinataate, millest paljud oma toodangu poolest ei jää maha kõige suurema- testki Ameerika ja Lääne-Euroopa tehastest.

Nõukogude Liidu keemiatööstuse kõige arenenumaks haruks on mineraalväetiste tööstus, milles esikohal on fosforväetiste tööstus.



Joonis 87. Mineraalväetiste tootmise kasv Nõukogude Liidus.

Aastal 1931 oli meie superfosfaaditööstus järele jõudnud ja möödunud reast kapitalistlikest maadest, nende hulgas ka Inglismaast ja Belgiast.

Käesoleval ajal ületab Nõukogude Liidu fosforväetiste toodang kõikide kapitalistlike riikide toodangu.

Viisaastakute kestel on arenenud eriti tugevasti mineraalväetiste tootmine, mida illustreerib ilmekalt joonisel 87 toodud diagramm.

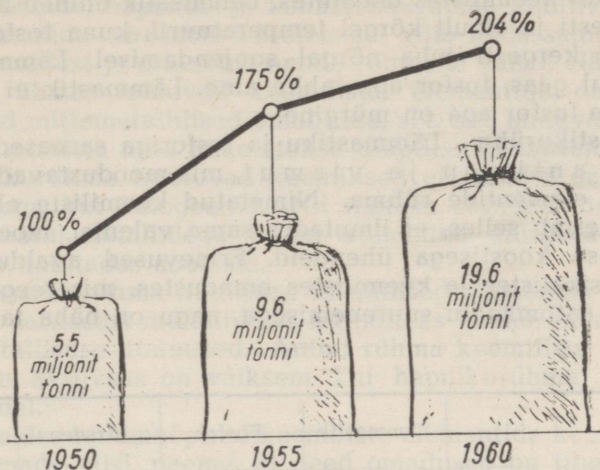
Kommunistlik Partei ja Nõukogude valitsus pööravad erilist tähelepanu mineraalväetiste tootmise edasisele kasvule meie maal, et sellega garanteerida põllukultuuride saakide suurenemist.

Kui aastal 1950 toodeti 5,5 miljonit tonni mineraalväetisi, siis toodeti aastal 1955 juba 9,6 miljonit tonni, kuid aastal 1960 tuleb plaani kohaselt toota 19,6 miljonit tonni mineraalväetisi, s. o. kuus ja pool korda enam kui aastal 1940 ja üle kahe korra enam kui aastal 1950 (joonis 88).

Kuuendal viisaastakul suurenes mineraalväetiste tootmine

Nõukogude Eestis neli korda, võrreldes aastaga 1955, see teostus seoses Maardu Keemiakombinaadi käikulaskmisega.

Kontrollarvudes käesoleva seitseaastaku (1959—1965) kohta nähakse ette suurendada mineraalväetiste väljalase kolmekordseks ning laiendada tunduvalt nende sortimenti.



Joonis 88. Mineraalväetiste tootmine.

### Kordamisküsimusi.

1. Missugustel juhtumitel kasutatakse fosforiidi- või apatiidijahu mineraalväetisena?
2. Kuidas saadakse superfosfaati, rikastatud superfosfaati ja pretsipitaati? Nimetada nende omadusi. Missugustel muldadel on need mineraalväetised kasutatavad?
3. Mis on toomasjahu ja kus teda tarvitatakse?
4. Mida nimetatakse kombineeritud väetisteks ning milleks neid kasutatakse?
5. Nimetada Nõukogude Liidu edusamme mineraalväetiste tootmise alal.
6. Missugused eesmärgid on partei ja valitsuse poolt püstitatud mineraalväetiste tootmise alal lähemate aastate kohta?

## § 7. Lämmastikurühma keemiliste elementide iseloomustus.

**Lämmastiku ja fosfori sarnasus ja erinevus.** Lämmastik ja fosfor on tüüpilised mittemetallid. Keemiliste omaduste poolest on neil teatud sarnasus. Näiteks ühinevad nad vesinikuga ainult kaudselt, nende vesinikuühendid  $\text{NH}_3$  ja  $\text{PH}_3$  on lõhnavad gaasid, milleles nii lämmastik kui ka fosfor on kolmevalentne. Halogeenvesinikega annavad  $\text{NH}_3$  ja  $\text{PH}_3$  ammooniumi- ja fosfooniumisoolasid. Lämmastik ja fosfor moodustavad hapnikuga rea oksüüde.

Tähtsamad neist on  $N_2O_5$  ja  $P_2O_5$ , milledes lämmastik ja fosfor on viievalentsed. Nimetatud oksüüdid annavad veega analoogilisi happeid ( $HNO_3$  ja  $HPO_3$ ).

Kuid sarnasuse kõrval võime täheldada ka olulisi erinevusi. Näiteks esineb lämmastik looduses vabal kujul, kuna fosforit leidub ainult keemilistes ühendites. Lämmastik ühineb hapnikuga väga raskesti ja ainult kõrgel temperatuuril, kuna fosfor ühineb hapnikuga kergesti juba nõrgal soojendamisel. Lämmastik on vabal kujul gaas, fosfor aga tahke aine. Lämmastik ei ole mürgine, valge fosfor aga on mürgine.

**Lämmastikurühm.** Lämmastiku ja fosforiga sarnased on veel arseen, antimon ja vismut, mis moodustavad sarnaste keemiliste elementide rühma. Nimetatud keemiliste elementide sarnasus seisab selles, et ilmutades sama valentsi, moodustavad nad sarnase koostisega ühendeid. Erinevused avalduvad aga nende füüsikalistes ja keemilistes omadustes, mis reeglipäraselt muutuvad aatomkaalu suurenemisega, nagu on näha tabelist 28.

