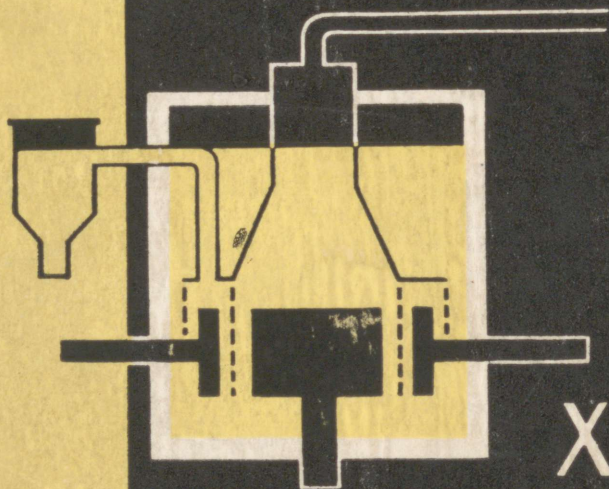


H. KARIK K. PRINKMAN
V. RATASSEPP

KEEMIA



X
KLASSILE

D. MENDELEJEVI

Perioodid	Read	K e e m i l i s t e e l e				
		I	II	III	IV	V
I	1	H ^{1,00797} ¹ Vesinik				
II	2	Li ^{6,939} ³ Liitium	Be ^{9,0122} ⁴ Berüllium	⁵ ^{10,811} B Boor	⁶ ^{12,01115} C Süsinik	⁷ ^{14,0067} N Lämmastik
III	3	Na ^{22,9898} ¹¹ Naatrium	Mg ^{24,312} ¹² Magneesium	¹³ ^{26,9815} Al Alumiinium	¹⁴ ^{28,086} Si Räni	¹⁵ ^{30,9738} P Fosfor
IV	4	K ^{39,102} ¹⁹ Kaalium	Ca ^{40,08} ²⁰ Kaltsium	Sc ^{44,956} ²¹ Skandium	Ti ^{47,90} ²² Tiitaan	V ^{50,942} ²³ Vanaadium
	5	²⁹ ^{63,54} Cu Vask	³⁰ ^{65,37} Zn Tsink	³¹ ^{69,72} Ga Gallium	³² ^{72,59} Ge Germaanium	³³ ^{74,9216} As Arseen
V	6	Rb ^{85,47} ³⁷ Rubiidium	Sr ^{87,62} ³⁸ Strontsium	Y ^{88,905} ³⁹ Ütrium	Zr ^{91,22} ⁴⁰ Tsirkoonium	Nb ^{92,906} ⁴¹ Nioobium
	7	⁴⁷ ^{107,870} Ag Hõbe	⁴⁸ ^{112,40} Cd Kadmium	⁴⁹ ^{114,82} In Indium	⁵⁰ ^{118,69} Sn Tina	⁵¹ ^{121,75} Sb Antimon
VI	8	Cs ^{132,905} ⁵⁵ Tseesium	Ba ^{137,34} ⁵⁶ Baarium	La* ^{138,91} ⁵⁷ Lantaan	Hf ^{178,49} ⁷² Hafnium	Ta ^{180,948} ⁷³ Tantaal
	9	⁷⁹ ^{196,967} Au Kuld	⁸⁰ ^{200,59} Hg Elavhõbe	⁸¹ ^{204,37} Tl Tallium	⁸² ^{207,19} Pb Plii	⁸³ ^{208,980} Bi Vismut
VII	10	Fr ⁽²²³⁾ ⁸⁷ Frantsium	Ra ⁽²²⁶⁾ ⁸⁸ Raadium	**Ac ⁽²²⁷⁾ ⁸⁹ Aktiinium	Ku ⁽²⁶⁰⁾ ¹⁰⁴ Kurfatsioovium	
Kõrgeimad soolafektiivavad oksiidid		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅
Kõrgeimad gaasilised vesinikühendid					RH ₄	RH ₃

* L a n t a

⁵⁸ ^{140,12} Ce Tseerium	⁵⁹ ^{140,907} Pr Praseodüüm	⁶⁰ ^{144,24} Nd Neodüüm	⁶¹ ⁽¹⁴⁷⁾ Pm Prometiium	⁶² ^{150,35} Sm Samaarium	⁶³ ^{151,96} Eu Euroopium	⁶⁴ ^{157,25} Gd Gadolinium
--	---	---	---	---	---	--

** A k t i i n i

⁸⁹ ⁽²²⁷⁾ Ac Aktiinium	⁹⁰ ^{232,038} Th Toorium	⁹¹ ⁽²³¹⁾ Pa Protaktiinium	⁹² ^{238,03} U Uraan	⁹³ ⁽²³⁷⁾ Np Neptuunium	⁹⁴ ⁽²⁴²⁾ Pu Plutoonium	⁹⁵ ⁽²⁴³⁾ Am Ameriitsium	⁹⁶ ⁽²⁴⁷⁾ Cm Küürium
--	--	--	--	---	---	--	--

PERIODILISUSE SÜSTEEM

m e n t i d e r ü h m a d

VI		VII	VIII	
		(H)	² 4,0026 He Heelium	
⁸ 15,9994 O Hapnik	⁹ 18,9984 F Fluor	¹⁰ 20,183 Ne Neoon		
¹⁶ 32,064 S Väävel	¹⁷ 35,453 Cl Kloor	¹⁸ 39,948 Ar Argoon		
²⁴ Cr 51,996 Kroom	²⁵ Mn 54,9380 Mangaan		²⁶ Fe 55,847 Raud	²⁷ Co 58,9332 Koobalt
				²⁸ Ni 58,71 Nikkel
³⁴ Se 78,96 Sleen	³⁵ Br 79,909 Broom	³⁶ Kr 83,80 Kruptoon		
⁴² Mo 95,94 Molibdeen	⁴³ Tc (97) Tehneetsium		⁴⁴ Ru 101,07 Ruteenium	⁴⁵ Rh 102,905 Roodium
				⁴⁶ Pd 106,4 Pallaadium
⁵² Te 127,60 Telluur	⁵³ I 126,9044 Jood	⁵⁴ Xe 131,30 Ksenoon		
⁷⁴ W 183,85 Volfram	⁷⁵ Re 186,2 Reenium		⁷⁶ Os 190,2 Osmium	⁷⁷ Ir 192,2 Iriidium
				⁷⁸ Pt 195,09 Plaatina
⁸⁴ Po (210) Poloonium	⁸⁵ At (210) Astaat	⁸⁶ Rn (222) Radoon		
RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄		
RH ₂	RH			

n i i d i d

⁶⁵ Tb 158,924 Terbium	⁶⁶ Dy 162,50 Düsproosium	⁶⁷ Ho 164,930 Holmium	⁶⁸ Er 167,26 Erbium	⁶⁹ Tm 168,934 Tuulium	⁷⁰ Yb 173,04 Üterbium	⁷¹ Lu 174,97 Luteetsium
--	---	--	--------------------------------------	--	--	--

u m i r i d a

⁹⁷ Bk (247) Berkeelium	⁹⁸ Cf (248) Kalifornium	⁹⁹ Es (254) Einsteinium	¹⁰⁰ Fm (253) Fermium	¹⁰¹ Md (256) Mendeleevium	¹⁰² No (255) Nobeelium	¹⁰³ Lw Laurentsium
---	--	--	---------------------------------------	--	---	----------------------------------

NA A-29868
H. KARIK, K. PRINKMAN, V. RATASSEPP

KEEMIA

X KLASSILE

6. trükk

Kunstiliselt kujundanud G. Pant

Kinnitatud
Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt

N

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
427829

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

I peatükk.

METALLID.

§ 1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis.

Juhindudes joonisest 1 vastata järgmistele küsimustele: 1) kus ja missugustes pea- ja kõrvalalarühmades asetsevad metallid, 2) nimetada need metallid, 3) kus asetsevad metallid perioodides? Tänapäeval tuntud 104 keemilisest elemendist on enamus metallid.

Kui tõmmata keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis diagonaal vesinikust kuni astaadini, jättes seejuures välja metallidest koosneva VIII rühma, siis vasakpoolses (alumises) kolmnurgas asuvad ainult metallid. Elementide asetust elementide perioodilisuse süsteemis kujutab näitlikult tabel 1; tabeli täitmata ruutudes asetsevad metallid.

Tabel 1.

Perioodid	Keemiliste elementide rühmad								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
I	H	—	—	—	—	—	—	Metallid	He
II			B	C	N	O	F		Ne
III				Si	P	S	Cl		Ar
IV					As	Se	Br		Kr
V						Te	I		Xe
VI							At		Rn
VII		Metallid							

Vaadeldes keemiliste elementide asetust perioodilisuse süsteemis, leiame järgmised seaduspärasused.

Esimesel kohal igas perioodis on teravalt avalduvate metalliliste omadustega elemendid — leelismetallid (erandiks on I periood). Perioodis leelismetallile järgnevatel keemilistel elementidel nõrgenevad metallilised omadused järk-järgult, mis on seletatav sellega, et igas perioodis väheneb elemendi tuumalaengu suurenemisega aatomi raadius, mistõttu valentselektronid hoitakse tugevamini kinni.

Metallide aatomite suuremast raadiusest tingituna hoiab aatomituum valentselektrone nõrgemini kinni. Seepärast võivad metallide aatomid kergesti kaotada valentselektrone ja muutuda positiivselt laetud ionideks. Tüüpiliste metallide aatomitel on väike arv valentselektrone — 1, 2, 3.

Tabel 2.

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

Elementide rühmad										
Perioodid	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		0
I	H ¹ Vesinik									² He Heelium
II	³ Li Litium	⁴ Be Berüllium	⁵ B Boor	⁶ C Süsinik	⁷ N Lämmastik	⁸ O Hapnik	⁹ F Fluor			¹⁰ Ne Neoon
III	¹¹ Na Naatrium	¹² Mg Magneesium	¹³ Al Alumiinium	¹⁴ Si Räni	¹⁵ P Fosfor	¹⁶ S Väävel	¹⁷ Cl Kloor			¹⁸ Ar Argoon
IV	¹⁹ K Kaalium	²⁰ Ca Kaltsium	²¹ Sc Skandium	²² Ti Titaan	²³ V Vanadium	²⁴ Cr Kroom	²⁵ Mn Mangaan	²⁶ Fe Raud	²⁷ Co Koobalt	²⁸ Ni Nikkel
	²⁹ Cu Vask	³⁰ Zn Tsink	³¹ Ga Gallium	³² Ge Germaanium	³³ As Arseen	³⁴ Se Selenium	³⁵ Br Broom			³⁶ Kr Krüptoon
V	³⁷ Rb Rubiidium	³⁸ Sr Strontsium	³⁹ Y Ütrium	⁴⁰ Zr Tsirkoonium	⁴¹ Nb Niobium	⁴² Mo Molibdeen	⁴³ Tc Tehneetsium	⁴⁴ Ru Ruteenium	⁴⁵ Rh Roodium	⁴⁶ Pd Palladium
	⁴⁷ Ag Hõbe	⁴⁸ Cd Kaadmium	⁴⁹ In Indium	⁵⁰ Sn Tina	⁵¹ Sb Antimon	⁵² Te Telluur	⁵³ I Jood			⁵⁴ Xe Ksenoon
VI	⁵⁵ Cs Tseesium	⁵⁶ Ba Baarium	⁵⁷ La Lantaan	⁷² Hf Hafnium	⁷³ Ta Tantaal	⁷⁴ W Volfram	⁷⁵ Re Reenium	⁷⁶ Os Osmium	⁷⁷ Ir Iridium	⁷⁸ Pt Plaatina
	⁷⁹ Au Kuld	⁸⁰ Hg Elavhõbe	⁸¹ Tl Tallium	⁸² Pb Plii	⁸³ Bi Vismut	⁸⁴ Po Poloonium	⁸⁵ At Astaat			⁸⁶ Rn Radoon
VII	⁸⁷ Fr Frantsium	⁸⁸ Ra Raadium								

Lantaniidid

Ce ⁵⁸ Tseerium	Pr ⁵⁹ Protaktinium	Nd ⁶⁰ Neodüüm	Pm ⁶¹ Promee- tium	Sm ⁶² Samaa- rium	Eu ⁶³ Eyroo- rium	Gd ⁶⁴ Gadoli- nium	Tb ⁶⁵ Terbium	Dy ⁶⁶ Düsproo- sium	Ho ⁶⁷ Holmium	Er ⁶⁸ Erbium	Tu ⁶⁹ Tuulium	Yb ⁷⁰ Öter- bium	Lu ⁷¹ Luteet- sium
------------------------------	----------------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------	--------------------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Aktiiniumirida

Ac ⁸⁹ Akti- nium	Th ⁹⁰ Tora- nium	Pa ⁹¹ Protak- tiinium	U ⁹² Uraan	Np ⁹³ Neptu- nium	Pu ⁹⁴ Plutoo- nium	Am ⁹⁵ Ameri- ium	Cm ⁹⁶ Küuroo- mium	Bk ⁹⁷ Berke- lium	Cf ⁹⁸ Kalifor- nium	Es ⁹⁹ Einstei- nium	Fm ¹⁰⁰ Fermium	Md ¹⁰¹ Mende- lee- vium	No ¹⁰² Nobe- rium	Lw ¹⁰³ Laurent- sium
-----------------------------------	-----------------------------------	--	--------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	------------------------------	---	------------------------------------	---------------------------------------

Tingmärgid:

Metallid

Inertgaasid

Kunstlikult saadud
radioaktiivsed elemendid

Mittemetallid

Radioaktiivsed elemendid

Viirutusega on märgitud
haruldased elemendid

Joonis 1. D. Mendeleevi perioodilisuse süsteem.

Rühmades asetsevate keemiliste elementide tuumalaengu järkjärgulise kasvamisega suurenevad elementide aatomite raadiused. Järelikult nõrgeneb ka valentselektromide kinnihoidmine ning aatomid võivad kergemini kaotada valentselektrone. Seega suurenevad rühmades elementide metallilised omadused koos järjenumbri suurenemisega.

Näitena vaatleme II ja III perioodi keemiliste elementide aatomite skeeme (vt. tabel 2).

§ 2. Leelismuldmetallid.

Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemist nähtub, et teise rühma keemilised elemendid jagunevad keemiliste omaduste poolest kahte alarühma: peaalarühma ja kõrvalalarühma (nn. tsiingi alarühma). Peaalarühma, mida tavaliselt nimetatakse berülliumi alarühmaks, kuuluvad elemendid berüllium (Be), magneesium (Mg), kaltsium (Ca), strontsium (Sr), baarium (Ba) ja radium (Ra). Selle alarühma elementidest tuntakse kaltsiumi, strontsiumi ja baariumi juba möödunud sajandi algusest leelismuldmetallide nimetuse all. Nimetus «leelismuldmetallid» on tingitud sellest, et mainitud kolme elemendi vees vähe lahustuvad oksiidid (tolleaegse nimetuse järgi «mullad») annavad veele tugeva leeliselise reaktsiooni. Keemiliste omaduste tõttu kuulub leelismuldmetallide hulka veel radium.

Leelismuldmetallide tähtsaima esindajana käsitleme järgnevalt kaltsiumi.

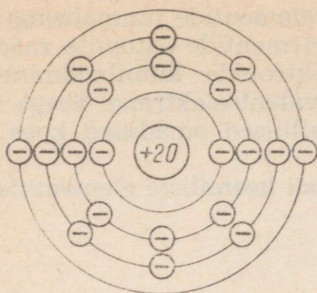
1. Kaltsium — *Calcium*.

Keemiline märk Ca.

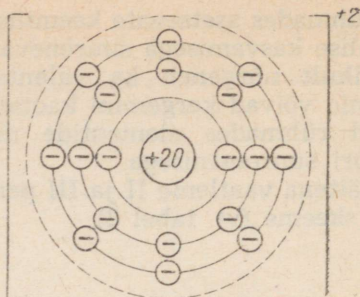
Aatomkaal 40; järjenumber 20.

Kaltsiumi sai esmakordselt inglise keemik H. Davy 1808. a.

Kaltsium asetseb keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi teise rühma peaalarühmas ja neljandas perioodis. Kuna kaltsiumi järjenumber on 20 ja aatomkaal 40, siis võime Mendelejevi perioodilisuse süsteemi põhjal järeldada, et kaltsiumi aatomi tuum sisaldab 20 prootonit ja 20 neutronit ning tuuma ümber tiirleb 20 elektroni. Kaltsiumi aatomi elektronid paiknevad neljal elektronikihil. Sisemisel elektronikihil on kaks elektroni, järgmisel elektronikihil kaheksa, kolmandal samuti kaheksa ja neljandal elektronikihil kaks elektroni (joonis 2).



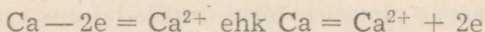
<i>Kaltsiumi aatom</i>	
<i>Tuumalaeng</i>	<i>+20</i>
<i>Kõikide elektronide</i>	
<i>laengute summa</i>	<i>-20</i>
<i>Aatomi laeng</i>	<i>0</i>



<i>Kaltsiumioon</i>	
<i>Tuumalaeng</i>	<i>+20</i>
<i>Kõikide elektronide</i>	
<i>laengute summa</i>	<i>-18</i>
<i>Ioni laeng</i>	<i>+2</i>

Joonis. 2. Kaltsiumi aatomi ja kaltsiumiooni ehituse skeem.

Kaltsiumi aatomi kaks valentselektroni asetsevad tuumast suhteliselt kaugel, mistõttu nad on tuumaga nõrgalt seotud. Keemilisel reaktsioonil loovutab kaltsiumi aatom kergesti oma valents-elektronid ja muutub kaltsiumiooniks (joonis 2):



Ühendites on kaltsium positiivselt kahevalentne.

Küsimusi ja ülesandeid.

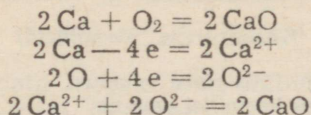
1. Mitme valentne on kaltsium ühendites ja mis toimub kaltsiumi aatomi üleminekul iooniks?
2. Iseloomustada kaltsiumi asetust keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis ning joonestada kaltsiumi aatomi ja kaltsiumiooni ehituse skeemid.
3. Kuidas muutuvad elementide omadused a) perioodis, b) rühmas?
4. Mida nimetatakse a) positiivseks, b) negatiivseks valentsiks?
5. Kuidas nimetatakse aatomi väliskihi elektrone?

2. Kaltsiumi omadused.

Kaltsium on hõbevalge ja võrdlemisi kõva (ligikaudu vase kõvadusega) metall, erikaaluga 1,55. Ta on keemiliselt väga aktiivne. Metallide aktiivsuse reas asetseb kaltsium selle rea vasakul poolel naatriumi ja magneesiumi vahel. Kaltsium reageerib paljude mittemetallide ning liitainetega.

*Kaltsiumi reageerimine hapniku
ning teiste mittemetallidega.*

Kaltsium reageerib energiliselt hapnikuga, mistõttu ta õhu käes seistes kattub kiiresti koheda valge kaltsiumoksiidi kihiga. Seepärast tuleb kaltsiumi hoida hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Kuumutamisel süttib kaltsium ja põleb ereda oranž-punase leegiga, muutudes seejuures valgeks pulbriks — kaltsiumoksiidiks:



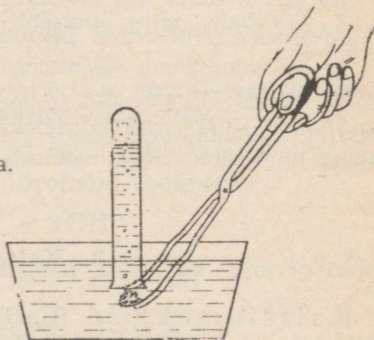
Kaltsium ühineb vahetult ka halogeenidega ning kuumutamisel väävli, lämmastiku ja süsinikuga.

Kaltsiumi reageerimine liitainetega.

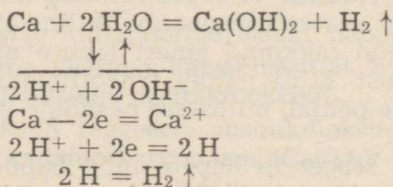
Kaltsium reageerib veega juba tavalisel temperatuuril.

Katse 1. Täidame katseklaasi veega ja asetame selle veega täidetud kaussi, nagu on näidatud joonisel 3. Mähime kaltsiumitüki marlisse ja viime ta tiiglitangide abil katseklaasi alla vette. Mida täheldame? Kui katseklaas on gaasiga täitunud, viime ta (ilma ümber pööramata) põleti leeki. Milline gaas eraldub reaktsioonil? Miks muutub lahus häguseks? Määrame indikaatorite abil lahuse reaktsiooni.

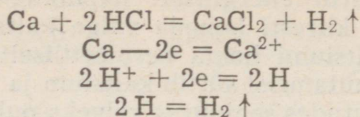
Joonis. 3. Kaltsiumi reageerimine veega.



Kaltsium tõrjub veest vesiniku välja ning reaktsiooni tulemusena moodustub kaltsiumhüdroksiid:

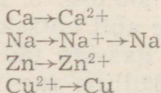


Kaltsium reageerib energiliselt hapetega. Ka sel puhul eraldub vesinik ning tekib vastava happe sool. Näiteks:



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada kaltsiumi füüsikalisi omadusi.
2. Nimetada kaltsiumi keemilisi omadusi.
3. Võrrelda kaltsiumi reageerimist vee ja lahjendatud hapetega. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Mida nimetatakse oksüdeerijaks, mida redutseerijaks? Tuua näiteid.
5. Koostada keemilised võrrandid: a) magneesium ja hapnik, b) tsink ja lahjendatud soolhape.
Näidata, mis oksüdeerub, mis redutseerub ning mis on oksüdeerija, mis redutseerija.
6. Kirjutada keemilised võrrandid reaktsioonide kohta, kus toimuvad järgmised muundumised:



7. Kirjutada keemilised võrrandid kaltsiumi reageerimise kohta kloori ja väävliga. Näidata, mis seejuures oksüdeerub ja mis redutseerub.
8. Arvutada, mitu protsenti kaltsiumi sisaldub dolomiidis ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).
9. Kui suur kogus vesinikku (ruumalaliselt ja kaaluliselt) eraldub 2 g kaltsiumi reageerimisel 20 g 15% -lise soolhappega?
10. Mitu grammi kaltsiumi kulub a) 5 mooli, b) 144 g vee lagundamiseks? Mitu grammi vesinikku eraldub seejuures? Kui suur on selle vesinikukoguse ruumala normaaltingimustel?

3. Kaltsiumiühendid.

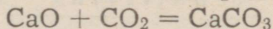
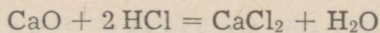
Kaltsiumoksiid (CaO) on tahke valge aine, mis sulab väga kõrgel temperatuuril. Kaltsiumoksiid reageerib energiliselt veega.

Katse 1. Võtame portselankaussi veidi kaltsiumoksiidi ja valame sellele vähehaaval vett peale. Segu hakkab kihisema ja soojeneb niivõrd, et osa vett aurustub. Milline aine tekib?

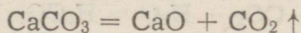
Valmistame nüüd tekkinud ainest lahuse ning lisame sellele fenoolftaleiini lahust. Mida näitab fenoolftaleiini värvumine?

Järel dame katse põhjal, millisesse oksiidide klassi kuulub kaltsiumoksiid.

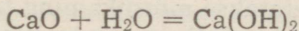
Kaltsiumoksiid reageerib hapete ning happeliste oksiididega, moodustades vastavaid soolasid. Näiteks:



Kaltsiumoksiidi tuntakse igapäevases elus kustutamata lubja nimetuse all. Tööstuslikult saadakse teda lubjakivi kuumutamisel (nn. lubjapõletamisel) vastavates ahjudes. Kõrgel temperatuuril laguneb lubjakivi (kaltsiumkarbonaat) kaltsiumoksiidiks (kustutamata lubjaks) ja süsinikdioksiidiks:



Valades kustutamata lubjale vett, imub see lubjatükkidesse ning reageerib viimastega. Seda protsessi nimetatakse lubja kustutamiseks ja saadud ainet kustutatud lubjaks:



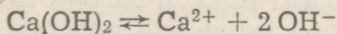
Lubi on lähteaineks paljude ehitusmaterjalide tootmisel. Eesti NSV lubjatööstuse kiire kasv nähtub järgneva tabeli arvudest:

Tabel 3.

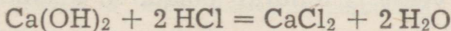
	1940. a.	1945. a.	1950. a.	1958. a.	1960. a.	1965. a.
Lubjatoodang (tuh. t) . . .	37,0	14,1	71,1	169,4	185,0	258,0

ENSV tähtsamad lubjatehased asuvad Männikul, Tamsalus ja Rakkes.

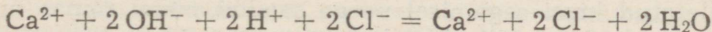
Kaltsiumhüdrokksiid $[\text{Ca(OH)}_2]$ on valge tahke aine, mis lahustub vees vähesel määral. Kaltsiumhüdrokksiidi vesilahust nimetatakse lubjaveeks, viimasel on leeliseline reaktsioon. Vesilahuses dissotsieerub kaltsiumhüdrokksiid ioonideks:



Kaltsiumhüdrokksiid reageerib kergesti hapetega, moodustades seejuures soola ja vee. Näiteks:



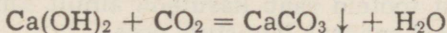
ehk ioonilisel kujul:



Alusena reageerib kaltsiumhüdrokksiid happeliste oksiididega.

Katse 2. Võtame veerand katseklaasitäit kaltsiumhüdrokksiidi lahust ja juhime lahusesse süsinikdioksiidi.

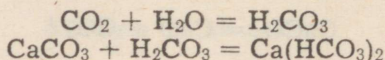
Kaltsiumhüdrokksiid reageerib süsinikdioksiidiga, moodustades vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi (CaCO_3):



Lubjavesi on reaktiiviks süsinikdioksiidi avastamisel.

Katse 3. Juhime kaltsiumhüdroksiidi lahusesse süsinikdioksiidi, kuni esialgselt tekkinud sade lahustub ja lahus muutub taas selgeks. Miks?

Katse käigus tekib vees lahustuv happeline sool — kaltsiumvesinikkarbonaat $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$:



Kaltsiumhüdroksiidi ehk kustutatud lubja kasutatakse juba vanast ajast sideainena kivehitiste püstitamisel. Kustutatud lubja, liiva ja vee segu nimetatakse mördiks ning tarvitatakse sideainena müüride ladumisel (lubimört) ja seinte krohvimisel. Kustutatud lubja kasutamine sideainena põhineb kaltsiumhüdroksiidi omadusel ühineda õhus oleva süsinikdioksiidiga, kusjuures tekkiv kaltsiumkarbonaat aitab kaasa kogu mördi- või krohvimassi kivistumisele. Lubimördi kivistumisel eraldub vesi, seepärast on värskest krohvitud ruumid alati niisked. Niisuguste ruumide kuivamise kiirendamiseks soovitatakse nendesse paigutada lahtisi, koksiga köetavaid ahje.

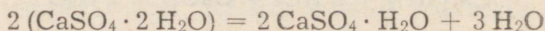
Peale selle kasutatakse lubja laialdaselt keemiatööstuses, näiteks sooda, kaltsiumkarbiidi, kaltsiumnitraadi, kloorlubja ja paljude teiste ainete tootmisel.

Põllumajanduses kasutatakse kustutatud lubja happeliste muldade «lubjamiseks» ning taimehaiguste ja -kahjurite tõrjevahendite valmistamisel.

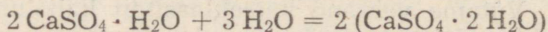
Lubja kasutatakse tänapäeval ka lubi-liivsete tehiskivide — silikaatkivide (silikaattellis, silikaatbetoon) valmistamiseks.

Kaltsiumsulfaat (CaSO_4) on vees raskesti lahustuv valge kristalne aine. Looduses leidub teda mineraal kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) kujul.

Soojendamisel temperatuurini $150\text{—}170^\circ\text{C}$ kaotab kips osa keemiliselt seotud veest ja muutub põletatud kipsiks:



Põletatud kipsi segamisel veega saadud püdel tainas muutub lühikese aja pärast jälle kipsiks, seejuures kõvastub mass vastupidise reaktsiooni tõttu:

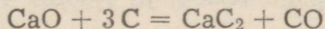


Selle omaduse tõttu kasutatakse põletatud kipsi krohvitöödel ja mitmesuguste kipsvalandite ning lahaste valmistamiseks. Kips-krohvi ja kipsist tooteid saab kasutada ainult kuivades kohtades, kuna kips vähesel määral lahustub vees.

Kaltsiumfluoriid (CaF_2) on vees raskesti lahustuv aine. Looduses leidub teda sulapaona. Sulapagu kasutatakse rübustina malmi tootmisel (sulamistemperatuuri alandamiseks).

Kaltsiumkloriid (CaCl_2) on hügrooskoopne kristalne aine. Teda kasutatakse sageli gaaside kuivatamiseks, õhu kuivatamiseks eksikaatorites jm. Tavaliselt kaubastatakse teda $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ näol.

Kaltsiumkarbiidi (CaC_2) saadakse söe ja lubja segu kuumutamisel elektriühikus:



Käesoleval ajal leiab aga kaltsiumkarbiidi tootmisel enam kasutamist uus meetod, mis ei nõua elektrienergia suurt kulu. Sellekohaselt saadakse reaktsiooniks vajalik kõrge temperatuur (2000°C) šahtahjudes, millesse puhutakse hapnikuga rikastatud õhku.

Kaltsiumkarbiid on hallika värvusega tükiline aine, mille reageerimisel veega saadakse atsetüleen (C_2H_2).

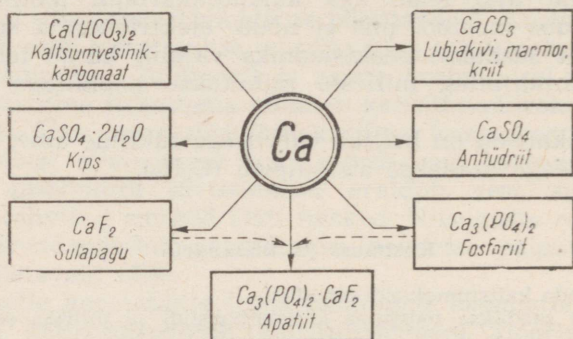
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada kaltsiumoksiidi omadusi.
2. Kuidas saadakse tööstuses kaltsiumoksiidi ja milleks seda kasutatakse?
3. Missugune on kaltsiumoksiidi tööstuslik nimetus?
4. Nimetada kaltsiumoksiidi omadusi. Kirjutada tema tekkimisreaktsiooni võrrand.
5. Mida nimetatakse kustutatud lubjaks ja kuidas seda saadakse? Mis on lubjapiim?
6. Milleks kasutatakse kustutatud lubja?
7. Kirjeldada kaltsiumvesinikkarbonaadi tekkimist ning kirjutada vastava reaktsiooni võrrand.
8. Milline keemiline protsess kulgeb lubimördi kivistumisel?
9. Kuidas kiirendada kivistumisprotsessi pärast krohvimist? Kuidas vabaneda pärast krohvimist tekkinud niiskusest?
10. Ülehulgas võetud soolhappe toimel 10 g lubjakivisse eraldus kaks liitrit süsinikdioksiidi. Kui palju kustutatud ja kui palju kustutamata lubja võib saada ühest tonnist niisugusest lubjakivist?
11. Kirjutada põletatud kipsi tekkimisreaktsiooni võrrand. Milleks kasutatakse kipsi?
12. Mitu liitrit fluorvesinikku saadakse 3 mooli kaltsiumfluoriidi reageerimisel väävelhappega?
13. Kui palju kaltsiumoksiidi saadakse: a) 4 grammaatomi kaltsiumi põletamisel õhus, b) 200 g kriidi kuumutamisel, c) 2 tonni lubjakivi «põletamisel», kui selles on 5% lisandeid?
14. Mitu grammi $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ on vaja võtta 500 g 5%-lise kaltsiumkloriidi lahuse valmistamiseks?
15. Happeliste muldade lubjamiseks antakse põllu ühele hektarile kaltsiumiühendeid, arvestatult kaltsiumoksiidile, 3,5 t CaO . Mitu tonni järvekriiti, mis sisaldab 95% CaCO_3 , on vaja 20 ha põllumaa lubjamiseks?

4. Kaltsiumiühendid looduses.

Nagu eespool nägime, reageerib kaltsium kergeti liht- ning liitainetega, mistõttu looduses teda vabal kujul ei leidu. Kaltsiumi esineb looduses peamiselt süsihappe, väävelhappe ja fosforhappe sooladena, mis mineraalide ja kivimite kujul on laialt levinud.

Looduses leiduvatest kaltsiumiühenditest on tähtsamad lubjakivi, kriit ja marmor (CaCO_3), kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), apatiit ja fosforiit [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], sulapagu (CaF_2) jt. (joonis 4).



Joonis 4. Tähtsamad looduslikud kaltsiumiühendid.

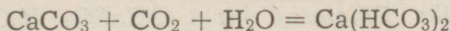
Peale selle sisaldub kaltsiumiühendeid looduslikes vetes kaltsiumsulfaadi (CaSO_4) ja kaltsiumvesinikkarbonaadi [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$] kujul. Mitmesuguseid kaltsiumiühendeid esineb ka taimsetes ja loomsetes organismides, näiteks luudes sisaldub rohkesti kaltsiumfosfaati.

Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3) kuulub looduses esineva lubjakivi (paekivi), kriidi ja kohati ka marmori suuri lademeid moodustavate kivimite koosseisu. Põhja-Eesti aluspõhjaks on paas. Lubjakivi kasutatakse ehituskivina ning tähtsate sideainete — lubja ja tsemendi toorainena. Marmorit kasutatakse skulptuurtöödeks, elektri jaotustahvlite valmistamiseks, hoonete sise- ja välisarhitektuuriliseks kujundamiseks jne. Kriiti kasutatakse valgendamiseks, hambapulbri ja lihvimisainete valmistamisel jm.

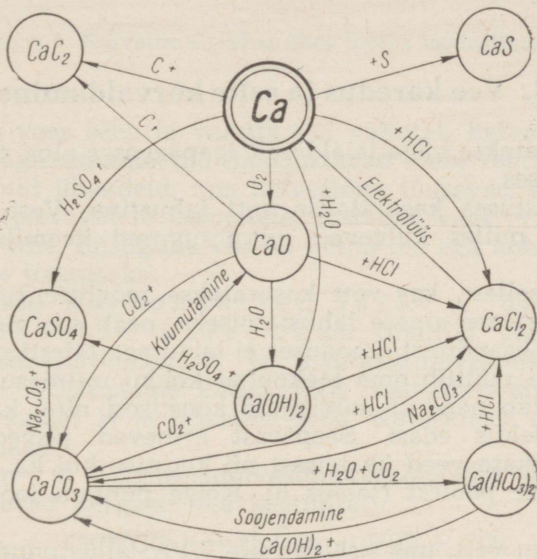
Suuremad paekarjäärid Eesti NSV-s on Maardus ja Lasnamäel (Tallinnas). Vasalemmas ja Padisel kaevandatakse nn. vasalemma marmorit. Rikkalikud dolomiidivarud ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) asuvad Saaremaal Kaarma lähedal. Dolomiiti ehk nn. saaremaa marmorit kasutatakse dekoratiivkivina uusehituste püstitamisel.

Kaltsiumvesinikkarbonaat. Kaltsiumkarbonaat on

vees praktiliselt lahustumatu aine, kuid süsinikdioksiidi toimel muutub ta vees kergemini lahustuvaks aineks — kaltsiumvesinikkarbonaadiks $[Ca(HCO_3)_2]$:



Looduses kulgeb mainitud reaktsioon pinna- ja põhjavete osavõtul. Maasügavustes voolavad süsinikdioksiidiga küllastatud veed muudavad kaltsiumkarbonaadi lahustuvaks kaltsiumvesinikkarbonaadiks ja kannavad seda lahustunud olekus edasi. Aja jooksul



Joonis 5. Kaltsiumi ja tema ühendite vastastikuse seose skeem.

võivad sel viisil lubjakivilademetes tekkida hiiglasuured maa-alused koopad ja ka maa-alused jõed ning järved. Niiviisi moodustuvad ka stalaktiidid ja stalagmiidid.

Kaltsiumsulfaati leidub looduses kipsina ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Looduslik veevaba kaltsiumsulfaat kannab mineraloogilist nime — anhidriit.

Kokkuvõte.

Kaltsium on aktiivne leelismuldmetall. Ta reageerib energiliselt paljude liht- ja liitainetega. Kuna õhus kattub ta kiiresti kaltsiumoksiidi kihiga, siis säilitatakse teda hermeetiliselt suletud

õõs või petrooleumis. Tähtsamateks kaltsiumiühenditeks on kaltsiumoksiid ehk kustutamata lubi, mida saadakse lubjakivi «põletamisel». Kaltsiumhüdroksiidi ehk kustutatud lupja kasutatakse sideainena ehitustel. Kaltsiumhüdroksiidi vesilahus on süsinikdioksiidi reaktiiviks. Põletatud kipsi ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kasutatakse krohvimistöödel ja kipsvalandite valmistamisel. Kaltsiumkloriidi kasutatakse tema hügrooskoopsuse tõttu gaaside kuivatamisel, kaltsiumkarbiidi (CaC_2) aga atsetüleen saamisel. Looduses leiduvatest kaltsiumiühenditest on tähtsamad lubjakivi, kriit ja marmor (CaCO_3), kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ning apatiit ja fosforiit [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$].

§ 3. Vee karedus ja selle kõrvaldamine.

Vett kasutatakse väga laialdaselt igapäevases elus, tööstuses ja põllumajanduses.

Keemiatööstuses kasutatakse vett lahustina. Vesi on selleks keskkonnaks, milles kulgevad mitmesugused keemilised reaktsioonid.

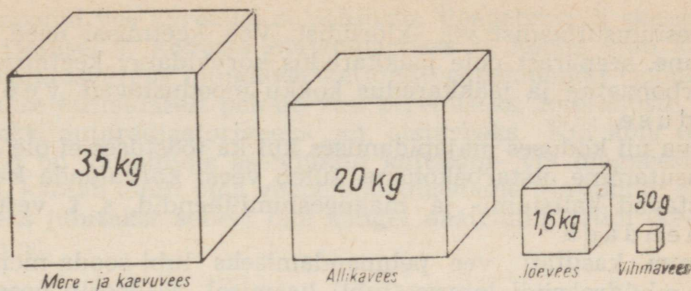
Sõltuvalt sellest, kas vett kasutatakse joogiveena, katlatoiteveena või tööstuses ainete lahustamiseks, peab see olema teatud määraneni vaba lisanditest. Looduses ei leidu aga täiesti puhast vett. Looduslik vesi puutub oma teekonnal kokku mitmesuguste kivimitega, lahustab nendest mõningaid koostisosi ning kannab neid lahustunud olekus edasi. Seepärast erinevad järvede, jõgede, merede ja allikate veed üksteisest nii koostise kui ka lahustunud ainete sisalduse poolest (joonis 6). Kõige puhtam looduslik vesi on vihmavesi.

Looduslikku vett, mis sisaldab üle 0,1% lahustunud mineraalaineid, nimetatakse mineraalseks veeks, sellest väiksema sisaldusega aga mageveeks.

Looduslik vesi sisaldab alati mitmesuguseid kaltsiumi- ja magneesiumiühendeid — sulfaate, vesinikkarbonaate ja kloriide. Vett, mis sisaldab palju kaltsium- ja magneesiumioone, nimetatakse kareteks veeks. Vähe või üldse mitte kaltsium- ja magneesiumioone sisaldavat vett nimetatakse pehmeks veeks. Loodusliku vee karedus on väga suurtes piirides kõikuv.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi 4—5 ml kaltsiumhüdroksiidi lahust ja juhime sellesse süsinikdioksiidi, kuni esialgu tekkinud kaltsiumkarbonaadi sade lahustub.

Lahusesse moodustub kaltsiumvesinikkarbonaati sisaldav kare vesi. Teise katseklaasi võtame niisama palju küllastunud kaltsiumsulfaadi lahust ($0,2\text{ g CaSO}_4$ — 100 g vees). Kolmandasse katseklaasi võtame destilleeritud vett. Lisame igasse katseklaasi 1 ml seebi lahust, loksutame tugevasti ja asetame siis statiivi. Jälgime lahuste vahustumist ja vahu püsimist.