Tabel 28

	Lämmastik	Fosfor	Arseen	Antimon
Keemiline sümbol . . . . .	N	P	As	Sb
Aatomkaal . . . . .	14,008	30,975	74,91	121,76
Erikaal . . . . .	0,885 (vedel)	1,83 (valge)	5,72 (metall)	6,69 (metall)
Sulamistemperatuur (°C)	-210	+44	+817	+630
Keemistemperatuur (°C)	-195,8	+280	+630	+1635
Agregaatolek . . . . .	gaas	tahke keha	tahke, nõrga metalli- läikega	tahke, metalli- läikega
Valents vesiniku suhtes	3	3	3	3
Peaühend vesinikuga . .	$NH_3$	$PH_3$	$AsH_3$	$SbH_3$
Valents hapniku suhtes	1, 2, 3, 4 ja 5	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5
Happe anhüüdriid . . . .	$N_2O_3$	$P_2O_3$	$As_2O_3$	$Sb_2O_3$
	$N_2O_5$	$P_2O_5$	$As_2O_5$	$Sb_2O_5$
Happed . . . . .	$HNO_2$	$H_3PO_3$	$H_3AsO_3$	$H_3SbO_3$
	$HNO_3$	$HPO_3$	$HPO_3$	$HSbO_3$
		$H_3PO_4$	$H_3AsO_4$	

Lämmastikurühma kuuluvate keemiliste elementide füüsikalised ja keemilised omadused on seaduspärases sõltuvuses aatomkaalu muutumisest; aatomkaalu kasvades suureneb erikaal, tõuseb keemis- ja sulamistemperatuur, nõrgenevad mittemetallilised (happelised) omadused, tugevnevad metallilised (aluselised) omadused. Lämmastiku ja fosforiga võrreldes suurema aatomkaaluga keemilised elemendid arseen ja antimon on metalliliste omadustega: neil on metalliläige, nad juhvivad elektrit ja soojust.

Ulaltoodust selgub, et lämmastik, fosfor, arseen, antimon ja vismut moodustavad sarnaste omadustega keemiliste elementide loomuliku rühma, millel aatomkaalu suurenedes tugevnevad metalle iseloomustavad omadused, kuna mittemetalle iseloomustavad omadused nõrgenevad.

Halogeenide, hapniku- ja lämmastikurühma kuuluvate keemiliste elementide omaduste võrdlemisel võib leida samuti seaduspärasust ja erinevust nende rühmade vahel. Näiteks halogeenide rühmas leiduvail keemilistel elementidel on tugevasti avalduvad mittemetallilised omadused, s. t. nad annavad tugevaid happeid, mistõttu neid nimetatakse tüüpilisteks mittemetallideks.

Hapnikurühma kuuluvad keemilised elemendid on väiksema aktiivsusega kui halogeenid. Nii näiteks sarnaneb telluur (Te) teatud määral metallidega ja on võimeline ühinema kloori ja broomiga, tekitades soolasid.

Lämmastikurühma kuuluvad keemilised elemendid avaldavad tunduvat sarnasust metallidega, nii näiteks leiame juba antimonil kõik metallisuse tunnused. Antud rühma keemiliste elementide keemiline aktiivsus on väiksem kui hapnikurühma keemilistel elementidel.

Vaadeldes tundmaõpitud keemiliste elementide keemilisi omadusi rühmade viisi, näeme, et need omadused on tihedas seoses keemiliste elementide aatomkaaluga ja muutuvad pidevalt aatomkaalu suurenemisega.

## LABORATOORSED TÖÖD<sup>1</sup>.

### Laboratoorne töö nr. 1. Tutvumine ammoniaagi ja tema omadustega.

#### Töö nr. 1. Ammoniaagi saamine ja tema omadused.

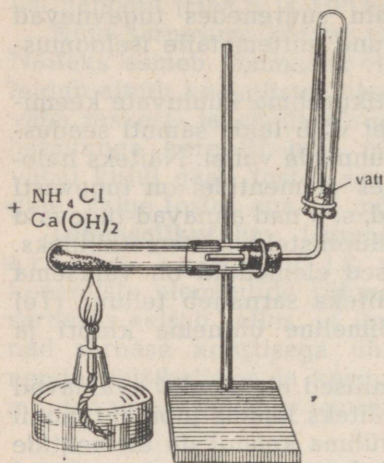
Ette valmistada: katseklaasid, portselan-uhmer, kork ühes gaasijuhtetoriga, statiiv klambriga, piirituslamp, portselan-kauss, vatt, ammooniumkloriid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), kustutatud lubi [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], lakmuspaber ja fenoolftaleiinilahus.

#### Töö teostamine.

1. Segage uhmrisk pulbrikujulist kustutatud lubja [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] ammooniumkloriidiga ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), võttes kumbagi ühe teelusikatäie. Nuusutage segamisel saadud segu. Asetage segu katseklaasi ja sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Asetage sellele kummuli kuiv katseklaas ja sulgege katseklaasi suue vatiga (joonis 89). Soojendage katseklaasi koos seguga nõrgalt 2—3 minutit. Katseklaas tuleb hoida kaldu, et selle suue asetseks põhjast veidi madalamal. Kui katseklaasist hakkab väljuma ammo-

<sup>1</sup> Korrake VIII kl. keemia õpikus toodud juhiseid laboratoorsete tööde kohta.

niaaki, mida võib kindlaks teha lõhna järgi, võtke ta gaasijuhtorult ettevaatlikult maha, kõrvaldage vatt ja sulgege katseklaasi



Joonis 89. Ammoniaagi saamine.

suue kohe sõrmega. Pistke katseklaas, suue allpool, veega täidetud portselankaussi ning võtke vee all sõrm katseklaasilt ära. Jälgige vee tungimist katseklaasi. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Seletage, miks tungib vesi katseklaasi.