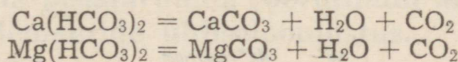
Joonis. 6. Kuivaine sisaldus ühes tonnis looduslikus vees. -

Karedas vees seep ei vahuta või vahutab halvasti, sest kaltsium- ja magneesiumioonid moodustavad seebi rasvhapetega vees lahustumatuid ühendeid, mis helvestena tõusevad veepinnale või sadestuvad pestavatele esemetele. Karedas vees ei kee pehmeks aedvili ega liha, niisugune vesi ei kõlba tee ega kohvi keetmiseks ning ei sobi joomiseks.

Eristatakse karbonaatset, jääk- ja üldkaredust. Karbonaatne karedus on tingitud vees lahustunud kaltsiumvesinikkarbonaadist ja magneesiumvesinikkarbonaadist.

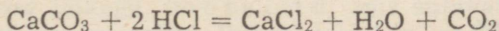
Katse 2. Valmistame katseklaasis kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust (vt. katset 1) ja keedame seda. Katseklaasi sadestub kaltsiumkarbonaat.

Kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadid on ebapüsivad ning lagunevad kergesti vee keetmisel:



Karbonaatne karedus on kõrvaldatav keetmisega, sellepärast nimetati seda varem ka mööduvaks kareduseks. Karbonaatse karedusega vee keetmisel sadestub keedunõu seintele ning põhja kaltsium- ja magneesiumkarbonaat, mida nimetatakse katlakiviks. Kestval kareda vee kasutamisel kattuvad aurukatla seinad ja torud paksu katlakivikihihiga. Katlakivi on halb soojusjuht, tema esinemise korral suureneb kütusekulu. Kui katlakivikihi paksus on 1 mm, suureneb kütusekulu umbes 5% võrra. Katlakivi söövitab ka aurukatelde ja torude seinu ning soodustab katlapleki tugevat ülekuumenemist, mistõttu katel võib lõhkeda.

Katse 3. Katses 2 sadestunud katlakivile lisame soolhapet:



Tööstuses kasutatakse katlakivi kõrvaldamiseks inhibeeritud soolhapet, mis ei toimi katlapleki materjalis.

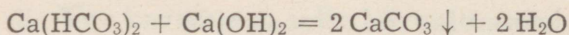
Jääkkaredus on tingitud vees lahustunud kaltsium- või

magneesiumsulfaadist või -kloriidist. Vee keetmisel need soolad ei lagune, seepärast pole jääkkaredus kõrvaldatav keetmisega.

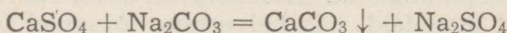
Karbonaatne ja jääkkaredus kokku moodustavad vee üldkareduse.

Kuna nii koduses majapidamises kui ka tööstuses ei ole kareda vee kasutamine otstarbekohane, tuleb veest kõrvaldada karedust põhjustavad kaltsiumi- ja magneesiumiühendid, s. t. vett tuleb pehendada.

Varem kasutati vee pehendamiseks lubi-sooda-menetlust. Kaltsiumhüdroksiidi lahuse (lubi) lisamisel reageerib vees sisalduv kaltsiumvesinikkarbonaat ja moodustab lahustumatu kaltsiumkarbonaadi:

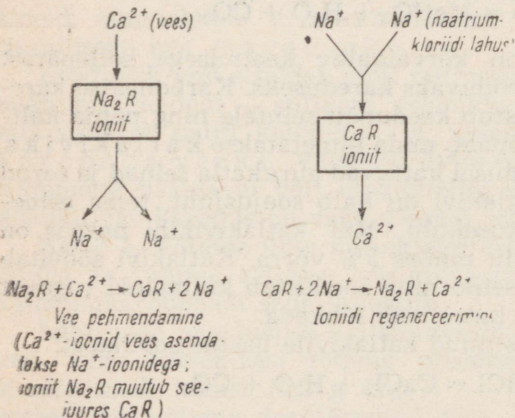
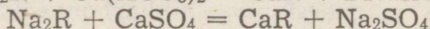
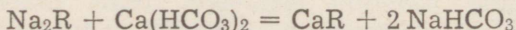


Naatriumkarbonaadi (sooda) lahusega reageerib kaltsiumsulfaat:

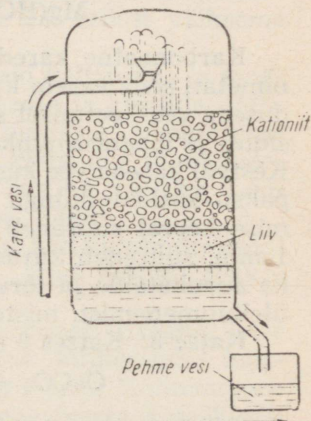


ja sadestub kaltsiumkarbonaadina. Seega kustutatud lubjaga kõrvaldatakse karbonaatne karedus ja soodaga jääkkaredus.

Käesoleval ajal pehmentatakse karedat vett ionititidega. Tavaliselt kasutatakse selleks kationiiti, mille valemite võib tinglikult tähistada Na_2R . Kationiit vahetab tema koostisse kuuluvad naatriumioonid vee karedust põhjustavate kaltsium- või magneesiumioonide vastu:



Joonis 7. Ionitide (Na_2R) kasutamise põhimõte ja regenereerimise skeem.



Joonis 8. Kationitveepehmemendi.

Naatriumioonid vee karedust ei põhjusta. Veepehmendi skeem on esitatud joonisel 7, koduses majapidamises ja koolis võib kasutada kaubandusvõrgus müüdavat kationiitveepehmemendit (joonis 8). Nii saadakse küllaldaselt pehme vesi pesemiseks, fotolahuste valmistamiseks, autoradiaatoriveeks jm. otstarbeks. Kui kõik naatriumioonid on kationiidis asendunud kaltsium- või magneesiumioonidega, kaotab ioniit oma veepehmenusvõime. Kationiidi regeeneerimiseks juhitakse sellest läbi kanget naatriumkloriidi (keedu-soola) lahust.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas erineb pehme vesi karedast veest a) koostiselt, b) omadustelt?
2. Mille poolest karbonaatne karedus erineb jääkkaredusest?
3. Iseloomustada tähtsamaid veepehmenusmenetlusi.
4. Võtta kolme katseklaasi kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust. Esimesse lisada kaltsiumhüdrosiidi lahust, teise — soolhapet, kolmandasse — naatriumkarbonaadi lahust. Seletada toimuvat ja kirjutada ionireaktsiooni võrrandid.
5. 100 ml loodusliku veega reageerimiseks kulus 4 ml 0,4%-list soolhapet. Mitu grammi kaltsiumvesinikkarbonaati selles vees sisaldus?
6. Kui palju kaltsiumkarbonaati sadestub katlakivina, kui keeta vett, milles on lahustunud 1,2 g kaltsiumvesinikkarbonaati?
7. Mitu grammi 10%-list väävelhapet kulub 5 g kaltsiumsulfaadi saamiseks?
8. Mitu grammi kaltsiumkloriid-6-vett kulub 150 g 10%-lise kaltsiumkloriidi lahuse valmistamiseks?

§ 4. II rühma peaalarühma (berüliumi alarühma) elementide üldiseloomustus.

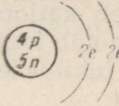
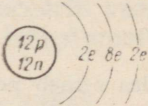
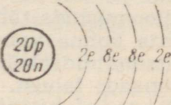
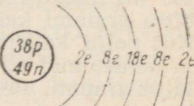
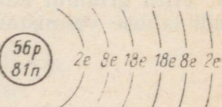
Sellesse alarühma kuuluvad keemilised elemendid on iga perioodi teiseks keemiliseks elemendiks. Järgnedes seega perioodis leelismetallidele, avaldavad II rühma peaalarühma kuuluvad keemilised elemendid metallilisi omadusi, kuigi nõrgemal määral kui nende kõrval olevad leelismetallid.

Tabelis 4 on toodud põhiaandmed II rühma peaalarühma keemiliste elementide aatomite ehituse kohta.

II rühma peaalarühma elementide aatomite välisel elektronikihil on kaks valentselektroni, mistõttu nad keemiliste reaktsioonide puhul moodustavad positiivselt kahevalentseid ioone.

II rühma peaalarühma kuuluvad keemilised elemendid on kõik kerged ja hõbedase läikega metallid, mis sulavad kõrgemal temperatuuril kui leelismetallid. Puhtal kujul on nad leelismetallidest kõvemad. Metallide aktiivsuse reas asetsevad nad selle rea vasakul poolel leelismetallide järel. Seega on nad keemiliselt küllalt aktiivsed, kuigi leelismetallidest vähem aktiivsed. See on tin-

Tabel 4.

Periood	Keemiline element	Aatomkaal	Tuumalaeng	Aatomi ehituse skeem
II	Be	9,0122	+4	
III	Mg	24,312	+12	
IV	Ca	40,08	+20	
V	Sr	87,62	+38	
VI	Ba	137,34	+56	
VII	Ra	226	+88	

gitud peaarühma elementide suuremast tuumalaengust, mistõttu nende elementide valentselektronid on tuumaga tugevamini seotud kui leelismetallide aatomite valentselektronid. Kuid II rühma peaarühma elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega berülliumilt raadiumini suureneb ka elektronikihtide arv aatomis ning seoses sellega ka aatomite raadius. Järelikult eralduvad kergemini ka peaarühma elementide aatomite valentselektronid ning seega suureneb ka nende keemiline aktiivsus samas järjekorras. Nad oksüdeeruvad suhteliselt kergesti, olles samal ajal tugevad redutseerijad.

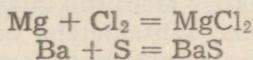
Tabelis 5 on toodud andmed II rühma peaarühma elementide tähtsamate omaduste kohta.

II rühma peaarühma metallid reageerivad kõik hapnikuga. Seejuures ilmneb aga nende erinev oksüdeerumismõime. Nii näiteks oksüdeeruvad berüllium ja magneesium õhu käes seistes

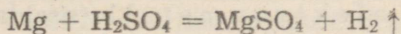
	Berü- lium (Be)	Magnee- sium (Mg)	Kalt- sium (Ca)	Stront- sium (Sr)	Baa- rium (Ba)	Raa- dium (Ra)
Aatomkaal	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226
Erikaal	1,9	1,74	1,54	2,6	3,5	5,0
Sulamispunkt (°C) . .	1285	651	850	770	704	960
Keemispunkt (°C) . .	2970	1107	1440	1370	1540	1140
Tuumalaeng	+4	+12	+20	+38	+56	+88
Aatomi raadius ong- strömites (Å)	1,11	1,60	1,97	2,15	2,24	-
Elektronide arv vä- lisel elektronikihil (valentselektronide arv)	2	2	2	2	2	2
Kõrgeim positiivne valents	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Negatiivne valents . .	Puudub					
Oksüdeerumisvõime ja keemiline ak- tiivsus	Suureneb					
Oksiidi valem	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
Hüdroksiidi valem . .	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂	Ra(OH) ₂
Aluseliste omaduste tugevus	Suureneb					

tavalistel tingimustel aeglaselt, kattudes tiheda oksiidikihiga, mis kaitseb neid edasise oksüdeerumise eest. Mis puutub aga kaltsiumisse, strontsiumisse ja baariumisse, siis oksüdeeruvad need palju kiiremini, mistõttu neid tuleb säilitada kas hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Peaalarühma metallid süttivad õhus kuumutamisel ning põlevad pimestava leegiga. Seejuures tekivad vastavate metallide oksiidid.

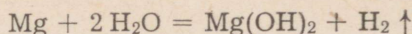
Need metallid ühinevad vahetult ka halogeenide ning väävliga, moodustades nendega püsivaid keemilisi ühendeid. Näiteks:



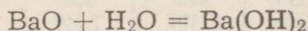
II rühma peaalarühma metallid reageerivad hästi lahjendatud hapetega, mille puhul tekib happele vastav sool ja eraldub vesinik. Näiteks:



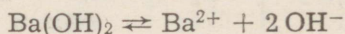
Mainitud metallid reageerivad ka veega, tõrjudes veest vesiniku välja. Seejuures selgub, et berüllium ja magneesium reageerivad veega väga aeglaselt, kuna nende pinnale tekib tihe hüdroksiidikiht, mis raskesti lahustub vees. Reageerimine veega kulgeb soojendamisel aga palju energilisemalt, kuna berüllium- ja magneesiumhüdroksiidi lahustuvus suureneb sel puhul märgatavalt:



II rühma peaarühma metallide reageerimine veega kiireneb tunduvalt berülliumilt baariumile, samas järjestuses suureneb ka mainitud keemiliste elementide hüdroksiidide lahustuvus vees. Peaarühma metallide põlemisel saadakse alati RO tüüpi oksiide, mis ühinevad vahetult veega, moodustades seejuures $\text{R}(\text{OH})_2$ tüüpi aluseid. Näiteks:



Nagu öeldud, suureneb peaarühma kuuluvate metallide hüdroksiidide lahustuvus berülliumilt baariumile. Baariumi suunas muutub ka mainitud metallide hüdroksiidide aluseline iseloom. $\text{Be}(\text{OH})_2$ ja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on nõrgad alused, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on tugev alus, kuna $\text{Ba}(\text{OH})_2$ on väga tugev alus. Baariumhüdroksiid dissotsieerub vees järgmiselt:



Enamik II rühma peaarühma metallide soolasid lahustub raskesti vees. Hästi lahustuvad ainult kloriidid ja nitraadid. Sulfaadid, karbonaadid ja fosfaadid on vees enamasti lahustumatud, vesinikkarbonaadid aga mõningal määral lahustuvad.

II rühma peaarühma kuuluvad metallid ja nende ühendid värvivad leeki.

Katse 1. Võtame ühte portselankaussi paar grammi kaltsiumkloriidi, teise niisama palju baariumkloriidi ja kolmandasse strontsiumkloriidi. Igasse kaussi lisame 5—10 ml etüülalkoholi ja süütame põlema.

Kaltsiumiühendid värvivad leegi tellispunaseks, baariumiühendid — rohelisteks ja strontsiumiühendid — karmini punaseks. Nimetatud omadusi peetakse silmas nende elementide kindlaksmääramisel ja värviliste signaalarakettide valmistamisel.

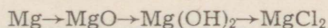
II rühma peaarühma metalle saadakse nende soolade elektrolyüsisel sulatatud olekus. Mainitud alarühma metalle leidub looduses ainult ühenditena. Lihtainetena nad ei esine.

II rühma peaarühma kuuluvatest keemilistest elementidest on kõige levinumateks magneesium ja kaltsium. Mainitud metallidest on kõige suurema tähtsusega magneesium. Viimast kasutatakse suurtes kogustes kergete sulamite saamiseks. Eriti väärtuslikuks sulamiks on elektronmetall (sisaldab ligi 90% Mg, peale selle alumiiniumi, tsinki, mangaani jm.), mida kasutatakse tema väikese erikaalu ($1,8 \text{ g/cm}^3$) ja suure tugevuse tõttu laialdaselt lennuki- ja autotööstuses. Kuna magneesiumi põlemine toimub suure valgusefektiga, kasutati viimast varem fotograafias (välkvalgus) ja sõjaasjanduses.

Radioaktiivset elementi raadiumi on kuni käesoleva ajani maailmas saadud umbes 1 kg.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata elementide perioodilisuse süsteemis leelismuldmetallide asukoht.
2. Mis ühist on leelismuldmetallide aatomite ehituses?
3. Millest on tingitud elektronteooria seisukohalt II rühma peaarühma elementide keemilised omadused?
4. Nimetada II rühma peaarühma metallide iseloomulikke keemilisi omadusi.
5. Võrrelda a) naatriumi ja magneesiumi ning b) kaaliumi ja kaltsiumi füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
6. Tuginedes keemiliste elementide asetusele perioodilisuse süsteemis, nimetada, missugused teise rühma peaarühma metallide hüdroksiidid on kõige tugevamad ja missugused kõige nõrgemad alused.
7. Kasutades soolade ja aluste lahustuvuse tabelit, võrrelda esimese ja teise rühma peaarühma kuuluvate metallide soolade ja aluste lahustuvust vees. Missuguseid järeldusi võib teha võrdluse põhjal?
8. Kirjutada keemilised võrrandid magneesiumi reageerimise kohta hapniku, kloori, vee ja lahjendatud väävelhappega ning näidata, mis seejuures oksüdeerub, mis redutseerub.
9. Teostada järgmised muundamised ja kirjutada vastavad keemilised võrrandid:



10. Kui palju kaltsiumhüdroksiidi on vaja 60 g 5%-lise väävelhappe neutraliseerimiseks?
11. Teha baariumkloriidi kvalitatiivne analüüs (tõestada Ba^{2+} - ja Cl^- -ioonide olemasolu).
12. Baariumhüdroksiidi lahusesse, mis sisaldas 3,5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, juhti 0,5 liitrit süsinikdioksiidi. Mitu grammi tekkis sademena eralduvat ainet?

§ 5. Alumiinium — *Aluminium*.

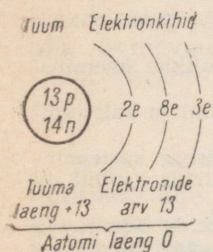
Keemiline märk Al.

Aatomkaal 27; järjenumber 13.

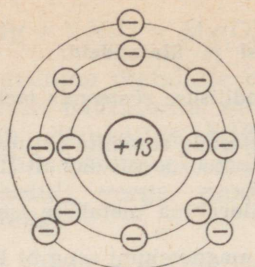
Alumiiniumi sai esmakordselt 1827. a. saksa keemik F. Wöhler.

Alumiinium asetseb keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi kolmanda rühma peaarühmas ja kolmandas perioodis. Sellest, et alumiinium asetseb metallilise elemendi magneesiumi ja mittemetallilise elemendi räni vahel, võib järeldada, et tal on nii metallilisi kui ka mittemetallilisi omadusi. Seega on alumiiniumil kahesugused omadused ehk, teisiti öeldult, ta on amfoteerne.

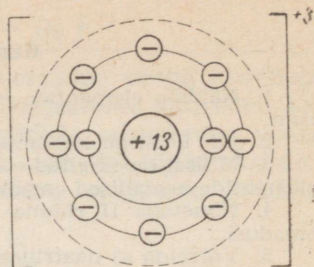
Alumiiniumi järjenumber on 13 ja aatomkaal 27; tema aatomi tuum koosneb 13-st prootonist ja 14-st neutronist ning ümber tuuma ringleb 13 elektroni. Alumiiniumi aatomi elektronid paiknevad kolmel elektronikihil. Sisemisel elektronikihil on kaks elektroni, teisel elektronikihil kaheksa elektroni ning välisel elektronikihil kolm valentselektroni (joonis 9).



Joonis 9. Alumii-
niumi aatomi ehi-
tuse skeem.



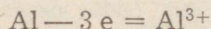
Alumiiniumi aatom
Tuuma laeng +13
Kõikide elektronide
laengute summa -13
Aatomi laeng 0



Alumiiniumioon
Tuuma laeng +13
Kõikide elektronide
laengute summa -10
Iooni laeng +3

Joonis. 10. Alumiiniumi aatomi ja alu-
miiniumiooni ehituse skeem.

Alumiiniumi aatomi välise elektronikihi kolm valentselektron asetsevad tuumast suhteliselt kaugel, mistõttu nad on aatomi tuu-
maga nõrgalt seotud. Keemiliste reaktsioonide puhul loovutab alu-
miiniumi aatom kergesti oma valentselektronid ja muutub posi-
tiivselt kolmevalentseks iooniks (joonis 10):



1. Alumiiniumi omadused.

Alumiinium on hõbedase läikega kerge metall. Tema erikaal on 2,7, sulamispunkt 660°C ja keemispunkt 2060°C . Alumiinium on väga plastiline ja survega hästi töödeldav, seega saab teda ker-
gesti traadiks tõmmata ja õhukesteks lehtedeks valtsida. Puhas alumiinium juhib hästi elektrit, mistõttu temast valmistatakse elektrijuhtmeid.

Alumiiniumi reageerimine lihtainetega.

Alumiiniumi reageerimine hapnikuga.

Alumiinium on keemiliselt aktiivne metall. Metallide aktiiv-
suse reas asetseb ta rea vasakul poolel, magneesiumi ja mangaani
vahel. Õhu käes kattub alumiinium kiiresti väga õhukese ja tiheda
oksiidikihi, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Sellest
tingituna on alumiiniumtoodete pind kergelt tuhm.

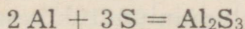
Katse 1. Puistame põleti leeki pulbrilist alumiiniumi ja jälgime selle põlemist.

Alumiinium põleb õhu käes energiliselt, kusjuures tekib alumiiniumoksiid ja vabaneb palju soojust.

Alumiiniumi reageerimine väävliga.

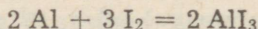
Katse 2. Võtame uhmrisse veidi pulbrilist alumiiniumi ja segame pulbrilise väävliga (väävlit võtame umbes 2 korda rohkem). Paneme segu raudplaadile, kinnitame selle statiivi klambri külge ja soojendame, kuni hakkab kulgema reaktsioon. Seejärel eemaldame põleti ja hoidume eemale, kuna reaktsioonisegu võib laiali paiskuda. Pulbrilise väävli ja alumiiniumi segu võib plekitükil süüdata ka pika põleva pirru abil.

Alumiinium reageerib väävliga energiliselt, seejuures tekib alumiiniumsulfiid:



Alumiiniumi reageerimine halogeenidega.

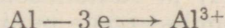
Katse 3. Võtame noatsatäie kristalset joodi ja peenestame selle kuivas uhmis. Lisame niisama suure koguse pulbrilist alumiiniumi ja segame saadud aineid hoolikalt. Asetame saadud segu raudplaadile või plekitükile koonusekujulisse hunnikusse ja tilgutame klaastoru otsast segusse paar tilka vett. Toimub energiline reaktsioon ja segu süttib. Vesi on alumiiniumi ja joodi ühinemisreaktsiooni puhul katalüsaatoriks.



Märkus. Katse tuleb läbi viia tõmbekapis.

Ka kloori ja broomiga reageerib alumiinium juba tavalisel temperatuuril.

Kõikide eespool käsitletud reaktsioonide puhul alumiinium oksüdeerub:



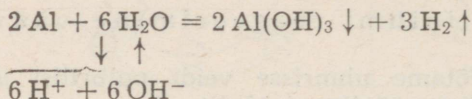
Alumiiniumi reageerimine liitainetega.

Alumiinium säilib teda katva alumiiniumoksiidist kaitsekihi tõttu vees muutumatuna. Sel põhjusel on võimalik alumiiniumnõudes vett keeta, ilma et alumiiniumi ja vee vahel toimuks reaktsiooni. Kui aga asetada vette alumiiniumese, millelt see kaitsekiht on kõrvaldatud, siis hakkab alumiinium veega reageerima.

Katse 4. Võtame katseklaasi alumiiniumilaaste (umbes 1 cm³) ja lisame 3—5 ml vett. Reaktsiooni ei toimu. Siis lisame 2—3 ml lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust ja keedame, et eraldada

alumiiniumitükikeste pinnalt oksiidikihti. Valame vedeliku alumiiniumi pealt ära, peseme alumiiniumitükikesi paar korda veega, et eraldada leelist, ja jätame alumiiniumi koos veega seisma. Mis toimub?

Reaktsiooni tulemusena tekivad alumiiniumhüdroksiid ja vesinik.

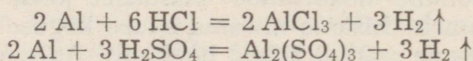


Katse tõestab ka, et alumiinium reageerib energiliselt leelistega.

Alumiiniumi reageerimine hapetega.

Katse 5. Võtame ühte katseklaasi $2n$ soolhapet, teise — $2n$ väävelhapet ja kolmandasse — $2n$ lämmastikhapet. Igasse katseklaasi asetame mõned alumiiniumitükikesed.

Kõige energilisemalt toimub reaktsioon soolhappega, vähem energiliselt väävelhappega. Reaktsiooni lämmastikhappega takistab alumiiniumi pinda kaitsev oksiidikiht, mis ei lagune lämmastikhappe kui energilise oksüdeerija mõjul.

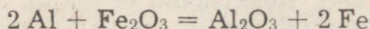


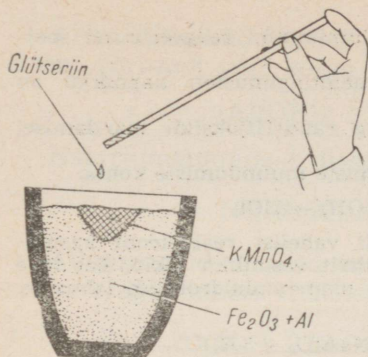
Alumiiniumi reageerimine metallide oksiididega. Aluminotermia.

Katse 6. Segame uhmris hoolega 5 g raud(III)oksiidi 1,7 g pulbrilise alumiiniumiga (või 5 g Fe_3O_4 + 1,6 g Al). Asetame segu portselantiiglisse ja kinnitame viimase statiivi külge. Tiigli alla asetame nõu liivaga. Segu võib süüdata magneesiumilindiga või kasutame selleks umbes 1 g uhmris hästi peenestatud kaaliumpermanganaati (joonis 11) ja süütamiseks tilgutame 1—2 tilka glütseriini. Segu süttib umbes poole minuti pärast.

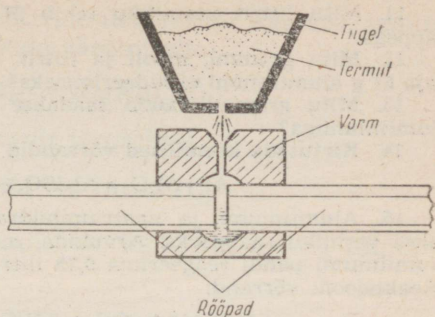
Alumiiniumil on omadus ühineda kõrgel temperatuuril metallioksiidide koostisse kuuluvate hapniku aatomitega, tõrjudes seejuures teisi metalle oksiidide molekulidest välja. Nendel reaktsioonidel vabaneb nii suur hulk soojust, et väljatõrjutud metall sulab. Sellel alumiiniumi omadusel põhineb aluminotermia, mida kasutatakse raskesti sulavate metallide (kroomi, volframi jt.) saamiseks nende oksiididest ning väga kõrgete temperatuuride tekitamiseks.

Antud katse puhul võime kirjutada järgmise keemilise võrandi:





Joonis 11. Termiidi süütamine.



Joonis 12. Termiitkeevituse skeem.

Mainitud reaktsioon kulgeb väga kiiresti. Eralduva soojuse toimel oksiidist redutseeritud raud sulab, kuna tekkinud alumiiniumoksiid tõuseb rübuna raua pinnale ja kaitses seda oksüdeerumise eest.

Keevitamiseks kasutatakse alumiiniumi ja raudoksiidi segu, mida nimetatakse *termiidiks*. Termiidi abil teostatavat keevitamist nimetatakse termiitkeevituseks.

Termiitkeevitamine toimub tavaliselt järgmiselt: masinat lahti monteerimata ümbritsetakse murdunud koht tulekindlast savist vormiga. Seejärel valatakse vormi spetsiaalses tiiglis termiidist saadud sularaud. Sularaua kõrge temperatuuri (2000°C) mõjul keevitub ta parandatavate osadega, liites need üheks tervikuks (joonis 12). Pärast jahtumist kõrvaldatakse liigne raud.

Termiiti kasutatakse ka sõjatööstuses süütepommide valmistamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

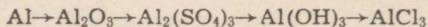
1. Iseloomustada alumiiniumi asetust elementide perioodilisuse süsteemis.
2. Joonestada alumiiniumiooni ehituse skeem.
3. Nimetada alumiiniumi iseloomulikke füüsikalisi omadusi.
4. Kuidas reageerib alumiinium mittemetallidega? Seletada, mis oksüdeerub ja mis redutseerub alumiiniumi reageerimisel väävli ja joodiga.
5. Seletada alumiiniumi katva oksiidikihi mõju alumiiniumi keemilistele omadustele.
6. Kirjutada keemiline võrrand alumiiniumi reageerimise kohta veega molekulaarsel ja ioonilisel kujul.
7. Kirjutada keemiline võrrand alumiiniumi reageerimise kohta lahjendatud sool- ja väävelhappega molekulaarsel ja ioonilisel kujul.
8. Mida kujutab endast termiit?
9. Selgitada aluminotermia põhimõtet.
10. Alumiiniumi reageerimisel lämmastikuga (kõrgel temperatuuril) tekib alumiiniumnitiid (AlN) ja süsinikuga — alumiiniumkarbiid (Al_4C_3). Koostada nende reaktsioonide võrrandid.

11. Mitu liitrit vesinikku tekib 27 g alumiiniumi reageerimisel sool-
happega?

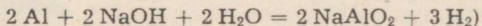
12. Mitu grammi, mooli ja liitrit (normaalingimustel) hapnikku on
vaja 81 g alumiiniumi oksüdeerimiseks?

13. Mitu grammi rauda saadakse 113 g raud(III)oksiidi taandamisel
alumiiniumiga?

14. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



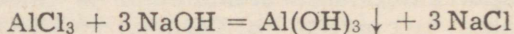
15. Alumiiniumi ja naatriumhüdroksiidi vahelist reaktsiooni kasuta-
takse vesiniku saamiseks. Arvutada, mitu liitrit vesinikku tekib, kui 11 g
alumiiniumi pandi reageerima 0,75 liitri 1 n naatriumhüdroksiidi lahusega.
(Reaktsiooni võrrand:



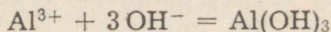
2. Alumiiniumhüdroksiid ja alumiiniumoksiid.

Alumiiniumhüdroksiid $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

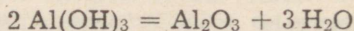
Alumiiniumhüdroksiid tekib leeliste reageerimisel alumii-
niumisoola lahustega:



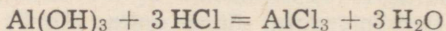
Taandatud ioonilise võrrandina:



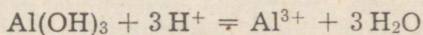
Alumiiniumhüdroksiid moodustab valge sültja sademe. Kuu-
mutamisel eraldub järk-järgult vesi ning lõpuks tekib alumii-
niiumoksiid:



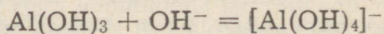
Alumiiniumhüdroksiid (samuti nagu tsinkhüdroksiid) on tun-
tud amfoteerse hüdroksiidina. Ta võib moodustada soolasid nii
hapete kui ka leelistega reageerimisel. Hapetega reageerimisel
tekivad soolad, mis sisaldavad positiivselt laetud alumiiniumioone:



Taandatud ioonilise võrrandina:

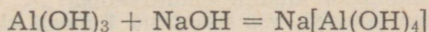


Alumiiniumhüdroksiidi reageerimist leelistega põhjustab
võime siduda täiendavalt ioone (OH^-):

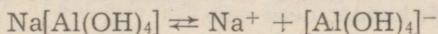


Selle tulemusena moodustuvad lahusesse anioonid $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.
Soolasid, mis neid anioone sisaldavad, nimetatakse alumiinaa-
tideks.

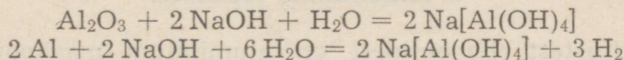
Alumiiniumhüdrokksiidi ja naatriumhüdrokksiidi vahelise reaktsiooni võrrandi võib seega märkida järgmiselt:



Naatriumaluminaat dissotsieerub järgmiselt:



Aluminaadid tekivad ka alumiiniumoksiidi ja metall alumiiniumi reageerimisel leelistega:



Alumiiniumoksiid (Al_2O_3).

Alumiinium moodustab hapnikuga ainult ühe oksiidi. Alumiiniumoksiidi võime saada näiteks alumiiniumi põletamisel või alumiiniumhüdrokksiidi kuumutamisel.

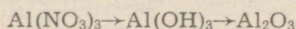
Õhu käes kattub alumiinium teatavasti kohe tiheda oksiidikihiga. Sellest tingituna on alumiiniumist esemete pind kergelt tuhm. Alumiiniumi elektrolüütilisel oksüdeerimisel väävelhappes moodustub aga alumiiniumi pinnale tunduvalt paksem alumiiniumoksiidi kiht. Niisugust protsessi nimetatakse alumiiniumi anodeerimiseks. Anodeeritud alumiinium on kergesti värvitav, seejuures võib saada kulda imiteeriva pinna. Seda menetlust kasutatakse dekoratiivkatete tekitamiseks käekelladele ja muudele tarbeesemetele.

Alumiiniumoksiid reageerib nii hapete kui ka leelistega ning kuulub seega amfoteersete oksiidide hulka.

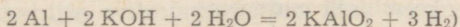
Alumiiniumoksiid tavalistes tingimustes veega ei reageeri.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada keemiline võrrand alumiiniumhüdrokksiidi saamise kohta.
2. Kirjutada keemilised võrrandid alumiiniumoksiidi saamise kohta kahel erineval viisil.
3. Kirjutada ioonilised võrrandid alumiiniumsulfaadi reageerimise kohta kaaliumhüdrokksiidi ja naatriumhüdrokksiidiga.
4. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



5. Seletada alumiiniumhüdrokksiidi amfoteerseid omadusi elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria põhjal.
6. Miks ei või alumiiniumnõudes hoida leelisi ja soodat?
7. Mitu mooli ja mitu liitrit vesinikku võib saada 108 g pulbrilise alumiiniumi reageerimisel kaaliumhüdrokksiidiga? (Reaktsiooni võrrand:



8. Mitu grammi alumiiniumi on vaja 0,1 mooli alumiiniumsulfaadi saamiseks? Mitu milliliitrit väävelhapet (erikaal 1,46) reageerib seejuures?

9. Mitu grammi alumiiniumhüdroksiidi tekib 3 mooli kaaliumhüdroksiidi reageerimisel ühe mooli alumiiniumnitraadiga?

10. Valati kokku lahused, mis sisaldasid 1 mooli alumiiniumkloriidi ja 4 mooli kaaliumhüdroksiidi. Kui palju kaaliumhüdroksiidi kulus kaaliumaluminaadi valmistamiseks?

11. On antud alumiinium- ja naatriumsulfaadi lahused. Teha kindlaks, millises katseklaasis kumbki neist asub.

3. Alumiinium looduses.

Metallilistest elementidest on alumiinium maakoores kõige enam levinud. Ta moodustab ligi 7,5% maakoores kaalust. Keemilise aktiivsuse tõttu ei leidu alumiiniumi looduses vabas olekus. See-eest kuulub ta paljude mineraalide koostisse. Akadeemik Fersmani andmeil tuntakse ligikaudu 250 mineraali, mille koostises on alumiiniumi.

Looduslik kristalne alumiiniumoksiid on korund. Kõvadu-selt on korund teisel kohal teemandi järel. Selle omaduse tõttu kasutatakse korundi lihvimiskäiade ja mitmesuguste lihvimis-vahendite valmistamiseks.

Korund esineb looduses ka läbipaistvate värviliste kristalli-dena. Kroomiühendite lisanditest tingituna punase värvusega korundi nimetatakse rubiiniks, sinise värvusega korundi safiiriks. Safiir ja rubiin on vääriskivid. Läbipaistmatuid korundi kristalle, mis sisaldavad rohkesti lisandeid, nimetatakse smirgliks ja kasutatakse smirgelriide, -paberi ja -käiade val-mistamiseks.

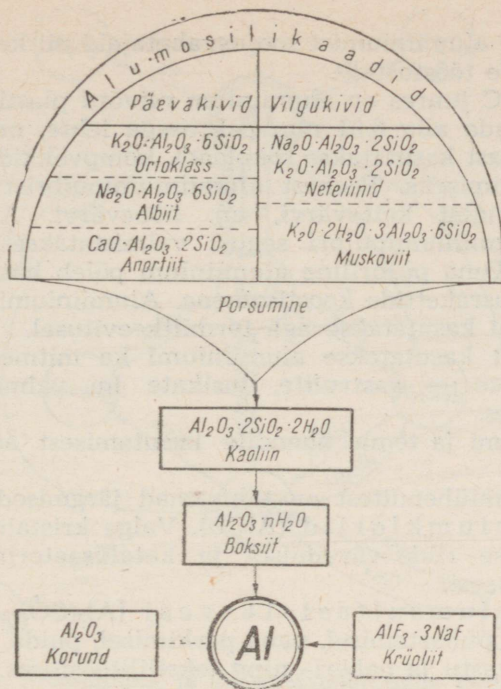
Tänapäeval valmistatakse selliseid vääriskive nagu rubiin ja safiir ning samuti ka tavalist korundi kunstlikult alumiiniumoksiidist. Kunstlik korund, mida nimetatakse alundumiks, on loo-duslikust korundist omadustelt parem ning seetõttu kasutatakse teda suure tulekindlusega tiiglite, lihvimiskäiade ja kellamehha-nismide valmistamiseks.

Looduses esineb väga laialdaselt silikaate, mille koostises on ka alumiiniumi ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Viimased moodustavad kohati suuri lademeid. Alumo-silikaatide porsumise¹ saadusteks on kaoliin, liiv ja leelismetallide soolad (K_2CO_3 , Na_2CO_3).

Kaoliin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) on eriliiki savi. Puhas kaoliin on nn. valge savi ehk portselanisavi. Raua ja mangaani oksiide sisaldavat kaoliini nimetatakse tavaliseks saviks.

Boksiit ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) on tähtis alumiiniumimaak. Ta tekib alumosilikaatidest ja sisaldab 40—60% alumiiniumoksiidi. Boksiit

¹ Porsuma — keemiliselt murenema.



Joonis 13. Looduslikud alumiiniumiühendid ja nende muundumine.

on alumiiniumi tootmise tooraineks. Suuri boksidiilademeid leidub Uraalis ja Siberis.

Nefeliin ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) on suure tehnilise tähtsusega alumiiniumimetallurgias. Akadeemik Fersman avastas nefeliini rikkalikud leiukohad Koola poolsaarel (Hibiinides).

Krüoliit ($AlF_3 \cdot 3NaF$) on harva esinev mineraal. Seda kasutatakse elektrolüüdina alumiiniumi tootmisel alumiiniumoksiidist.

4. Alumiiniumi ja alumiiniumiühendite kasutamine.

Alumiiniumi ja selle sulameid kasutatakse tööstuses laialdaselt nende kerguse, mehhaanilise tugevuse ning suure vastupidavuse tõttu. Õhu ja vee suhtes on alumiinium püsiv. Kuna ta ei reageeri ka lämmastikhappega, siis valmistatakse lämmastikhappetööstuse seadmeid ja happe transportimise taarat alumiiniumist.

Hea elektrijuhtivuse tõttu kasutatakse alumiiniumi elektri-juhtmete ja -kaablite valmistamiseks. Hea soojusjuhtivuse tõttu

valmistatakse alumiiniumist soojusvahetajaid nii keemiatööstusele kui ka teistele tööstustele.

100—150°C juures on alumiinium niivõrd plastiline, et temast saab valmistada alla 0,01 mm paksusega lehte, nn. alumiinium-paberit. Viimast kasutatakse šokolaadi, kompvekkide jt. kondiitritoote pakkimiseks. Peenest alumiiniumipulbrist valmistatakse korrosioonikindlat kattevärvi, nn. hõbevärvi. Ammooniumnitraadi ja alumiiniumipulbri segust valmistatakse lõhkeainet — ammonaali. Kuna pulbriline alumiinium põleb hästi, kasutatakse teda ka valgusraketide koostisainena. Alumiiniumipulbri ja raua oksiidide segu kasutatakse aga termiitkeevitusel.

Laialdaselt kasutatakse alumiiniumi ka mitmesuguste majapidamisesemete — kastrulite, lusikate jm. valmistamisel ning peeglitööstuses.

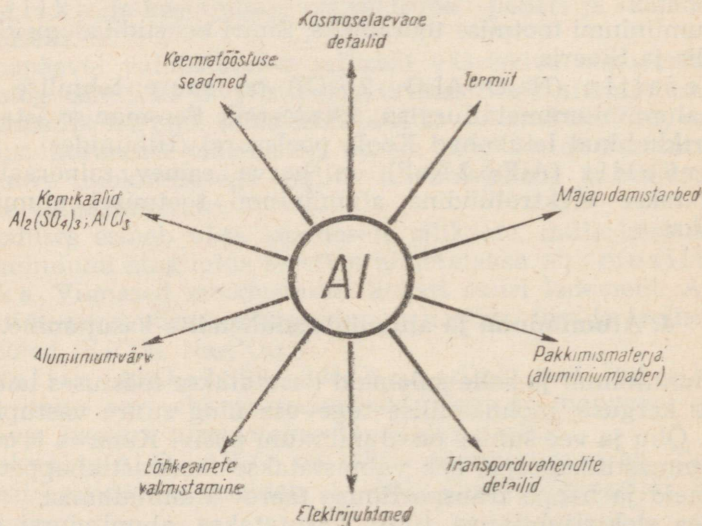
Alumiiniumi ja tema ühendite kasutamisest annab ülevaate joonis 14.