2. Kui vee tungimine katseklaasi on lõppenud, sulgege katseklaasi suue vee all uuesti sõrmega, võtke katseklaas ühes temasse tunginud vedelikuga veest välja, jaotage katseklaasis olev vedelik kahte ossa ja määrake vedeliku reaktsioon ühes osas lakmuspaberiga ja teises osas fenoolftaleiiniga. Mis toimub? Missugusesse ühendite klassi kuulub saadud vedelik?

### Töö nr. 2. Ammooniumisoolad ja nende omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, portselankauss, klaastoru, klaaspurk, klaaspulgad, ammoniaagi vesilahus, lahjendatud soolhape (HCl), lakmuspaber, kontsentreeritud soolhape (HCl), kontsentreeritud lämmastikhape (HNO<sub>3</sub>), raud(III)kloriidi (FeCl<sub>3</sub>) lahus, naatriumhüdroksüüdi (NaOH) lahus, ammooniumnitraat (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), ammooniumsulfaat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], ammooniumkarbonaat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] ja ammooniumvesinikkarbonaat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>).

#### Töö teostamine.

1. Valage portselankaussi pool klaasitäit ammoniaagi vesilahust. Kastke lahusesse punase lakmuspaberi ots ja lisage teisest katseklaasist klaastoru abil tilkhaaval soolhapet. Segage kausis olevat lahust kogu aeg klaaspulgaga. Kui reaktsioon muutub neutraalseks, siis katkestage happe lisamine ja aurutage lahust kuni kristallide tekkimiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugune aine saadi ja missugusesse ühendite klassi ta kuulub?

2. Laske kauss ära jahtuda, võtke veidi saadud ainet katseklaasi ja soojendage seda kohas, kus asub aine. Jälgige, mis toimub ainega. Mida saab täheldada katseklaasi külmaes kohtades? Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugused ained tekkisid selle reaktsiooni tulemusena? Kuidas niisugust nähtust nimetatakse?

3. Võtke kaks puhast klaaspulka. Kastke üks nendest kontsentreeritud soolhappesse ja teine kontsentreeritud ammoniaagi

vesilahusesse. Lähendage pulgakased teineteisele nii, et nad kokku ei puutuks. Pange tähele iseloomustava valge suitsu — ammoniumisoola osakeste tekkimist (joonis 90).

Korrake sama katset, võttes soolhappe asemel kontsentreeritud lämmastikhappe. Kirjutage reaktsiooni võrrand. Missugused ained selle juures tekivad ja missugusesse ühendite klassi nad kuuluvad?

4. Valage katseklaasi veidi raud(III)kloriidi ( $\text{FeCl}_3$ ) lahust ja lisage sellele mõni tilk naatriumhüdrosüüdi ( $\text{NaOH}$ ) lahust. Mis toimub?

Teostage sama katse, võttes naatriumhüdrosüüdi asemel ammoniaagi vesilahust. Mis toimub? Võrrelge ammoniaagi ja naatriumhüdrosüüdi toimet. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

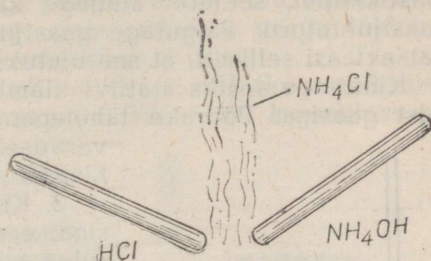
5. Katseklaasi, milles on ammoniumkloriid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), lisage naatriumhüdrosüüdi ( $\text{NaOH}$ ) lahust ja ajage vedelik keema. Tehke lõhna järgi kindlaks ammoniaagi tekkimine ja kontrollige seda niisutatud lakmuspaberiga. Kirjutage reaktsiooni võrrand, teades, et teisteks reaktsiooni saadusteks on naatriumsool ja vesi.

Teostage samasugune katse ammoniumnitraadi ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), ammoniumsulfaadi [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] ning ammoniumkarbonaadiga [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ]. Seletage, mispärast võib leelist lugeda ammoniaagi reaktiiviks. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

6. Puistake katseklaasi veidi ammoniumkarbonaati [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ] ja soojendage seda kuni soola täieliku lendumiseni. Kirjutage reaktsiooni võrrand ja seletage, mispärast see sool lendub.

7. Teostage sama ka ammoniumvesinikkarbonaadiga ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ). Kirjutage reaktsiooni võrrand ja seletage, mispärast nimetatud soola kasutatakse kondiitrisaaduste valmistamisel.

8. Lähtudes teostatud katsetest, andke ammoniumirühma ja ammoniumisoolade iseloomustus.



Joonis 90. Ammooniumkloriidi tekkimine.

## Laboratoorne töö nr. 2. Lämmastiku oksüüdide saamine ja tutvumine nende omadustega.

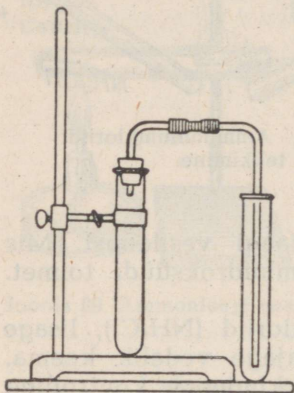
### Töö nr. 1. Lämmastikdioksüüdi saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, kork ühes gaasijuhtetoruga, statiiv klambriga, keeduklaas, vasetikid või vaselaastud, lakmuspaber, kontsentreeritud lämmastikhape.

## Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi mõned vaselaastud (või vasktraadi tükikesed) ja valage sinna ligikaudu 1 ml kontsentreeritud lämmastikhapet, seejärel sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Paigutage gaasijuhtetoru vaba ots teise kuiva katseklaasi selliselt, et see ulatuks katseklaasi põhja (joonis 91).

Kinnitage seadis statiivi klambris. Jälgige katseklaasi täitumist gaasiga. Pöörake tähelepanu gaasi värvusele ja vedeliku värvuse muutumisele esimeses katseklaasis. Kirjutage reaktsiooni võrrand.



Joonis 91. Seadis lämmastikdioksüüdi saamiseks.

2. Kui katseklaas on täitunud gaasiga, eemaldage ta gaasijuhtetorult ja sulgege katseklaasi suue sõrmega. Asetage gaasijuhtetoru teise veega täidetud katseklaasi, et eralduv gaas ei rikuks laboratooriumi õhku.

Pistke gaasi sisaldav katseklaas, suue allpool, veega täidetud klaasi ning võtke vee all sõrm katseklaasi suudmelt ära. Pange tähele gaasi värvuse kadumist katseklaasis ning vee tungimist sellesse. Seletage neid nähtusi.

Sulgege katseklaasi suue vee all uuesti sõrmega, võtke katseklaas veest välja, loksutage veidi, pöörake ta suudmega ülespoole ning võtke sõrm ära. Uurige katseklaasis olevat vedelikku tähele lakmuse värvuse muutumist. Seletage täheldatud nähtust. Kirjutage võrrand lämmastikdioksüüdi reageerimise kohta veega.

Kokkuvõttes nimetage lämmastikdioksüüdi ja kontsentreeritud lämmastikhappe neid omadusi, mida panite tähele katsete puhul.

## Töö nr. 2. Lämmastikdioksüüdi saamine ja omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, lehter, piirituslamp, keeduklaas, kork gaasijuhtetoriga, statiiv klambriga, kauss, leht valget paberit, vaselaastud või vasetükikesed, lakmuspaber, lahjendatud lämmastihape (1 : 1).

### Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi mõned vaselaastud (või vasktraadi tükikesed) ja valage sellesse 2—3 ml lahjendatud lämmastikhapet (1 : 1). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning kinnitage katseklaas statiivi klambris. Täitke teine katseklaas veega, sulgege selle suue sõrmega ja paigutage veega täidetud vanni. Võtke vee all sõrm katseklaasi suudmelt ära. (Jälgige, et katseklaasi ei jääks õhku.)

Soojendage katseklaasi, milles on vaselaastud ja lahjendatud lämmastikhape. Katkestage soojendamine niipea, kui algab vase reageerimine lämmastikhappega ning gaasi eraldumine. Pange tähele õhu pruunistumist, mis aga peatselt kaob. Pärast õhu väljatõrjumist katseklaasist paigutage gaasijuhtetoru veega täidetud vanni (joonis 92) ning asetage katseklaas torule.

Koguge eralduvat gaasi vee all katseklaasi. Täitke samal viisil gaasiga veel teine katseklaas varuks. Kui teine katseklaas on täitunud gaasiga, võtke gaasijuhtetoru veest välja ning katkestage soojendamine.

2. Katseklaasi kogutud värvuseta gaas ongi lämmastikoksüüd. Sulgege katseklaasi suue vee all sõrmega ning võtke ta veest välja. Pöörake katseklaas suudmega ülespoole, asetage katseklaasi taha valge paberileht ning jälgige gaasi pruunistumist katseklaasis.

Kui gaasi pruunistumine on jõudnud katseklaasi põhjani, valage viimasesse natuke vett. Sulgege katseklaasi suue uuesti sõrmega ning loksutage katseklaasi veidi aega. Pange tähele pruuni värvuse kadumist katseklaasis ning sõrme liibumist katseklaasi suudme külge.

Uurige katseklaasis olevat vedelikku lakmuspaberiga. Pange tähele lakmuse värvuse muutumist.

Kokkuvõttes nimetage lahjendatud lämmastikhappe ja lämmastikoksüüdi omadusi ning mille poolest erineb lahjendatud lämmastikhape toime vasesse kontsentreeritud lämmastikhappe toimest samasse metalli. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

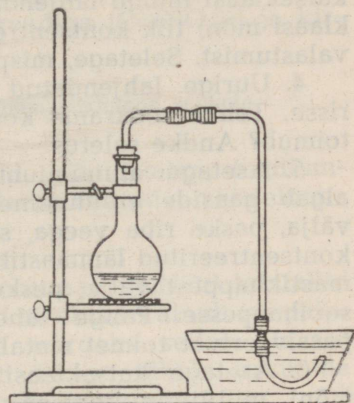
### Laboratoorne töö nr. 3. Tutvumine lämmastikhappe ja tema soolade omadustega.

#### Töö nr. 1. Lämmastikhappe omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, pIRRud, keeduklaas, portselankausid, piirituslamp, statiiv klambriga, kork gaasijuhtetoriga, vaselaastud, lahjendatud ja kontsentreeritud lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ), indigolahus, fuksiinilahus, lakmuspaber, lahjendatud soolhape ( $\text{HCl}$ ), alumiiniumlehe riba.

#### Töö teostamine.

Märkus. Olge väga ettevaatlik lämmastihappe käsitsemisel. Kontsentreeritud lämmastikhape võib põhjustada tugevaid, raskesti paranevaid haavu.