Alumiiniumiühenditest on tähtsamad järgmised ühendid.

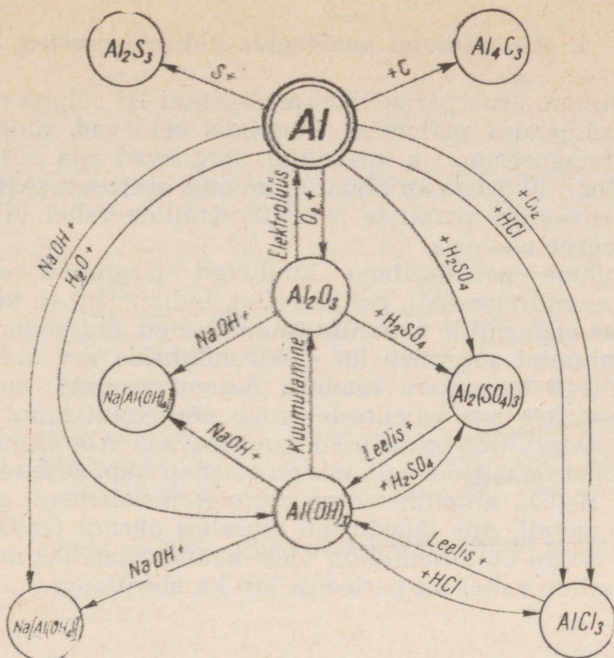
Alumiiniumkloriid ($AlCl_3$). Valge kristalne aine. Kasutatakse villase riide värvimisel ja katalüsaatorina orgaaniliste ühendite sünteesil.

Alumiiniumsulfaat-18-vesi [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]. Kasutatakse vee puhastamisel, naha parkimisel, puidu immutamiseks kõdunemise vastu ja paberi- ning tekstiilitööstuses.

Kaaliumalumiiniumsulfaat-12-vesi ehk kaaliumalumiiniummaarias [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] on tähtsaim alumiiniumisool. Teda kasutatakse naha parkimisel ja riide värvimisel.



Joonis 14. Alumiiniumi kasutamine.



Joonis 15. Alumiiniumi ja alumiiniumiühendite vastastikuse seose skeem.

Ultramariniin on värvaine, mida saadakse kaoliini sulatamisel värvli ja soodaga. Kasutatakse sinise värvina ja pesu sine tamiseks («pesusine»).

Kokkuvõtte.

Alumiinium on hõbedase läikega kerge metall. Ta on keemiliselt aktiivne ning reageerib kergesti liht- ja liitainetega. Alumiinium moodustab ühe oksiidi (Al_2O_3) ja hüdroksiidi $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Alumiinium on amfoteerne element. Õhu ja vee suhtes on alumiinium püsiv. Lämmastikhape toime eest kaitseb teda tihe oksiidikiht. Alumiinium on hea elektri- ja soojusjuht.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused on tähtsamad alumiiniumiühendid looduses?
2. Jutustada alumiiniumi kasutusala dest ja selgitada, millistel alumiiniumi omadustel põhineb tema kasutamine.
3. Jutustada tähtsamate alumiiniumiühendite kasutamisest.
4. Joonisel 15 toodud skeemi põhjal koostada keemilised võrrandid vastavate alumiiniumiühendite tekkimise kohta. Iseloomustada neid aineid.
5. Iseloomustada lühidalt alumiiniumi omadusi.

5. Alumiiniumi analoogide üldiseloostus.

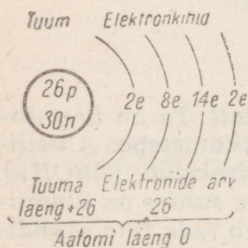
Alumiinium asub perioodilisuse süsteemi III rühma peaalarühmas ja kolmandas perioodis. Perioodis eelnevad alumiiniumile metallid (magneesium ja naatrium), järgnevad aga mittemetallid (räni, fosfor jt.). Seega on alumiinium oma asetusest perioodis üleminekuelemendiks metallide ja mittemetallide vahel. Alumiinium on amfoteerne element.

III rühma peaalarühma kuuluvad järgmised elemendid: boor (B), alumiinium (Al), gallium (Ga), indium (In) ja tallium (Tl). Alarühmas elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega boorilt aktiiniumini suureneb ka elektronikihtide arv aatomis ning seoses sellega ka aatomi raadius. Aatomi raadiuse suurenemise määral hoitakse aga valentselektrone nõrgemini kinni ning elementide metallilised omadused suurenevad. Alarühma esimene element boor on mittemetall, mis moodustab happelise oksiidi B_2O_3 ja happe H_3PO_3 , alumiinium on amfoteerne element, gallium on aga juba metall, mis moodustab aluselise oksiidi Ga_2O_3 ja aluse $Ga(OH)_3$. Seega on alumiinium üleminekuelemendiks metallide ja mittemetallide vahel nii perioodis kui ka alarühmas.

§ 6. Raud — *Ferrum*.

Keemiline märk Fe.

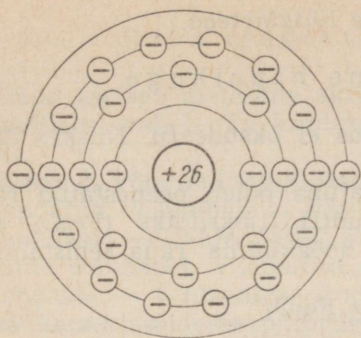
Aatomkaal 56; järjenumbr 26.



Joonis 16. Rauda aatomi ehituse skeem.

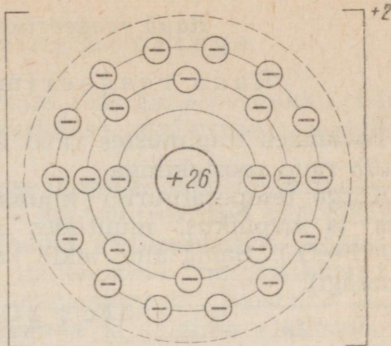
Raud asetseb keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi kaheksandas rühmas ja neljandas perioodis. Rauda aatomi tuum koosneb 26-st prootonist ja 30-st neutronist ning ta tuuma ümber ringleb 26 elektroni. Rauda aatomi elektronid paiknevad neljal elektronikihil. Sisemisel elektronikihil on kaks elektroni, teisel elektronikihil kaheksa, kolmandal elektronikihil neliteist ja välisel elektronikihil kaks elektroni (joonis 16).

Rauda aatom võib oma kaks valentselektroni teiste elementide



Raua aatom
Tuuma laeng +26
Kõikide elektronide
laengute summa -26

Aatomi laeng 0

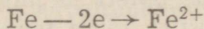


Raudioon
Tuuma laeng +26
Kõikide elektronide
laengute summa -24

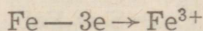
Iooni laeng +2

Joonis. 17. Raua aatomi ja raudiooni ehituse skeem.

aatomitega reageerimisel kergesti loovutada, muutudes seejuures positiivselt kahevalentseks raudiooniks (joonis 17):



Tugevamate oksüdeerijate (halogeenid, HNO_3) toimel kaotab raua aatom kergesti ka kolmanda elektroni eelviimaselt elektronikihilt, muutudes positiivselt kolmevalentseks raudiooniks:



Raua aatom võib eelviimaselt elektronikihilt loovutada ka enam kui ühe elektroni. Teatud tingimustel võib raua aatom oksüdeeruda kuni positiivselt kuuevalentse ioonini. Kuid kuuevalentse raua ühendid on ebapüsivad ning muutuvad kolmevalentse raua ühenditeks. Kuigi raud asetseb perioodilisuse süsteemi VIII rühmas, ei tunta kaheksavalentseid rauaühendeid. Tavaliselt esineb raud ühendites positiivselt kolmevalentsena.

1. Raua omadused.

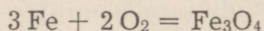
Puhas raud on hallikasvalge kõva ja raske metall. Tema erikaal on 7,86, sulamispunkt 1539°C . Puhtal raual on hea plastilisus, mistõttu ta laseb end hästi sepistada ja valtsida. Raual on väga head magnetilised omadused.

Raua reageerimine lihtainetega.

Raua reageerimine hapnikuga.

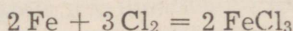
Tavalistes tingimustes raud õhus ei oksüdeeru. Niiskes õhus kattub raud roostekihiga.

Kõrge temperatuurini kuumutatuna põleb peenestatud raud õhus ja hapnikus, muutudes raud(II,III)oksiidiks (Fe_3O_4 ehk $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Sama aine tekib ka hõõgkuuma raua sepistamisel (rauatagi):



Raua reageerimine klooriga.

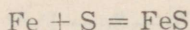
Raud reageerib energiliselt klooriga, kuid see reaktsioon kulgeb ainult veeauru (niiskuse) kui katalüsaatori juuresolekul:



Raua reageerimine väävliga.

Katse 1. Segame uhmris 2 g pulbrilist väävlit ja 3,5 g pulbrilist rauda. Paneme segu kuiva katseklaasi ja kinnitame selle vertikaalselt statii vi külge. Katseklaasi alla asetame kausi liivaga. Kuumutame katseklaasi alt, kuni hakkab kulgema energiline reaktsioon. Siis eemaldame põleti ja jälgime katse käiku eemalt. Reaktsioonil eralduva soojust tõttu võib katseklaas sulada.

Raud reageerib väävliga ainult kuumutamisel. Kuna reaktsioon on eksotermiline, tuleb kuumutada vaid reaktsiooni alguseni. Edasi kulgeb reaktsioon juba eralduva soojust arvel. Reaktsiooni võrrand:

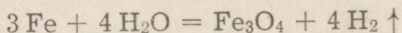


Peale selle võib raud kõrgel temperatuuril reageerida ka teiste mittemetallidega, näiteks süsiniku, räni, fosfori ning paljude teistega.

Raua reageerimine lihtainetega.

Raua reageerimine veega.

Tavalisel temperatuuril raud ei tõrju vesinikku veest välja. Kõrgemal temperatuuril seevastu toimib raud lagundavalt vee molekulidesse, mille tagajärjel vesinik redutseerub, raud aga oksüdeerub:



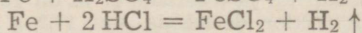
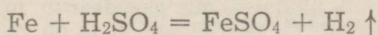
Seda reaktsiooni kasutatakse tööstuses mõnikord vesiniku saamiseks (raua-veeauru meetod).

Raua reageerimine hapetega.

Raud asetseb metallide aktiivsuse reas enne vesinikku, tsiingi ja koobalti vahel. Ta kuulub keskmise aktiivsusega metallide hulka.

Katse 2. Võtame katseklaasidesse järgmisi happeid: esimesse — lahjendatud väävelhapet, teise — kontsentreeritud väävelhapet, kolmandasse — lahjendatud soolhapet, neljandasse — kontsentreeritud soolhapet, viiendasse — lahjendatud lämmastikhapet ja kuuendasse — kontsentreeritud lämmastikhapet. Puistame kõiki-desse katseklaasidesse pulbrilist rauda ja jälgime reaktsioonide kulgemist. Millistes katseklaasides eraldub gaasi intensiivselt? Soojendame teist katseklaasi. Mida märkame?

Raud reageerib soolhappega ja lahjendatud väävelhappega, tõrjudes hapetest välja vesiniku ning moodustades kahevalentse raua soolasid:

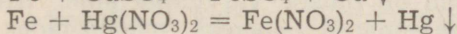
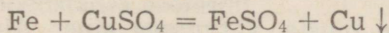


Kontsentreeritud väävelhapet (üle 93 % H_2SO_4) ja lämmastikhapet on võimalik tavalistes tingimustes transportida raudtsisternides ja hoida raudvaatides. Reaktsiooni takistab raua pinda kattev tihe oksiidikiht. Soojendamisel reageerib aga kontsentreeritud väävelhape rauaga, avaldades seejuures oksüdeerivaid omadusi ja redutseerudes raua toimele vääveldioksiidini (SO_2).

Raua reageerimine sooladega.

Katse 3. Võtame ühte katseklaasi vasksulfaadi lahust, teise — elavhõbe(II)nitraadi lahust. Paneme mõlemasse katseklaasi eelnevalt liivapaberiga puhastatud raudnaela. Laseme katseklaasidel mõne aja seista ja vaatleme siis raudnaelte välimust ning lahuste värvust.

Raua reageerimisel temast vähem aktiivsete metallide sooladega tõrjub raud neist sooladest metalli aatomid välja, muutudes ise seejuures positiivselt kahevalentseks raudiooniks:



Leelistega raud ei reageeri.

Kokkuvõte.

Raud on hallikasvalge kõva ja raske (erikaal 7,86) metall, mis sulab temperatuuril üle 1500°C . Raud reageerib hapniku, kloori, väävli jt. mittemetallidega. Ta reageerib lahjendatud hapetega.

Kontsentreeritud väävelhappega reageerib ta ainult kõrgemal temperatuuril. Nõrgemate oksüdeerijatega reageerimisel muutub ta Fe^{2+} -iooniks, tugevamate oksüdeerijate (kloor, lämmastikhape) puhul aga Fe^{3+} -iooniks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada raua asetust keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis.
2. Jutustada raua aatomi ehitusest ja joonestada raua aatomi ning kolmevalentse raudiooni skeemid.
3. Missugused on raua füüsikalised omadused?
4. Kirjeldada raua keemilisi omadusi. Kuidas raud reageerib a) hapniku, b) kloori, c) väävli, d) vee, e) lahjendatud hapete ja f) sooladega? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
$$\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$$
6. Saada vasksulfaat-5-veest lähtudes metalset vaske ja kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, näidates, mis oksüdeerub, mis redutseerub.
7. Saada 1,1 g raudsulfiidi ja tõestada, et ta on väävelvesinikhappe sool.
8. Kui palju raud(III)kloriidi tekkis, kui 11,2 g rauaga reageeris 6,72 liitrit kloori?
9. Mitu liitrit vesinikku võib saada 10 g veeauru reageerimisel rauaga?
10. Mitu liitrit vesinikku võib saada 560 g 10% -lise a) väävelhappe, b) soolhappe reageerimisel rauaga?
11. Mitu grammi raud(III)kloriidi reageerib 10 ml 0,5 n naatriumhüdrosiidi lahusega?

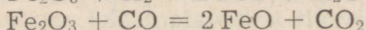
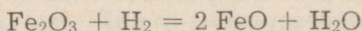
2. Rauaühendid.

Raud on ühendites peamiselt kahe- ja kolmevalentne.

Raua oksiidid.

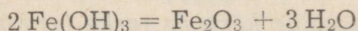
Tähtsamad raua oksiidid on raud(II)oksiid (FeO), raud(III)oksiid (Fe_2O_3) ja raud(II,III)oksiid (Fe_3O_4).

Raud(II)oksiidi (FeO) saadakse raud(III)oksiidi redutseerimisel vesiniku või süsinikoksiidiga nõrgal soojendamisel:



Raud(II)oksiid on musta värvusega aine. Aluselise oksiidina reageerib ta lahjendatud hapetega, moodustades seejuures positiivselt kahevalentseid raudioone sisaldavaid soolasid. Praktiliselt tähtsust raud(II)oksiidil ei ole.

Raud(III)oksiid (Fe_2O_3) on aluseline oksiid, mida võib saada raud(III)hüdrosiidi kuumutamisel:



Raud(III)oksiid on punakaspruuni värvusega, teda leidub looduses punase ja pruuni rauamaagi koostises.

Raud(III)oksiidi kasutatakse rauamenniku, ookri ja muumia nimetuse all maalrivärvide valmistamisel. Hästi peenestatud raud(III)oksiidi kasutatakse kristallklaasi lihvimisel ning hõbe- ja kuldesemete poleerimisel.

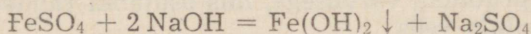
Raud(II,III)oksiidi (Fe_3O_4) võib vaadelda kahest oksiidist koosnevana: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. See on püsivaim raua oksiid. Looduses leidub seda magnetrauamaagina ehk magnetiidina. Raud(II,III)oksiidi saadakse raua põlemisel või veeauru toimel rauasse. See on musta värvusega kristalne aine. Raua pinda kattev õhuke raud(II,III)-oksiidi kiht (tagikiht) kaitseb rauda roostetamise eest, mistõttu raudesemete, näiteks tööriistade pinnale tekitatakse tahtlikult selline kiht (raua mustaks oksüdeerimine).

Tehnikas nimetatakse Fe_3O_4 ferritiks ning seda kasutatakse magnetofonilindi, nn. ferriitantennide, arvutusmasinate mäluseadmete ja tugevate püsimagnetite valmistamisel.

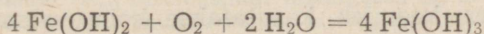
Raua hüdroksiidid.

Tuntakse kaht raua hüdroksiidi: raud(II)hüdroksiid [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] ja raud(III)hüdroksiid [$\text{Fe}(\text{OH})_3$].

Katse 1. Lahustame katseklaasis mõned raud(II)sulfaadi kristallid, keedame lahust ja lisame sellele siis keedetud naatriumhüdroksiidi lahust. (Keetmine on vajalik selleks, et eemaldada lahusest õhuhapnikku; viimase toimel raud(II)hüdroksiid kohe hapendub.) Kokkuvalamisel moodustub esialgu valge sade — raud(II)hüdroksiid:

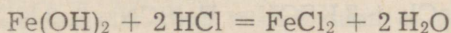


Õhuhapniku toimel valge värvusega raud(II)hüdroksiid oksüdeerub kiiresti, värvudes algul roheliseks ja lõpuks raud(III)hüdroksiidi tekke tõttu pruuniks:

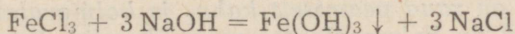


Eriti kiiresti toimub see reaktsioon vedeliku pinnal, mis on kokku puutes õhuga.

Raud(II)hüdroksiid on aluseliste omadustega. Ta reageerib hapetega, moodustades soolaid:



Katse 2. Lisame raud(III)kloriidi lahusele naatriumhüdroksiidi lahust. Mida märkame? Võrdleme tekkinud sademe värvust katse nr. 1 saadud sademega.

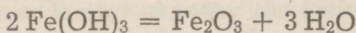


Raud(III)hüdroksiidi saadakse leeliste toimel FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ja teiste kolmevalentse raua soolade lahustesse. Raud(III)hüdrok-

siid on aluselistel omadustega. Reageerimisel hapetega moodustab ta kolmevalentse raua soolasid.

Katse 3. Eraldame filtreerimisega eelmises katses saadud raud-(III)hüdroksiidi sademe, peseme seda destilleeritud veega ja kuumutame portselantiiglis.

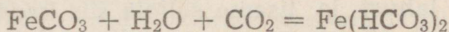
Kuumutamisel raud(III)hüdroksiid laguneb, seejuures eraldub vesi ja moodustub pruunikaspunase värvusega raud(III)oksiid:



Rauasoolad.

Raud(II)sulfaat-7-vesi ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) on tuntud ka raudvitrioli nimetuse all. Teda saadakse raua reageerimisel lahjendatud väävelhappega. Raud(II)sulfaadi lahust kasutatakse taimekahjurite tõrjeks ja puidu konserveerimiseks, peale selle kasutatakse teda villa värvimisel ning tindi ja värvainete valmistamisel.

Raudkarbonaati (FeCO_3) leidub looduses mineraal sideriidina. Vees raudkarbonaat ei lahustu, lahustub aga süsinikdioksiidi sisaldavas vees, muutudes seejuures raudvesinikkarbonaadiks:



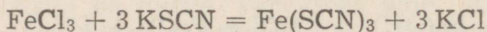
Looduslik kare vesi sisaldab sageli raudvesinikkarbonaati, mis vee keetmisel reageerib õhuhapniku ja veega ning muutub raud(III)-hüdroksiidiks. Keedunõu seintele ja põhjale moodustuv katlakivi on sel juhul pruunika värvusega, mis osutabki raudvesinikkarbonaadi olemasolule vees.