Joonis 92. Seadis lämmastikoksüüdi saamiseks.

1. Kandke klaaspulga abil tilk kontsentreeritud lämmastikhapet a) riidele, b) paberile. Mis toimub? Tuletage meelde lämmastikhappe omadusi ja käsitlemise juhiseid.

2. Valage mõni milliliiter kontsentreeritud lämmastikhapet portselankaussi ja puudutage lämmastikhappe pinda hõõguva pürruga. Jälgige pürru süttimist. Seletage seda nähtust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Valage ühte katseklaasi fuksiini lahjendatud lahust ja teise katseklaasi indigo lahjendatud lahust. Lisage kummassegi katseklaasi mõni tilk kontsentreeritud lämmastikhapet. Jälgige lahuse valustumist. Seletage, mis pärast valastub lahus.

4. Uurige lahjendatud lämmastikhappe toimet lakmuspaberisse. Tehke sedasama kontsentreeritud lämmastikhappes. Mis toimub? Andke seletus.

5. Asetage alumiiniumiriba lahjendatud soolhappesse. Kui algab gaaside eraldumine, tõstke alumiiniumiriba soolhappesest välja, peske riba veega, seejärel asetage riba lühikeseks ajaks kontsentreeritud lämmastikhappesse. Võtke alumiiniumiriba lämmastikhappesest välja, peske riba hästi veega ning asetage jälle soolhappesse. Pange tähele kontsentreeritud lämmastikhappe passiveerivat toimet metallidesse.

6. Asetage katseklaasi mõned vaselaastud ja valage sinna mõni milliliiter kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendage kergelt. Jälgige vase energilist reageerimist kontsentreeritud lämmastikhappes ja lämmastiku oksüüdide eraldumist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

7. Kui vase lahustumine lämmastikhappes on lõppenud, valage katseklaasi sisu portselankaussi, milles on vesi. Pange tähele lahuse värvust.

Mõni tilk saadud lahusest aurutage kuivaks klaasplaadil või portselankaasis. Jälgige kristallide tekkimist. Missugune sool tekkis?

8. Teostatud katsete põhjal andke lämmastikhappe keemiline iseloomustus.

#### Töö nr. 2. Lämmastikhappe soolade omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, statiiv klambriga, pürrud, kauss liivaga, paber, kaaliumnitraat ( $\text{KNO}_3$ ), puusüsi, väävel, pliinitraat [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ], vasknitraat [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ], kaalud, kaaluvihid, tiiglitangid.

#### Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi nootsatäis kaaliumnitraati ( $\text{KNO}_3$ ). Kinnitage katseklaas statiivi klambriga ja soojendage katseklaasi. Kui kaaliumnitraat on sulanud ja hakkab keema, võtke tiiglitangidega herneterasuurune tükk puusütt ja visake sulanud kaaliumnitraadisse. Jälgige söe energilist põlemist. Millest on see nähtus tingitud? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

2. Korrake sama katset — väävliga. Seletage väävli põlemist sulanud kaaliumnitraadi pinnal. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Märkus. Väävli reageerimisel kaaliumnitraadiga eraldub rohkesti soojust, mistõttu mõnikord sulab isegi katseklaas. Seepärast tuleb katseks võtta herneterasuurune tükk väävlit ning asetada katseklaasi alla kauss liivaga.

3. Puistake katseklaasi veidi pliinitraati  $[Pb(NO_3)_2]$ , kinnitage katseklaas statiivi klambriga ja soojendage katseklaasi. Niipea kui sool hakkab lagunema, pistke katseklaasi hõõguv pird. Jälgige pirru süttimist. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

4. Teostage sama katse ka vasknitraadiga  $[Cu(NO_3)_2]$  ja kirjutage reaktsioonide võrrandid.

### Töö nr. 3. Kvalitatiivne reaktsioon lämmastikhappe soolade avastamiseks.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, kaaliumnitraat ( $KNO_3$ ), vaselaastud, kontsentreeritud väävelhape ( $H_2SO_4$ ).

Töö teostamine.

Puistake katseklaasi mõned kaaliumnitraadi ( $KNO_3$ ) kristallid ja mõned vaselaastud. Valage seejärel katseklaasi ainult nii palju kontsentreeritud väävelhapet, et see märgaks selles olevaid aineid. Soojendage katseklaasi kergelt. Pange tähele pruunide gaaside ilmumist. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

Kokkuvõttes seletage soojendamise mõju leelismetallide nitraatidele ja raskete metallide nitraatidele. Nimetage, missuguseid reaktiivseid on võimalik kasutada lämmastikhappe soolade avastamiseks.

### Laboratoorne töö nr. 4. Mõnede väetusainetena kasutatavate soolade saamine.

Ette valmistada: katseklaasid, statiiv klambriga, keeduklaas, kork gaasijuhtetoruga, U-kujuline toru, lehter, piirituslamp, portselankauss, vatt, lahjendatud lämmastikhape ( $HNO_3$ ), lahjendatud väävelhape ( $H_2SO_4$ ), lahjendatud fosforhape ( $H_3PO_4$ ), salmiaak ( $NH_4Cl$ ), kustutatud lubi  $[Ca(OH)_2]$ , lakmuspaber.

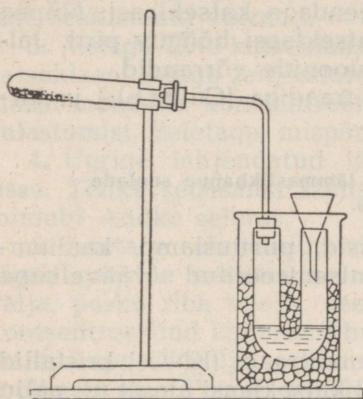
Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi salmiaagi ja kustutatud lubja segu. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Kinnitage katseklaas statiivi klambrisse. Uhendage gaasijuhtetoru teine ots U-kujulise toruga (joonis 93). Niisuguse toru puudumise korral võib kasutada selleks ka katseklaasi (joonis 94).

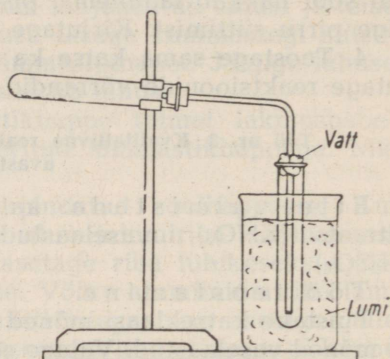
2. Asetage U-kujulisse torusse (või katseklaasi) lakmuspaberi tükk ning valage lehtri kaudu torusse (katseklaasi) lahjendatud lämmastikhapet täpselt nii palju, kui on näidatud joonisel 93 (või 94). Suurema happekoguse puhul võib juhtuda, et hape imeakse katse kestel katseklaasi, milles on salmiaagi ja kustutatud

lubja segu. Paigutage U-kujuline toru (katseklaas) külma veega või jääga täidetud keeduklaasi.

3. Soojendage aeglaselt ja ettevaatlikult katseklaasis olevat segu  $[\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2]$ . Jälgige, et ammoniaak eralduks rahulikult ning neelduks tervenisti lämmastikhappe poolt. Sellele vastavalt soojendage katseklaasis olevat segu.



Joonis 93. Lämmastikväetise saamine U-kujulises torus.



Joonis 94. Lämmastikväetise saamine katseklaasis.

4. Jätkake ammoniaagi läbijuhtimist seni, kuni torus (katseklaasis) olev vedelik muutub leeliseks (lakmuspaber värvub siniseks). Siis katkestage soojendamine ja lahutage seadis. Valage torus (katseklaasis) olev vedelik portselankaussi ja aurutage ettevaatlikult kuni ammooniumnitraadi ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) kristallide ilmumiseni. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

5. Valmistage sama seadise abil ammooniumsulfaati  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  ja ammofossi ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

### Laboratoorne töö nr. 5. Mineraalväetise liigi kindlakstegemine.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, mineraalväetiste kogu, destilleeritud vesi, vaselaastud, kontsentreeritud väävelhape ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), naatriumhüdrosüüdi ( $\text{NaOH}$ ) lahus, baaariumkloriidi ( $\text{BaCl}_2$ ) lahus, hõbenitraadi ( $\text{AgNO}_3$ ) lahus, lakmuspaber.

Töö eesmärk. Tutvuda mõnede mineraalväetiste keemilise koostise, välimuse ja vees lahustuvusega ning õppida määrata tähtsamaid mineraalväetisi nende kvalitatiivsete reaktsioonide põhjal.

Ettevalmistus tööks. Lugege õpikust neid peatükke, mis käsitlevad mineraalväetisi, ja vastake järgmistele küsimustele.

1. Missugused omadused peavad olema mineraalväetistena kasutatavatel ainetel, et taimed suudaksid neid juurte kaudu omastada?

2. Missuguseid teile tuntud soolaseid kasutatakse mineraalväetistena?

3. Missuguste reaktiivide ja missuguste menetluste abil on võimalik määrata lämmastikhappe soolade, väävelhappe soolade, soolhappe soolade, ammooniumisoolade, naatriumisoolade ja kaaliumisoolade olemasolu mineraalväetises?

Tutvuge põhjalikult töö kirjeldusega ja kirjutage kõikide esinevate reaktsioonide võrrandid.

#### Töö teostamine.

1. Vaadeldge teile antud mineraalväetiste proove. Pange tähele nende erinevat värvust ja kristallilist struktuuri. Enamik mineraalväetisi on kristallilise struktuuriga, välja arvatud kondijahu ja fosforiidijahu, mis on tolmutkujulise struktuuriga.

2. Puistake katseklaasidesse väikesed, kuid ligikaudu võrdsed kogused igast mineraalväetisest. Valage igasse katseklaasi (kuni kolmandik sellest) destilleeritud vett ja loksutage. Pange tähele teile antud mineraalväetiste erinevat lahustuvust. Kirjutage tähelepanekud vihikusse.

3. Teostage mõnede mineraalväetiste kvalitatiivsed määramised: Avastage selleks katioonid  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  ja  $\text{K}^+$  ning anioonid  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{NO}_3^-$  vastavate reaktiivide või leegi värvumise abil (kasutades selleks terastraati ja piirituslampi). Katsete tulemused märkige vihikusse. Määramiste teostamisel juhinduge tabelist 29.

### Laboratoorne töö nr. 6. Eksperimentaalsed tööd teemal „Lämmastik ja fosfor“.

1. Kuidas tõestate, et antud aine koostisse kuuluvad ammoonium-ioon ja kloor-ioon?

2. Kuidas tõestate, et antud aine koostisse kuuluvad ammoonium-ioon ja sulfaat-ioon?

3. Kuidas tõestate, et antud aine koostisse kuuluvad naatrium-ioon, kaalium-ioon ja nitraat-ioon?

4. Teile antud katseklaasides on ühes ammooniumkloriidi, teises ammooniumsulfaadi ja kolmandas ammooniumkarbonaadi lahus. Määrake, missuguses katseklaasis mingi aine on.