Raud(III)kloriid (FeCl_3) on pruunika värvusega kristalne ja väga hügrokoopne aine. 3—5%-list raud(III)kloriidi lahust kasutatakse väiksemate haavade puhul verejooksu tõkestava vahendina.

Analüütilises keemias kasutatakse kolmevalentsete raudioonide tõestamiseks kaaliumtiotsüanaati (KSCN).

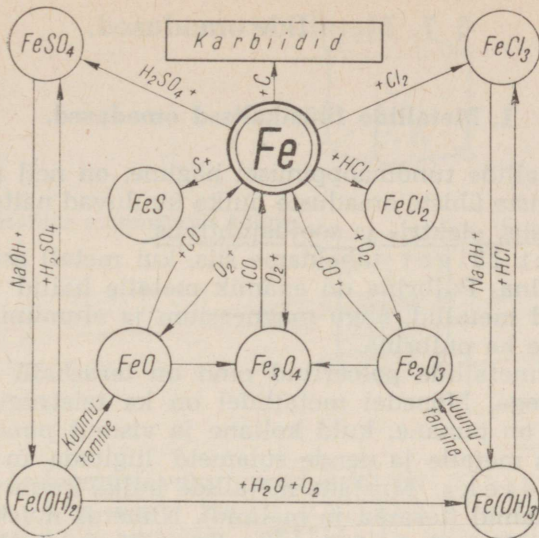
Katse 4. Võtame katseklaasi raud(III)kloriidi lahust ja lisame mõned tilgad kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi lahust.

Reaktsioonil moodustuv raud(III)tiotsüanaat on veripunase värvusega:



Kokkuvõtte.

Ühendites on raud peamiselt kahe- ja kolmevalentne, kusjuures püsivamad on kolmevalentse raua ühendid. Raud moodustab kolm oksidi (FeO , Fe_2O_3 ja Fe_3O_4) ning kaks hüdroksiidi [$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Kahevalentse raua sooladest on tähtsam $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,



Joonis 18. Rauda ja tema ühendite vastastikuse seose skeem.

kolmevalentsetest FeCl_3 . Kolmevalentsete rauaühendite tõestamiseks kasutatakse reageerimist kaalium- või ammooniumtiotsüanaadiga (KSCN , NH_4SCN), mille puhul tekib punase värvusega raud(III)tiotsüanaat.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamaid raua okside. Kuidas neid saadakse ja missugused on nende omadused?
2. Kuidas saadakse raua hüdroksiide? Missugused on nende omadused?
3. Nimetada tähtsamaid rauaühendeid. Missugused on nende omadused ja kus neid kasutatakse?
4. Kuidas saab kindlaks teha kolmevalentseid rauaühendeid?
5. Joonisel 18 toodud skeemi põhjal koostada keemilised võrrandid rauaühendite tekkimisreaktsioonide kohta. Iseloomustada nende reaktsioonide kulgemise tingimusi ning saadud ühendeid.
6. Mitu grammi rauda võib reageerida 30 ml 24%-lise väävelhappega ja kui palju tekib seejuures raud(II)sulfaati?
7. 20 g 15%-lisele raud(II)sulfaadi lahusele lisati 40 ml 12%-list naatriumhüdroksiidi lahust (erikaal 1,137). Mitu grammi raud(II)hüdroksiidi moodustus?
8. Mitu grammi raud(III)kloriidi sisaldab lahus, kui lahuse käsitlemisel ammooniumhüdroksiidiga tekkinud sadet kuumutati ning saadi seejuures 0,95 g Fe_2O_3 ?

§ 7. Metallide omadused.

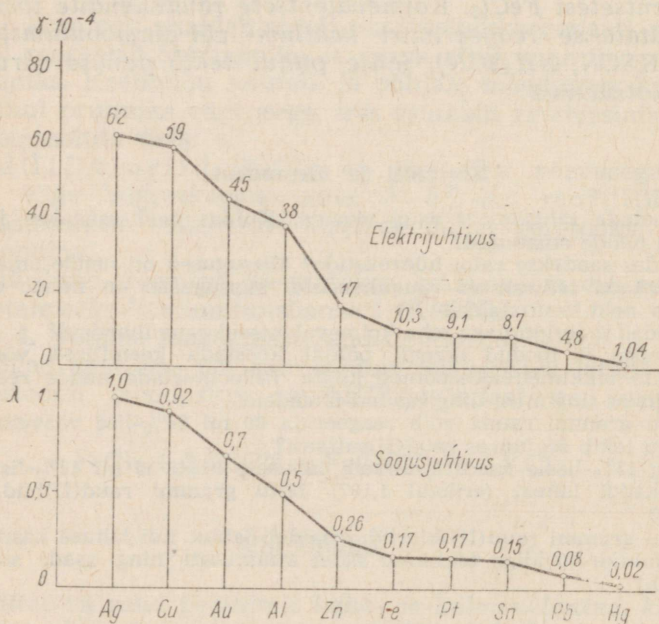
1. Metallide füüsikalised omadused.

Nagu metallide tundmaõppimisel nägime, on neil rida ühiseid omadusi. Selliste ühiste omaduste hulka kuuluvad näiteks metallne läige, plastilisus, elektri- ja soojusjuhtivus.

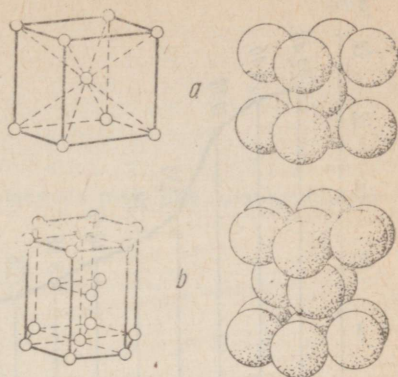
Metallset läiget täheldame siis, kui metall esineb sileda-pinnalise tükina. Pulbrina on enamik metalle hallid või mustad. Ainult mõned metallid, nagu magneesium ja alumiinium, säilitavad oma läike ka pulbrina.

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

On tavaks metalle ja nende sulameid liigitada mustadeks ja värvilisteks. Mustade metallide hulka kuuluvad raud ja kõik raua sulamid (terased ja malmid). Nimetus mustad metallid on tingitud sellest, et raud ja selle sulamid on töötlemata kujul tumeda värvusega. Kõik ülejäänud metallid ja nende sulamid kuuluvad värviliste metallide hulka.



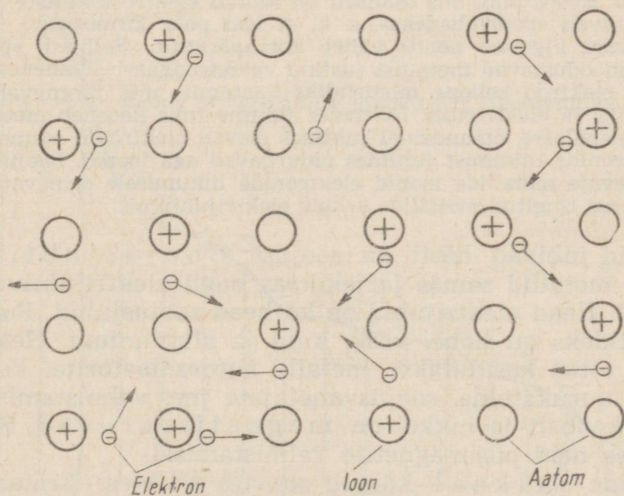
Joonis 19. Tähtsamate metallide elektri- ja soojusjuhtivus.



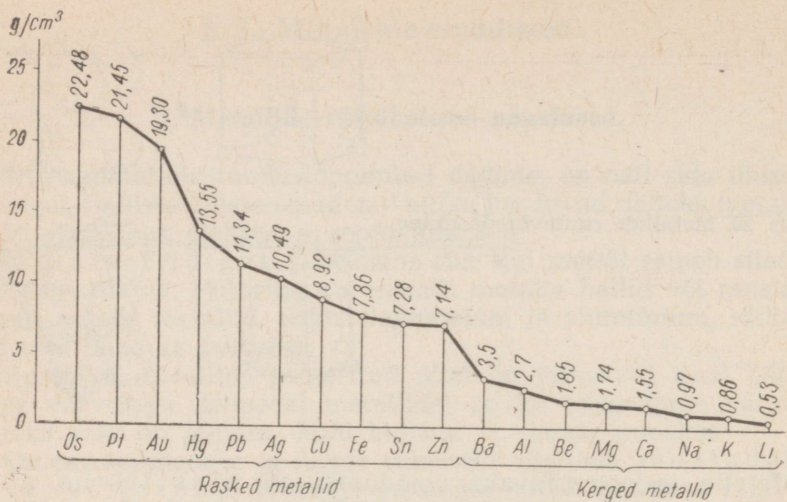
Joonis. 20. Metallide ruumvõrede tüüpe.

Metalle iseloomustavaks omaduseks on plastilisus, s. t. omadus muuta oma kuju väliste jõudude mõjul ilma purunemata ja säilitada muutunud kuju pärast jõu mõju lakkamist. Plastilisi metalle on võimalik sepistada, traadiks tõmmata, plekiks valtsida, esemeteks pressida või muul viisil survega töödelda. Ainult üksikud metallid, nagu antimon, vismut ja mangaan, on haprad, s. t. neil puudub plastilisus ja nad pole survega töödeldavad. Antimoni on võimalik isegi portselanuhmris pulbriks hõõruda.

Metalle iseloomustavaks omaduseks on ka nende hea elektrijuhtivus. Parimad elektrijuhid on hõbe ja vask, hästi juhivad



Joonis 21. Ruumvõre skeem.



Joonis 22. Tähtsamate metallide erikaalud.

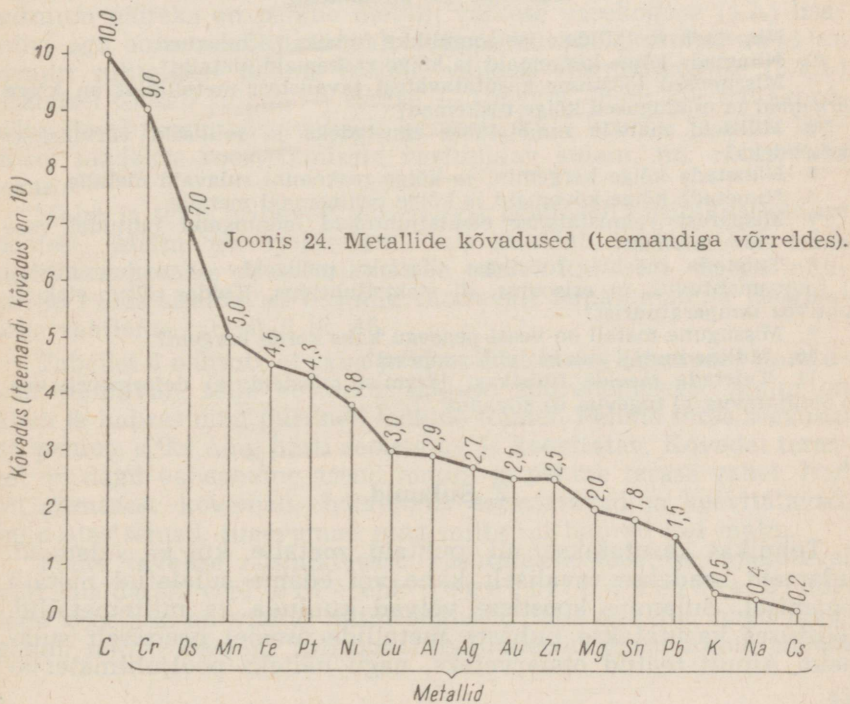
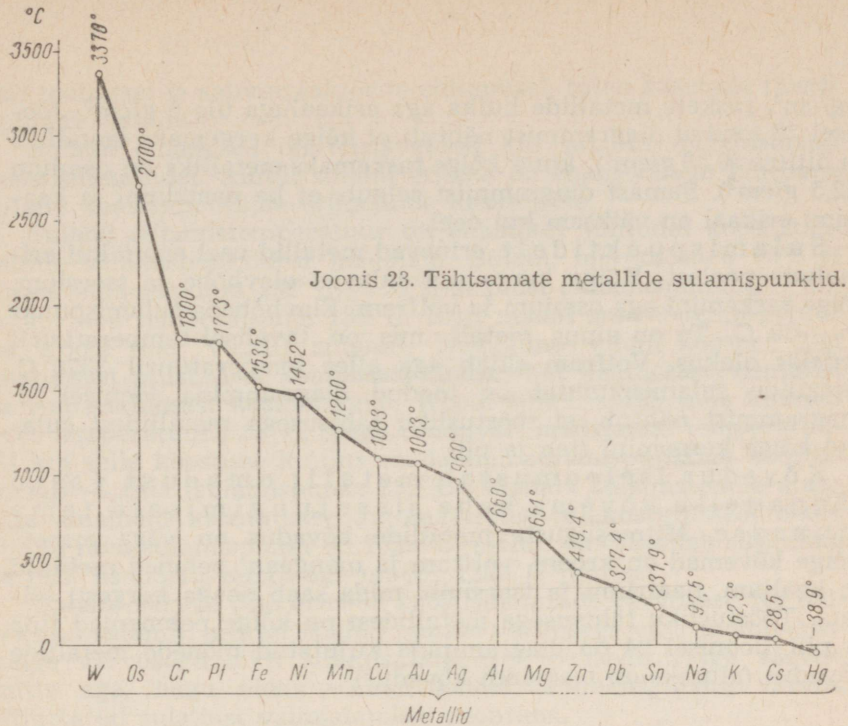
elektrit ka kuld, alumiinium ja raud, halvemini aga plii ja elavhõbe (joonis 19). Germaanium kuulub pooljuhtide hulka, s. t. ainete hulka, mille elektrijuhtivus on metallide ja elektrit praktiliselt mittejuhtivate ainete (isolaatorite) vahepealne.

Metallide elektrijuhtivus on seletatav nende ehituse iseärasusega. Metallidel on kristalliline struktuur, kusjuures metalli iga kristalli võib kujutada ruumvõreana (joonis 20). Niisuguse ruumvõre sõlmpunktides (joonis 21) on metallide positiivselt laetud ioonid. Metallide ioonid on elektronidest ümbritsetud. Elektronid, mis osaliselt on seotud elektrostaatiliste jõuväljade kaudu, osutuvad «poolvabadeks», s. t., et nad pole kinnistatud üksikutele ioonidele, vaid liiguvad nende vahel korrapäraselt. Sellised «poolvabad» elektronid moodustavad metallist justkui «elektrongaasi». Lähenedes ioonile moodustab elektron sellega momendiks «aatomit», mis järgnevalt laguneb uuesti iooniks ja elektroniks. Lülitades juhtme (mis koosneb metallikristallidest) vooluahelasse, omandavad juhtmes olevad elektronid suunatud liikumise. Elektronide liikumist juhtmes pidurdavad aga ioonid. Seejuures avaldavad erinevate metallide ioonid elektronide liikumisele erinevat takistust. Viimasest ongi tingitud metallide erinev elektrijuhtivus.

Metallid juhivad hästi ka soojust. Soojusjuhtivuselt reastuvad metallid samas järjekorras nagu elektrijuhtivuse järgi (joonis 19). Head elektrijuhid on ka head soojusjuhid. Parimateks soojusjuhtideks on hõbe, vask, kuld ja alumiinium. Hea soojusjuhtivuse tõttu kasutatakse metalle autoradiaatorite, keskküttepatareide, aurukatelde, soojusvahetajate jne. valmistamiseks.

Raud, koobalt ja nikkel on magnetiseeruvad. Seepärast kasutatakse neid püsimagnetite valmistamisel.

Metallide erikaal kõigub suurtes piirides. Erikaalu järgi liigitatakse metalle kergeteks ja rasketeks metallideks. Kerge metallide hulka kuuluvad kõik metallid erikaaluga alla



5 g/cm³, raskete metallide hulka aga erikaaluga üle 5 g/cm³. Joonisel 22 toodud diagrammist nähtub, et kõige kergemaks metalliks on liitium (0,53 g/cm³), kuna kõige raskemaks metalliks on osmium (22,5 g/cm³). Samast diagrammist selgub, et ka naatriumi ja kaaliumi erikaal on väiksem kui veel.

Sulamispunktidelt erinevad metallid veel enam kui erikaalude poolest. Kõige kergemini sulavad elavhõbe ja tseesium, kõige raskemini aga osmium ja volfram. Elavhõbeda sulamispunkt on -39°C. Ta on ainus metall, mis on tavalisel temperatuuril vedelas olekus. Volfram sulab aga alles temperatuuril 3370°C. Metallide sulamispunktid on toodud diagrammina joonisel 23. Diagrammist nähtub, et tööstusliku tähtsusega metallidest sulavad kõige kergemini tina ja plii.

Kõvadus iseloomustab metalli omadust vastu panna teise kõvema keha sissetungimisele tema pinnasse. Mitmesuguste metallide kõvadus on väga erinev. Kõige kõvemad on kroom, volfram ja mangaan; pehmed metallid on kaalium, naatrium ja tseesium, mida saab noaga kergesti lõigata. Tööstusliku tähtsusega metallidest on kõige pehmemad tina ja plii. Joonisel 24 on diagrammina kujutatud mõnede metallide kõvadus (aluseks on teemandi kõvadus).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada metallidele iseloomulikke füüsikalisi omadusi.
2. Nimetada kõige kergemaid ja kõige raskemaid metalle.
3. Missugused tööstuses kasutatavatest tavalistest metallidest on kõige kergemad ja missugused kõige raskemad?
4. Milliseid metalle nimetatakse mustadeks ja milliseid värvilisteks metallideks?
5. Nimetada kõige kergemini ja kõige raskemini sulavaid metalle.
6. Nimetada kõige kõvemaid ja kõige pehmemaid metalle.
7. Mispärast valmistatakse elektrijuhtmeid mõningatel juhtudel vase asemel alumiiniumist?
8. Tuletada meelde füüsikast järgmisi mõisteid: a) soojusjuhtivus, b) soojusmahtuvus, c) erisoojus, d) elektrijuhtivus. Kuidas sõltub elektri-juhtivus temperatuurist?
9. Missugune metall on veest peaaegu kaks korda kergem?
10. Milline metall sulaks juba peopesal?
11. Tuletada meelde füüsikast järgmisi mõisteid: a) deformeeritavus, b) venitatavus, c) tugevus, d) kõvadus.

2. Sulamid.

Tehnikas kasutatakse nii puhtaid metalle kui ka sulameid. Sulameid saadakse tavaliselt kahe või enama sulatatud metalli segamisel. Sulamite koostisse võivad kuuluda ka mittemetallid. Tööstuses kasutatakse puhaste metallide asemel peamiselt sulameid. Ainult teatud otstarveteks, nagu näiteks pooljuhtmaterja-

lide tootmisel ja aatomireaktorite ehitamisel, tuleb kasutada täiesti puhtaid metalle.

Sulami omadused on teistsugused kui sulamit moodustavail koostismetallidel. Ainult sulami erikaal on enam-vähem lähedane sulami koostismetallide erikaalude keskmisele.

Sulami sulamistemperatuur on enamikul juhtudel koostismetallide sulamispunktidest madalam. Sulam, mis koosneb 63% -st tinast (sulamispunkt 232°C) ja 37% -st pliist (sulamispunkt 327°C), sulab juba temperatuuril 182°C . Eriti madal sulamistemperatuur on Woodi (loe: vuudi) sulamil. Niisugune sulam koosneb 2-st kaaluosast pliist, 1-st kaaluosast tinast, 4-st kaaluosast vismutist ja 1-st kaaluosast kaadmiumist. Woodi sulam sulab juba kuumas vees temperatuuril 68°C , seega tunduvalt madalamal temperatuuril kui selle koostisse kuuluv madalama sulamispunktiga koostismetall — tina (sulamispunkt 232°C). Madala sulamistemperatuuriga sulameid kasutatakse automaatsetes tulekustutusseadmetes. Puhta raua sulamispunkt on 1539°C ; malm, mis sisaldab süsinikku ja teisi lisandeid, sulab aga umbes 1200°C juures.

Sulami värvus võib erineda koostismetallide värvusest. Nii näiteks on sulamil, mis on saadud punase värvusega vase ja kollakasvalge värvusega nikli kokkusulatamisel, peaaegu valge värvus, mitte aga, nagu oleks võinud oodata, kollakaspunane värvus. Nimetatud sulamist valmistatakse peenraha.