5. Kuidas puhastaksite keedusoola ammooniumkarbonaadi lisandist?

6. Teile on antud (nummerdatud) pakikestes järgmised ained: naatriumkloriid, naatriumsulfaat ja ammooniumkloriid. Määrake, kus pakikeses mingi aine on (tuleb nimetada pakikese number).

7. Teile on antud (nummerdatud) pakikestes järgmised mineraalväetised: kaaliumkloriid, ammooniumsalpeeter ja ammooniumsulfaat. Missuguste reaktsioonide abil määraksite, kus pakikeses mingi aine on (nimetada tuleb pakikese number)?

Tähtsamad tunnused sagedamini esinevate mineraalväetiste eristamiseks.

Jrk. nr.	Nimetus ja valem	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Väetislahuse toime			Väetise reageerimine väevahetusega ning vasega	Leegi värvus
				BaCl <sub>2</sub> lahusesse	AgNO <sub>3</sub> lahusesse	leelise lahusesse (soojendamisel)		
1	Ammooniumsalpeeter (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	valged peened kristallid või pruunid terad	väga hea	ei reageeri	ei reageeri	eraldub ammoniaak (NH <sub>3</sub> )	eraldub pruun gaas (NO <sub>2</sub> )	—
2	Naatriumsalpeeter (NaNO <sub>3</sub> )	valged terad	väga hea	nõrgalt hägune (lisanditest)	vähene sade (lisanditest)	ei reageeri	eraldub pruun gaas (NO <sub>2</sub> )	kollane
3	Ammooniumsulfaat [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	valged või sinakashallid peened kristallid	väga hea	äädikhappes lahustumatu valge sade	nõrgalt hägune	eraldub ammoniaak (NH <sub>3</sub> )	ei reageeri	—
4	Superfosfaat	helehall pulber või terad	lahustub osaliselt	äädikhappes peaaegu täiesti lahustuv valge sade	lahjendatud lämmastikhappes lahustuv kollane sade; lahus värvub kollaseks	ei reageeri	ei reageeri	tellisipunane
5	Kaalisool	valged kristallid	väga hea	ei reageeri	ammooniumhüdroksiidil lahustuv valge sade	ei reageeri	ei reageeri	kollane; läbi sinise klaasi vaadeldes kollane

## Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud.

Keemiline element	Ladinakeelne nimetus	Keemiline märk	Loetakse keemilises valemis	Aatomkaal
Alumiinium	Alumiinium	Al	alumiinium	27
Antimon	Stibium	Sb	stibium	121,8
Arseen	Arsenicum	As	arsen	74,9
Baarium	Barium	Ba	baarium	137,4
Boor	Borum	B	boor	10,8
Broom	Bromum	Br	broom	79,9
Elavhõbe	Hydrargyrum	Hg	hüdrargüüm	200,6
Fluor	Fluorum	F	fluor	19,0
Fosfor	Phosphorus	P	pe	31
Hapnik	Oxygenium	O	o	16,0
Hõbe	Argentum	Ag	argentum	107,9
Jood	Jodum	J	jood	126,9
Kaalium	Kalium	K	kaalium	39,1
Kadmium	Cadmium	Cd	kadmium	112,4
Kaltsium	Calcium	Ca	kaltsium	40,1
Kloor	Chlorum	Cl	kloor	35,5
Koobalt	Cobaltum	Co	koobalt	58,9
Kroom	Chromicum	Cr	kroom	52,0
Kuld	Aurum	Au	aurum	197,0
Lämmastik	Nitrogenium	N	en	14,0
Magneesium	Magnesium	Mg	magneesium	24,3
Mangaan	Manganum	Mn	mangaan	54,9
Naatrium	Natrium	Na	naatrium	23
Nikkel	Nicolum	Ni	nikkel	58,7
Plaatina	Platinum	Pt	plaatina	195,2
Plii	Plumbum	Pb	plumbum	207,2
Raud	Ferrum	Fe	ferrum	55,9
Räni	Silicium	Si	siliitsium	28,1
Seleen	Selenium	Se	seleen	79
Strontsium	Strontium	Sr	strontsium	87,6
Süsinik	Carboneum	C	tse	12,0
Telluur	Tellurium	Te	telluur	127,6
Tina	Stannum	Sn	stannum	118,7
Tsink	Zincum	Zn	tsink	65,4
Uraan	Uranium	U	uraan	238,1
Vask	Cuprum	Cu	kuprum	63,5
Vesinik	Hydrogenium	H	ha	1,008
Vismut	Bismuthum	Bi	vismut	209,0
Väävel	Sulfur	S	es	32,1

Soolade ja aluste lahustuvus vees (temperatuuril 18°)

Lisa 2.

Metall Hüd- roksüül- ja happejääk	+1	+1	+2	+2	+2	+3	+3	+2	+2	+3	+2	+2	+2	+1	+2	+2	+2
	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Cr	Fe	Fe	Cr	Fe	Mn	Zn	Ag	Hg	Cu	Pb
$\frac{-1}{OH}$	l	l	l	vl	vl	e	e	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
$\frac{-1}{Cl}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	e	l	l	vl
$\frac{-2}{S}$	l	l	l	vl	l	—	—	e	e	—	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{-2}{SO_3}$	l	l	e	e	e	—	—	e	e	—	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{-2}{SO_4}$	l	l	e	vl	l	l	l	l	l	l	l	l	l	vl	l	l	e
$\frac{-3}{PO_4}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{-2}{CO_3}$	l	l	e	e	e	—	—	e	e	—	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{-2}{SiO_3}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	—	e	e
$\frac{-1}{NO_3}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l

Arvud tähistavad valentsi. Tabelis täht „l“ tähendab lahustuvat, „vl“ — raskesti lahustuvat ja „e“ — lahustumatut ühendit.