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

Malm ja teras erinevad teineteisest peamiselt süsinikusisalduse poolest. Malm on rauasulam, mis sisaldab rohkem kui 1,7% süsinikku, terases on süsinikku aga vähem kui 1,7%. Seega muudavad rauas sisaldavad lisandid tunduvalt tema omadusi. Selgituseks vaatleme tabelit 6 lk. 46.

Tabelist 6 nähtub, et raua ja süsiniku sulami omadused muutuvad tunduvalt selle süsinikusisalduse suurenemisega. Malm on kõva ja habras ning puruneb löökide toimetel. Pehme teras seevastu on pehme, sitke ning hästi sepistatav ja keevitatav. Kõvadel terastel on nagu vahepealne asend malmi ja pehme terase vahel. Nad on viimasest kõvemad, halvemini sepistatavad ja keevitatavad, kuid elastsemad, tugevamad ning mitte nii haprad kui malm.

Peale tavalise süsinikterase kasutatakse tööstuses käesoleval ajal laialdaselt veel eri- ehk legeeritud teraseid, millele koostisse on viidud mitmesuguseid teisi metalle, nagu mangaani, niklit, kroomi, volframit, molübdeeni, vanaadiumi, titaani

Raua-süsinikusulam nimetus	Süsiniku- sisaldus (%-des)	Sula- mis- tempe- ratuur (°C)	Teised omadused
Elektrolüütiline raud (pu- has raud)	0,004	1539	Hästi taotav, pehme
Teras: pehme teras	0,1—0,25	1520	Hästi keevitav, taotav, sitke, tugev
keskmise kõvadusega te- ras	0,25—0,5	1500	Taotav, tugev, sitke
kõva ja väga kõva teras .	0,5—1,7	1450	Taotav, tugev, elastne, hea löikevõime, karas- tatav
Malm	Üle 1,7	1200	Kõva, habras, hästi va- latav

jt., mis annavad terasele väärtuslikke omadusi. Nii näiteks suu-
rendab kroom terase tugevust, kõvadust ja karastatavust; nikkell
suurendab terase tugevust ja sitkust; nikkell koos kroomiga suu-
rendab terase mehhaanilisi omadusi veel enam. Legeeritud tera-
sest valmistatakse mitmesuguseid löögi- ja löikeriistu, soomuskat-
teid, suurtükimürske, masinaosi jm.

Teras, mis sisaldab 12—18% kroomi, on roostevaba. Selline
teras on eriti vastupidav hapete toimele ning seda kasutatakse
keemiatehaste aparatuuri valmistamiseks, samuti valmistatakse
sellest ka mitmesuguseid majapidamistarbeid (lusikaid, nuge,
kähvleid jm.). Terast, mis sisaldab 18% volframit, 4% kroomi ja
1% vanaadiumi, nimetatakse kiirlõiketeraseks. Ta säilitab
oma kõvaduse isegi 600° C juures, nn. punasel hõõgusel.

Järgnevalt iseloomustame lühidalt tähtsamaid sulameid.

Malm on raua ja süsiniku sulam (süsinikusisaldus 1,7—5%), mis sisal-
dab peale selle veel räni, mangaani, fosforit ja väävlit. Malm on kõva, hab-
ras ja hästi valatav. Malmi kasutatakse tööpinkide, mitmesuguste masinate
aluste ja kandeosade valmistamiseks.

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

Duralumiinium on alumiiniumisulam, mis sisaldab vähesel mää-
ral vaske, mangaani, räni ja magneesiumi. Seda kergelt ja tugevat sulamit
kasutatakse lennukite valmistamisel.

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

Messing (ehk valgevask) on vase ja tsingi sulam, mis sisaldab kuni
50% tsinki. Et messing on koostismetallidest tunduvalt tugevam ja suurema

kõvadusega, kasutatakse teda laialdaselt masinaosade, aparaatide, majapidamistarvete jne. valmistamiseks.

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

Pobediit on volframi, koobalti ja süsiniku sulam. Kuna pobediidi valmistamise lähteained on kõrge sulamistemperatuuriga, siis kasutatakse sulami saamiseks pulbrimetallurgiat. Selleks kuumutatakse lähteainete pulbristatud segu ja pressitakse kõrge rõhu all vastavaks detailiks. Pobediit kuulub nn. kõvasulamite hulka. Kõvasulamil on erakordselt suur kõvadus, mis on lähedane teemandi kõvadusele, ja suur sitkus. Pobediidist lõiketerade kasutamine võimaldab tunduvalt suurendada metallilõikepinkide tootlikkust.

Kroomnikkel on kroomi, nikli ja raua sulam, millel on suur elektriline takistus. Kroomniklist kütteelemente kasutatakse elektripliidides ja -ahjudes.

Amalgam on elavhõbeda ja mõne muu metalli sulam. Amalgaame saadakse tavaliselt metalli lahustamisel elavhõbedas. Seda elavhõbeda omadust kasutatakse näiteks kulla ja hõbeda eraldamiseks kivimitest; saadud amalgaamist kõrvaldatakse elavhõbe destilleerimise abil. Hõbeamalgaami kasutatakse hambaplommide valmistamiseks.

Melhiior ja uushõbe on vase ja nikli sulamid, mida kasutatakse majapidamisesemete, ehte jne. valmistamiseks.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid (täiesti) puhaste metallide ja sulamite kasutamise kohta.
2. Võrrelda sulami ja ta koostismetallide a) sulamistemperatuure, b) värvust, c) kõvadust.
3. Tuua näiteid ehteraste kasutamise kohta.
4. Iseloomustada lühidalt a) malmi, b) terast, c) duralumiiniumi, d) pronksi, e) messingit, f) joodiseid, g) pobediiti, h) amalgaami.
5. Kuidas saab eristada a) alumiiniumi duralumiiniumist, b) tina pliiist, c) vaske messingist?

3. Metallide keemilised omadused.

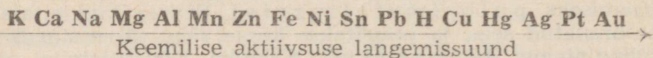
Eespool õppisime tundma üksikute metallide keemilisi omadusi. Nüüd üldistame need.

Metallide reageerimine hapnikuga.

Metallide reageerimisel hapnikuga tekivad oksiidid. Reageerimine toimub aga erinevate metallide puhul erinevalt. Keemiliselt aktiivsemad metallid — kaalium ja naatrium — ühinevad õhu-hapnikuga juba tavalistel tingimustel, mistõttu neid hoitakse petrooleumis. Magneesium süttib õhus kuumutamisel. Raud põleb

hapnikus, moodustades oksüidi. Vask on veel vähem aktiivne, ta ei põle isegi hapnikus, kuumutamisel oksüdeerub ta ainult pinnalt. Väärismetallid hõbe, kuld ja plaatina ei oksüdeeru aga isegi kuumutamisel.

Kokkuvõttena võime märkida, et reageerimine hapnikuga toimub vastavalt metallide pingereale:



Metallide reageerimine väävliga.

Kõik metallid peale kulla võivad reageerida väävliga. Reageerimine toimub erineva kiirusega, näiteks leelismetallid ning magneesium ja kaltsium reageerivad väävliga soojendamisel plahvatusega, moodustades seejuures sulfiide. Pulbriline tsink ja alumiinium reageerivad kuumutamisel väävliga järsu plahvatusega. Ülejäänud metallid reageerivad kuumutamisel väävliga aeglaselt. Isegi peenepulbriline plaatina reageerib kuumutamisel väävliga.

Metallide reageerimine halogeenidega.

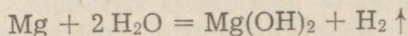
Kõik metallid, isegi plaatina ja kuld, reageerivad halogeenidega. Kõige energilisemalt reageerivad metallid fluoriga, seejärel alanevas järjekorras kloori, broomi ja joodiga.

Metallide reageerimisel halogeenidega täheldame sama korda, nagu nende reageerimisel hapniku ja väävliga, s. t. nad reageerivad metallide pingerea kohaselt. Energilisemalt reageerivad halogeenidega naatrium ja kaalium, väärismetallid aga aeglaselt. Metallide reageerimisel halogeenidega tekivad fluoriidid, kloriidid, bromiidid ja jodiidid.

Metallide reageerimine vee ning lahjendatud hapetega.

Metallid, mis asetsevad pingereas vesinikust vasakul, tõrjuvad teda veest ja lahjendatud hapetest välja, paremal asetsevad metallid aga ei tõrju. Aktiivsemad metallid (kaalium jt.) tõrjuvad vesiniku veest välja tavalistel tingimustel. Aktiivsete metallide puhul moodustuvad hüdroksiidid, vähemaktiivsete puhul aga oksiidid.

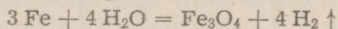
Vähemaktiivsed metallid, mis asetsevad pingereas vesinikust vasakul, tõrjuvad veest vesiniku välja ainult kõrgemal temperatuuril:



Metallid tõrjuvad vesiniku välja ka lahjendatud hapetest. Näi-

11. Kui suur oli eralduva vesiniku ruumala, kui 3 g veega reageeris 3,2 g kaltsiumi?

12. Vesiniku saamiseks kasutati varematel aegadel nn. raua-veeauru meetodit, mille kohaselt üle hõõguvate raualaastude juhiti veeauru:



Arvutada, a) mitu grammi ja b) mitu liitrit vesinikku (normaaltingimustel) oleks võimalik saada 1 m³ veest.

13. Mitu milliliitrit 0,2n naatriumhüdrosiidi kulub 25 ml 0,5n soolhappe neutraliseerimiseks? Mitu grammi naatriumkloriidi tekib seejuures?

§ 8. Korrosioon.

1. Korrosiooninähted.

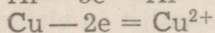
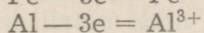
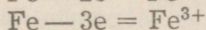
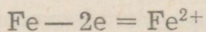
Masinate ja mitmesuguste seadmete valmistamiseks kasutavad metallid peavad olema vastupidavad nii mehhaanilistele kui ka ümbritseva keskkonna keemilistele mõjutustele.

Metallide keemilist hävinemist ümbritseva keskkonna mõjul nimetatakse korrosiooniks.

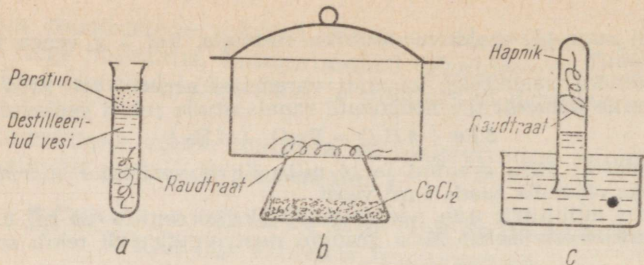
Väljend «korrosioon» tuleneb ladinakeelsest sõnast *corrodere* ja tähendab söövitust. Raua roostetamine, vask- ja pronksesemete tumenemine või kattumine rohelise kihiga, hõbeda mustenemine, alumiiniumi tuhmumine — kõik need igapäevasest elust meile hästi tuntud nähtused on seotud korrosiooniga. Korrosioon algab metalli pinnalt ja tungib aja jooksul üha sügavamale. Metallil sile pind muutub krobeliseks ning kattub keemiliste ühenditega — korrosiooniproduktidega. Raudesemed kattuvad roostekihiga, mille ligikaudset koostist on võimalik avaldada valemiga $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Et rooste on koheda ja poorse ehitusega, siis ei kaitse metalli pinnale tekkinud roostekiht rauda edasise korrodeerumise eest. Roostetamine on suuremaid raua hävitajaid. On arvatud, et igal aastal hävineb roostetamise tõttu umbes veerand kogu mustade metallide aastatoodangust.

Puhtad metallid on korrosioonile vastupidavamad. Nii on ka puhas raud roostetamisele väga vastupidav. Ta ei roosteta ega reageeri hapetega.

Metallide korrosioon on oma olemuselt oksüdeerumis-redutseerumisprotsess, mille puhul metallide elektriliselt neutraalsed aatomid oksüdeeruvad mitmesuguste ainete toimel ning muutuvad positiivselt laetud ioonideks. Näiteks:



Korrosiooni põhjuste ja olemuse selgitamiseks teeme järgmised katsed.



Joonis 25. Korrosiooni uurimine: a) kui vees ei ole lahustunud õhuhapnikku, siis korrosiooni ei toimu, b) kuivas õhus raud ei korrodeeru, c) raud korrodeerub hapniku ja veeauru juuresolekul.

Katse 1. Täidame katseklaasi poolest saadik destilleeritud veega. Keedame vett, et kõrvaldada vees lahustunud hapnikku. Asetame siis vette puhastatud raudtraaditüki. Lisame vette veidi parafiini. Parafiin sulab kuumas vees, katab veepinna parafiinikihiga ning takistab seega õhuhapniku lahustumist vees (joonis 25-a). Jätame katseklaasi mõneks päevaks seisma.

Katse 2. Asetame puhastatud raudtraadi eksikaatorisse (joonis 26-b) ja jätame ta sinna mõneks päevaks.

Katse 3. Paneme puhastatud raudtraadi katseklaasi, juhime sinna hapnikku ja asetame siis katseklaasi otsapidi veega täidetud kaussi (joonis 25-c). Veesamba kõrguse määrgime klaasipliiatsi või kummirõnga abil. Jätame ka selle katseklaasi seisma.

Mõne päeva möödudes jälgime katsete tulemusi.

Katse 1 puhul raua korrosiooni ei toimu. Puhtas vees ilma õhuhapniku juurdepääsuta raud ei korrodeeru.

Katsest 2 järeldub, et kuivas õhus (hapnikus) raud ei korrodeeru.

Katse 3 puhul märkame, et veetase katseklaasis on tõusnud, s. t. osa hapnikust katseklaasis reageeris rauaga (hapniku lahustumine vees on väike — 3 ruumala 100 ruumalas vees 20°C juures). Katsetest järeldub, et raua korrosioonist võtavad osa samaaegselt õhuhapnik ja veeaur.

On teada, et peaaegu kõikide õhu käes seisvate metallesemete läikiv pind muutub aja jooksul tuhmiks — kattub oksiidikihiga. Mõnedel metallidel (alumiinium, tsink) tekib pinnale tihe oksiidikiht, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Teistel metallidel (raud) tekib aga habras ja poorne oksiidikiht, millest õhuhapnik kergesti läbi tungib ning metalli kiiresti korrodeerib.

Eristatakse metallide keemilist ja elektrokeemilist korrosiooni.

2. Elektrokeemiline korrosioon.

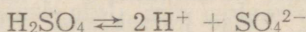
Kõige levinumaks korrosiooniliigiks on elektrokeemiline korrosioon, mis põhjustab metallide hävinemist õhus või pinnases. Selgituseks teeme järgmised katsed.

Katse 1. Võtame keeduklaasi lahjendatud väävelhapet ning asetame sellesse tsinkplaadi. Tsingi ja väävelhappe vahel kulgeb reaktsioon algul aeglaselt, hiljem aga energilisemalt. Kui puudutame lahuses tsinkplaati vaskplaadiga, siis muutub reaktsioon tunduvalt energilisemaks.

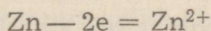
Katse 2. Asetame lahjendatud väävelhappesse tsink- ja vaskplaadid ning ühendame need plaadid juhtmete abil galvanomeetriga (joonis 26). Galvanomeeter näitab voolu. Paneme seejuures tähele, et vesinikumullikesed eralduvad vaskplaadil. Tõstame vaskplaadi lahusest välja. Elektrivoolu me vooluahelas enam ei tähelda, ühtlasi nõrgeneb ka tsingi reageerimine väävelhappega. Katsest selgub, et elektrolüüdi lahusesse asetatud erinevate metallide ühendamisel juhtme abil tekib elektrivool. Väävelhappesse asetatud vask- ja tsinkplaat moodustavad elektrivooluallika — galvaanielemendi.

Elektrokeemilist korrosiooni saab seletada elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria abil. Selleks vaatleme protsesse, mis kulgevad vask- ja tsinkplaatide asetamisel väävelhappesse (joonis 27).

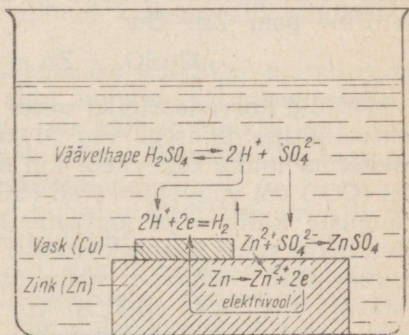
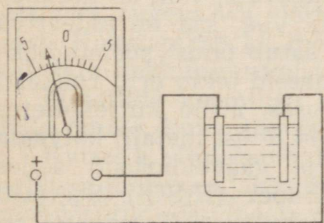
Lahuses olev väävelhape dissotsieerub ionideks:



Tsingi aatomid annavad ära elektrone ja muutuvad tsinkioonideks, mis lähevad lahusesse:



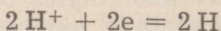
Tsingi poolt loovutatud elektronid siirduvad juhtme kaudu vaskplaadile ning sealt lahuses olevatele vesinikioonidele. Viima-



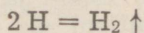
Joonis 26. Galvaanielemendi tekkimine.

Joonis 27. Vask—tsink galvaaniline paar.

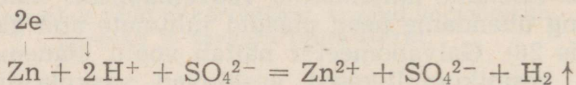
sed liidavad elektrone ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks vesiniku aatomiteks:



Vesiniku aatomite ühinemisel moodustuvad vesiniku molekulid, mis eralduvad gaasina vaskplaadil:



Seega võime galvaanielemendis kulgevat reaktsiooni avaldada järgmise keemilise võrrandina:

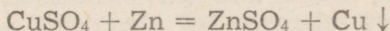


Tsingi poolt loovutatud elektronid ei siirdu vesinikioonidele vahetult, vaid vaskplaadi kaudu. Niisugustes tingimustes kulgeb reaktsioon tunduvalt kiiremini kui elektronide vahetul üleminekul tsingi aatomitelt (tsinkplaadilt) vesinikioonidele. Tsingi ja vase asemel võib võtta ka teisi metalle, kusjuures tsingi osa etendab alati keemiliselt aktiivsem metall. Katsetest järeldub, et kahest kokkupuutes olevast metallist korrodeerub alati keemiliselt aktiivsem metall.

Elektrokeemiline korrosioon esineb elektrolüütide lahuste kokkupuutel metallidega.

Katse 3. Paneme ühte katseklaasi 3—4 tsingitükikest ja lisame 10%-list väävelhapet. Teise katseklaasi võtame niisama palju tsingitükikesi, kuid kastame need enne mõneks sekundiks vasksulfaadi lahusesse, ja lisame siis 10%-list väävelhapet. Võrdleme reaktsioonide kiirust.

Vesiniku eraldumine on teises katseklaasis intensiivsem seepärast, et tekib tsink—vask galvaanielement. Tsingitükikeste kastmisel vasksulfaadi lahusesse kattub tsingi pind asendusreaktsiooni tõttu osaliselt vasega ja tsingitükikestel moodustubki galvaaniline paar Zn—Cu:



Metallid korrodeeruvad mitte ainult tugevate, vaid ka nõrkade elektrolüütide ja isegi vee juuresolekul. Vee kui korrodeeriva keskkonna toime tugevneb, kui sellesse satub õhust süsinikdioksiidi (CO_2) või vääveldioksiidi (SO_2). Viimaseid tekib eriti rohkesti niisuguste kütiste ja jõujaamade ümbruses, mille küttekolletes põletatakse suuri kütusekoguseid. Sattunud õhust metalli katvasse niiskusekihti, tekitavad süsinikdioksiid ja vääveldioksiid selles vastavalt süsihapet (H_2CO_3) või väävlishapet (H_2SO_3). Seetõttu oleks metall nagu asetatud hapete vesilahusesse. Teatavasti on happed elektrolüüdid, milles korrosiooniprotsess kulgeb palju energilisemalt kui vee puhul. Sellega on seletatav metallkonst-

ruksioonide kiirem hävinemine tehaste ja jõujaamade läheduses, raudteejaamade ümbruses jne.