## SISUKORD.

### I peatükk. D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise seadus ja perioodiline süsteem.

§ 1. Sissejuhatus . . . . .	3
§ 2. Keemiliste elementide klassifikatsioon . . . . .	4
§ 3. Perioodilise seadus . . . . .	9
§ 4. Keemiliste elementide perioodiline süsteem . . . . .	17
§ 5. Aatomkaalude parandamine ja uute keemiliste elementide ennustamine D. I. Mendelejevi poolt . . . . .	25
§ 6. Kuidas kasutada keemiliste elementide perioodilist süsteemi . . . . .	28
§ 7. D. I. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilise seaduse tähtsus . . . . .	29

### II peatükk. Aatomi ehitus.

§ 1. Sissejuhatus . . . . .	31
§ 2. Elektronide avastamine . . . . .	32
§ 3. Looduslik radioaktiivsus . . . . .	35
§ 4. Aatomituuma avastamine . . . . .	41
§ 5. Aatomi planetaarne mudel . . . . .	44
§ 6. Keemilise elemendi järjekorranumber ja tuuma laeng . . . . .	45
§ 7. Aatomi, elektroni ja tuuma mõõtmised . . . . .	47
§ 8. Aatomi elektronkatte ehitus . . . . .	50
§ 9. Keemiliste elementide kunstlik muundumine. Pröotonite ja neutronite avastamine. . . . .	56
§ 10. Aatomi tuuma koostis . . . . .	58
§ 11. Isotoobi mõiste . . . . .	60
§ 12. Keemiliste ühendite tekkimine aatomi ehituse teooria seisukohalt . . . . .	64
§ 13. Keemiliste elementide perioodilise seadus ja perioodiline süsteem aatomite ehituse õpetuse seisukohalt . . . . .	76

### III peatükk. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria alused.

§ 1. Hapete, aluste (leeliste) ja soolade vesilahuste iseärasused . . . . .	82
§ 2. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria . . . . .	84

§ 3. Dissotsiatsiooniprotsessi mehhanism . . . . .	85
§ 4. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon . . . . .	87
§ 5. Ioonide omadused . . . . .	88
§ 6. Ioonilised reaktsioonid. Lõpuni minevad vahetusreaktsioonid . . . . .	91
§ 7. Neutraliseerimisreaktsioonid . . . . .	92
§ 8. Pöörduvad reaktsioonid . . . . .	93
§ 9. Elektrolüüs . . . . .	94

#### IV peatükk. Lämmastikurühma keemilised elemendid.

§ 1. Sissejuhatus . . . . .	97
§ 2. Lämmastik	
1. Lämmastik — <i>Nitrogenium</i> . . . . .	97
2. Ammoniaak . . . . .	102
3. Lämmastiku ühendid hapnikuga . . . . .	112
4. Lämmastikhape . . . . .	114
5. Seotud lämmastiku tähtsusest taimede ja loomade elus . . . . .	125
6. Lämmastikuühendite tähtsus NSV Liidu rahvamajanduses . . . . .	131
7. Lämmastikväetiste tootmine . . . . .	131
§ 3. Keemilise protsessi üldteaduslikud põhimõtted . . . . .	135
§ 4. Keemiatööstuse organiseerimise põhimõtted . . . . .	137
§ 5. Teaduse ja tööstuse koostöö . . . . .	140
§ 6. Fosfor	
1. Fosfor — <i>Phosphorus</i> . . . . .	141
2. Fosfori ühendid hapnikuga . . . . .	148
3. Fosforiühendite osatähtsus loomade ja taimede elus . . . . .	151
4. Fosforväetisi . . . . .	153
5. Superfosfaadi tootmine . . . . .	156
6. Mineraalväetiste tööstus NSV Liidus . . . . .	157
§ 7. Lämmastikurühma keemiliste elementide iseloomustus . . . . .	159

#### Laboratoorsed tööd.

Laboratoorne töö nr. 1. Tutvumine ammoniaagi ja tema omadustega . . . . .	161
Laboratoorne töö nr. 2. Lämmastiku oksüüdide saamine ja tutvumine nende omadustega . . . . .	163
Laboratoorne töö nr. 3. Tutvumine lämmastikhappe ja tema soolade omadustega . . . . .	165
Laboratoorne töö nr. 4. Mõnede väetusainetena kasutatavate soolade saamine . . . . .	167
Laboratoorne töö nr. 5. Mineraalväetise liigi kindlakstegemine	168
Laboratoorne töö nr. 6. Eksperimentaalsed tööd teemal „Lämmastik ja fosfor“ . . . . .	169
Lisa 1. Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud . . . . .	171
Lisa 2. Soolade ja aluste lahustuvus vees . . . . .	172

Приикман Карл Янович  
ХИМИЯ ДЛЯ IX КЛАССА

На эстонском языке

Эстонское Государственное Издательство  
Таллин, Пярнуское шоссе, 10

\*

Toimetaja H. Karik

Tehniline toimetaja A. Tõnisson

Korrektorid L. Kukk ja M. Järvekülg

Ladumisele antud 7. XII 1960. Trükkimisele antud 12. I 1961. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 11. Arvutuspoognaid 11,44. Trükiarv 8000. Tell. nr. 1828. Trükikoda „Punane Täht“, Tallinn, Pikk t. 54/58.

Hind 22 kop.

22 kop.

A-23567

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00367018 1