Metalli korrodeerumine tugeneb märgatavalt lisandite olemasolu puhul metallis. Selle põhjuseks on asjaolu, et põhimetall ja selles sisalduv lisand moodustavad metallipaarist koosneva galvaanielemendi, mille toimel korrodeerub põhimetall, kui see on lisandist keemiliselt aktiivsem. Niisugused galvaanielemendid võivad tekkida ka põhimetallist ning selles olevatest mittemetallistest lisanditest. Terasest roostetamisel etendab näiteks tähtsat osa galvaaniline paar raud—raudkarbiid (Fe_3C); viimane kuulub terase koostisse.

3. Metallide kaitsmine korrosiooni eest.

Metallide korrosioon tekitab rahvamajanduses tohutut kahju. See kahju ei seisne ainult materjali kaos, vaid ka korrodeerunud metalli (näiteks veetorustiku) uuendamiseks vajaliku tööjõu kulus.

Metalli kaitsmiseks korrosiooni eest tuntakse mitmesuguseid meetodeid. Üheks tõhusaks vahendiks on korrosioonikindlate sulamite kasutamine. Niisugustel juhtudel valmistatakse tooted ja konstruktsioonid kas roostevabast terasest või värviliste metallide korrosioonikindlastest sulamitest.

Teiseks väga levinud korrosiooni eest kaitsmise vahendiks on metalli kaitsmine katete abil, mis isoleerivad metalli väliskeskkonnast. Selleks kasutatakse metalseid, mittemetalseid ja keemilisi katteid.

Metallsete kaitsekatete saamiseks kantakse kaitstava metalli välispinnale mõne teise korrosioonikindlama metalli õhuke kaitsekiht. Niisuguste pinnakatete jaoks kasutatakse metallid on tsink, tina, plii, alumiinium, nikkel, kroom jt. Metalseid pinnakatteid on võimalik tekitada mitmel viisil (elektrolüütiline metallitamine, kastmine sulanud kattermetalli, sulanud kattermetalli pihustamine kaitstava metalli pinnale jne.).

Mittemetallsete kaitsekatete saamiseks kaetakse metalltoodete välispind laki, värvi, emaili, vaigu, kummi või mõne teise aine õhukese, tugeva või elastse kihiga, mis kaitseb metalli korrosiooni eest. Kasutatakse ka metallesemete pinna katmist õlikihiga, mis takistab kokkupuutumist väliskeskkonnaga.

Metallide keemilise kaitsmise puhul tekitatakse metalli pinnale õhuke, kuid tihe ja tugev oksiidikiht.

Katse 1. Sulatame katseklaasis naatriumnitraati ja asetame sellesse mõneks ajaks eelnevalt liivapaberiga puhastatud ja läikimähõrutud raudnaela. Pärast jahtumist loputame naela veega, kuivatame ja hõõrume õlise lapiga üle. Naelale on tekkinud tumeda värvusega oksiidikiht.

Terasest keemilist kaitsmist nimetatakse tavaliselt terase oksü-

deerimiseks ehk mustamiseks, kuna kaitstava toote pinnale tekitatakse sinakasmusta värvusega raud(II,III)oksiidist koosnev korrosioonikindel kiht. Oksüdeeritakse ka alumiiniumisulameid.

Korrodeeriva keskkonna toimet saab nõrgendada, kui keskkonna koostisse viia metallide korrodeerumist vähendavaid aineid — inhibiitoreid. Nagu teada, tuleb enne metallipinna värvimist sealt kõrvaldada tagi, rooste ja teised ained, mis kujutavad endast peamiselt metallide oksiide ja hüdroksiide. Korrosiooniproductide kõrvaldamiseks söövitatakse metallesemeid hapelega. Et hape ei reageeriks metalliga, vaid ainult korrosiooniproductidega, lisatakse happele inhibiitoreid. Juba keskaja meistrid teadsid, et kui lisada happesse veidi pärmi, jahu või mõnede taimede lehti, siis hävineb metalli roostekihi all vähem.

Katse 2. Võtame kolme katseklaasi lahjendatud soolhapet ja asetame igasse raudnaela. Jälgime reaktsiooni kulgemist. Siis lisame esimesse katseklaasi umbes 1 ml formaliini (formaldehüüdi 40%-list vesilahust), teise umbes 0,5 g urotropiini ja võrdleme vesiniku eraldumise intensiivsust.

Formaldehüüd ja urotropiin on soolhappe ja raua vahelise reaktsiooni inhibiitoriteks.

Katse 3. Võtame kahte katseklaasi 4—5 ml lahjendatud väävelhapet ning asetame mõlemasse raudnaela. Soojendame katseklaase, kuni reaktsioon hakkab kulgema energiliselt. Siis tilgutame ühte katseklaasi 2—3 tilka kaaliumjodiidi lahust ja võrdleme reaktsioonide kulgu.

Antud reaktsioonil on inhibiitoriks kaaliumjodiid. Korrosiooniinhibiitoreid kasutatakse laialdaselt. Nagu teada, eemaldatakse katlakivi soolhappega. Et hape ei hävitaks katlakivi alt vabanevat metalli, peab ta sisaldama inhibiitorit. Inhibiitorit sisaldavat soolhapet võib transportida terastsisternides, mis võimaldab vältida kergesti puruneva klaastaara kasutamist.

Masinaosade pikemaajaliseks säilitamiseks ladudes peab seal valitsema ühtlane temperatuur, teatud õhuniiskuse ja ventilatsioon. Kui aga terasdetaili niisutada 30%-lise naatriumnitriti (NaNO_2) lahusega, siis ei roosteta nad pikema aja vältel isegi niiskes õhus.

Metallist laiatarbekaupu (nõelu, žiletiteri) kaitstakse korrosiooni eest nn. inhibeeritud paberi abil. Paberi immutamisel inhibiitori lahusega saadakse pärast paberi kuivamist suurepärane pakkimisvahend, milles esemed säilivad korrodeerumata.

Korrosioon tekitab rahvamajandusele tohutut kahju, hävitades miljoneid tonne metalle ning nende sulameid. Seepärast on vaja heaperemehelikult suhtuda masinatesse ja tööriistadesse. Metalliesemeid tuleb hoida hästi õhustatud ja kuivades ruumides. Korrosiooni saame vähendada, kui väldime tööstuslike gaaside sattumist õhku. Vääveldioksiid, süsinikdioksiid, väävelvesinik ja lämmastiku oksiidid, millega saastavad õhku suured tööstuskeskused, kahjustavad nii elavaid organisme kui ka metalle.

Kokkuvõte.

Korrosiooniks nimetatakse metallide keemilist hävinemist ümbritseva keskkonna toimel. Korrosiooni põhjustavad mitmesugused gaasid ja veeaur või elektrit mittejuhtivad vedelikud. Elektrokeemiline korrosioon toimub elektrolüüdi lahuses. Korrosiooni vältimiseks kasutatakse korrosioonikindlaid sulameid või isoleeritakse metall korrodeerivalt toimivast väliskeskkonnast metalsete kaitsekatete (tsink, tina, nikkel, kroom jne.) või mitte-metalsete kaitsekatete (lakk, värv, email, õli jne.) abil. Korrodeeriva keskkonna toimet saab vähendada inhibiitorite kasutamisega.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse korrosiooniks?
2. Tuua näiteid korrosiooninähete kohta igapäevasest elust.
3. Seletada korrosiooni olemust ja põhjusi.
4. Mida kujutab endast elektrokeemiline korrosioon? Seletada katse varal.
5. Mispärast reageerib lahjendatud väävelhape tsingiga kiiremini vask-sulfaadi juuresolekul?
6. Millised tegurid soodustavad korrosiooni?
7. Kuidas kaitstakse metalle korrosiooni eest?
8. Mida nimetatakse inhibiitoriks?
9. Seletada, mispärast korrodeerub raudplekist tinutatud nõu, kui tina-kihi pealispind on vigastatud?

II peatükk.

METALLURGIATÖÖSTUS.

§ 1. Metallide tootmine tööstuses.

Enamik metalle esineb looduses oksiidide, sulfiidide, karbonaatide, kloriidide ja teiste ühendite koostises. Metallide tootmiseks kasutatavaid ühendeid nimetatakse selle metalli maakideks (raumaagid, vasemaagid jt.). Maakidest metallide saamine on metallurgiatööstuse ülesandeks. Ainult üksikuid metalle, nagu kulda ja plaatinat, saadakse loodusest puhtal kujul — ehedalt.

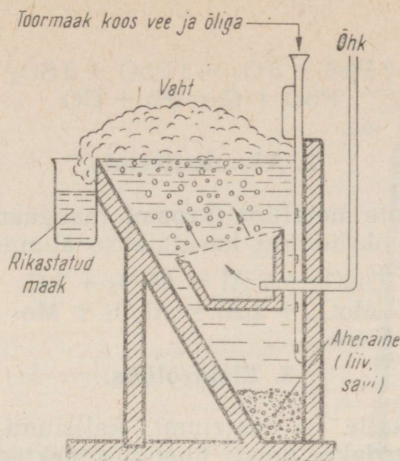
Metallurgilisi protsesse, mis kulgevad kõrgel temperatuuril, nimetatakse pürometallurgilisteks protsessideks (raua tootmine, vase tootmine jm.). Kui kõrge temperatuuri saamiseks kasutatakse elektrienergiat, siis nimetatakse niisuguseid protsesse elektrometallurgilisteks.

Paljudes maakides on lisandite hulk väga suur. Sellistest maakidest tuleb enne metallide tootmist kõrvaldada lisandid ehk, nagu öeldakse, maak tuleb «rikastada». Rikastamiseks kasutatakse laialdaselt nn. floteerimismenetlust.

Katse. Segame hoolikalt 1 ml peent liiva (soovitav on valge liiv) ja 0,5 ml peenestatud raudsulfiidi või püriiti. Paneme segu katseklaasi, kuhu lisame umbes 5 ml vett ja 5 ml päevalilleõli. Suleme katseklaasi, loksutame ja asetame selle siis statiivi seisma. Katseklaasi põhja koguneb liiv, õli koos maagiga (püriit, raudsulfiid) tõuseb aga pinnale.

Flotatsioonikatse põhineb asjaolul, et sulfiidsed maagid veega ei märgu, õliga aga küll. Liiv märgub ainult veega.

Flotatsiooniseadme skeem on esitatud joonisel 28. Toormaa (mis sisaldab liiva, savi ja muid lisandeid) juhitakse koos vee ja õliga seadmesse. Samasse juhitakse ka õhuvool. Õhumullikesi ümbritsevad õhukesed õlikiled ja moodustub vaht. Õliosakesed kleepuvad maagiosakeste külge, kerkivad nendega koos pinnale ja jäävad vahtu. Vees märguvad aheraine osakesed (liiv, savi) aga sadestuvad põhja. Vaht eemaldatakse, temast eraldatakse õli ja



Joonis 28. Flotatsiooniseadme skeem.

saadakse maak, milles metalli sisaldava ühendi protsent on tunduvalt kõrgem (rikastatud maak) kui toormaa.

Väga vaeseid maake, mida ei saa rikastada floteerimisega, töödeldakse hüdro metallurgiliselt. Selleks töödeldakse maaki niisuguste kemikaalide (happed, alused) lahustega, mis reageerivad maagis oleva metalliga ja viivad viimase lahusesse. Lahuse töötlemisel eraldatakse sellest metall.

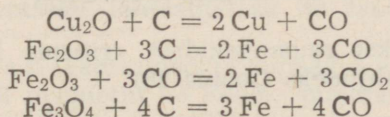
Viimasel ajal on töötatud välja uus meetod haruldaste ja värviliste metallide maakide saamiseks — kloor metallurgia. Toormaa käsitlemisel klooriga viiakse metallid üle kloriidideks, eraldatakse sel kujul ja töödeldakse metalliks. Juba praegu toodetakse sel teel titaani, tantaali, tina jt. metalle.

Vaatleme nüüd maakidest metallide tootmise tähtsamaid meetodeid.

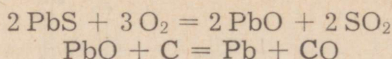
1. Taandamine.

Üheks tähtsamaks metallide saamise meetodiks on metallioksiidide taandamine söe või süsinikoksiidiga kõrgel temperatuuril. Sel viisil saadakse vasemaagist (kupriit — Cu_2O) vaske, rauamaakidest (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) rauda jne.

Näiteks:

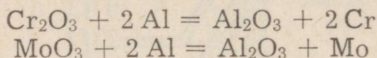


Kui metallimaak kujutab endast sulfiidi, siis särratakse («põletatakse») see esmalt oksiidiks ja viimane taandatakse söega metalliks. Plii tootmist võib iseloomustada järgmiste keemiliste võrranditega:



2. Aluminotermia.

Raskesti sulavate metallide (kroomi, mangaani, molübdeeni jt.) tootmiseks nende oksiididest kasutatakse aluminotermiat.

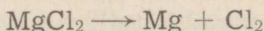


3. Elektrolüüs.

Aktiivseid metalle — naatriumi, kaltsiumi, magneesiumi ja alumiiniumi — saadakse nende ühendite elektrolüüsil.

Magneesiumkloriidi elektrolüüsi võib edasi anda järgmise summaarse keemilise võrrandiga:

elektrolüüs



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas rikastatakse maaake?
2. Kuidas saab toota metalle a) metalli oksiidsetest maakidest, b) sulfiidsetest maakidest?
3. Milliseid metalle toodetakse elektrolüüsi abil?
4. Koostada naatriumkloriidi elektrolüüsi skeem. Millised protsessid toimuvad anoodil ja katoodil?
5. Mitu kilogrammi tina saab toota taandamisel ühest tonnist tinakivist, mis sisaldab 91% SnO_2 ?
6. 15,7 kg kroomoksiidi taandamiseks aluminotermiliselt võeti 5 kg alumiiniumi. Kui palju tekkis seejuures kroomi? Kumba ainet võeti liiaga?
7. Mitu kilogrammi tsinki võib saada 648 kg tsinkoksiidi redutseerimisel söega, kui saagise protsent on 90?
8. Kui palju tsinki võib saada teoreetiliselt 6 tonnist tsinkoksiidist, milles on 3% lisandeid, kui saagise protsent on 92?
9. Mitu kuupmeetrit süsinikoksiidi kulub 3 tonni rauamaagi redutseerimiseks, kui maagi raud(III)oksiidi sisaldus on 80%?

§ 2. Malmi tootmine.

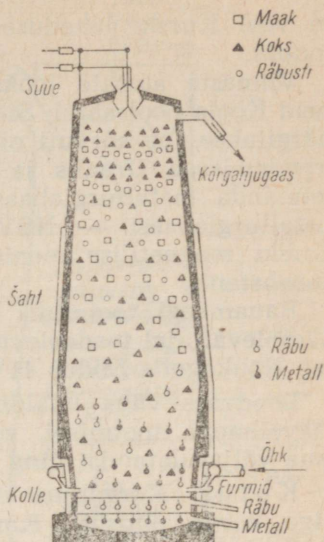
Malmi toodetakse rauamaakidest erilistes šahtahjudes, mida nimetatakse kõrgahjudeks (joonis 29).

1. Kõrgahju ehitus.

Kõrgahi on ehitatud tulekindlatest tellistest. Ahi on väljast kaetud lehtterasest kestaga või ümbritsetud terasvõrudega.

Kõrgahju ülemist osa nimetatakse suudmeks. Suudme

Joonis 29. Kõrgahju skeem.



oleva seadise kaudu täidetakse kõrgahi toorainetega. Täiteseadise konstruktsioon võimaldab tooraineid ahju laadida, ilma et viimases tekkivad gaasid välja pääseksid.

Suudme all on kõrgahju kõige mahukam osa — š a h t, milles toimuvad peamised rauamaagi redutseerumisprotsessid. Kõrgahju allosas on kolle. Kolde ülemises osas olevate torude, nn. furmide kaudu puhutakse kõrgahju eelkuumendatud õhku. Koldel on kaks väljavooluava: ülemine räbu väljalaskmiseks ja alumine malmi väljalaskmiseks. Kõrgahju ülemises osas, suudme all, on avad kõrgahjugaasi ärajuhtimiseks.

Kõrgahju kõrgus ulatub mitmekümne meetrini. Kõrgahju tootlikkus on kuni 3000 tonni malmi ööpäevas. Kord käikulastud kõrgahi töötab vahetpidamata mitu aastat, s. t. seni, kuni ta vajab remonti või ümberehitamist.

2. Kõrgahju lähteained.

Kõrgahjuprotsessi lähteaineteks on rauamaak, kütus, räbusti ja õhk.

R a u a m a a k. Tähtsamad rauamaagid on järgmised: magnet-rauamaak ehk magnetiit — Fe_3O_4 , punane rauamaak — Fe_2O_3 , pruun rauamaak $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja sideriit — FeCO_3 .

Nõukogude Liidus on määratu suured kõrgeväärtuslike rauamaakide varud. Suuri magnetrauamaagi lademeid leidub Uraalis, punase rauamaagi lademeid Ukrainas ning pruuni rauamaagi lademeid Krimmis ja Uraalis. Suured rauamaagilademed

on veel Kurski läheduses, Kurski magnetilise anomaalia piirkonnas.

Viimaste aastate jooksul on avastatud suuri rauamaagilade-meid Koola poolsaarel, Siberis ja Kasahstanis. NLKP programmis märgitakse, et kõrvuti olemasolevate vanade metallurgiabaaside arendamisega Uraalis ja Ukrainas tuleb lõpule viia meie maa kolmanda metallurgiabaasi rajamine Siberis ja luua kaks uut metallurgiabaasi — NSV Liidu Euroopa-osa keskpriirkonnas Kurski magnetilise anomaalia rauamaakide kasutamise alusel ja Kasahstanis.

Rauamaagi tootmises on Nõukogude Liit maailmas esikohal. Käesoleval ajal teadaolevatest maailma rauamaagi varudest paikneb Nõukogude Liidus 41%.

Looduses väga laialdaselt leiduvat püriiti (FeS_2) kasutatakse väävelhappe tootmisel, sest püriidis sisalduv väävel raskendab raua väljasulatamist ning halvendab malmi kvaliteeti.

Kütus. Kõrgahjus kasutatakse kütusena peamiselt koksi, väga harva puusütt. Kõrgahjuprotsessis on süsinikul järgmised ülesanded: 1) anda soojust redutseerumisprotsesside kulgemiseks vajaliku kõrge temperatuuri (kuni 1800°C) tekitamiseks; 2) redutseerida maakidest rauda ja 3) muuta raud malmiks, rikastades rauda süsinikuga.

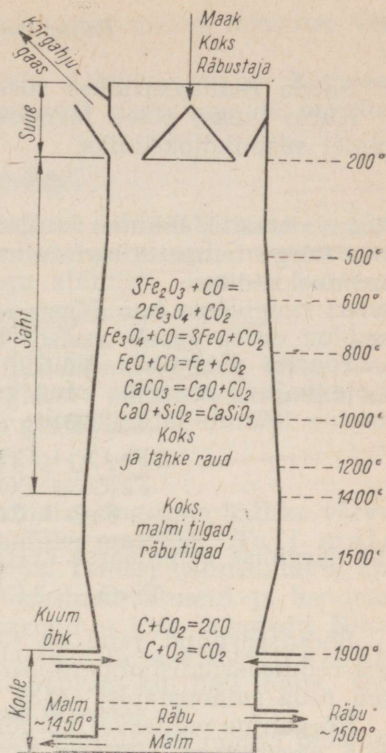
Käesoleval ajal on välja töötatud loodusliku gaasi kasutamise meetod kõrgahjudes. Ühe tonni malmi tootmiseks kulub umbes 800 kg koksi, loodusliku gaasi kasutamisel saab aga koksi kokku hoida ja toota malmi odavamalt. Loodusliku gaasi põletamisel kõrgahjudes tõuseb ahju temperatuur ja suureneb kõrgahju tootlikkus. Seitseaastaku lõpuks viiakse suurem osa kõrgahjusid üle loodusliku gaasi kasutamisele.

Räbusti. Rauamaagid sisaldavad tavaliselt mitmesuguseid lisandeid — liiva, savi jm. Lisandid koos koksi põlemisel tekkiva tuhaga halvendavad malmi kvaliteeti. Nende kõrvaldamiseks lisatakse maagile ahju täitmisel räbustit, s. t. ainet, mis lisandite ja aherainetega reageerides moodustab kergesti sulava ühendi — räbu. Räbustitena kasutatakse peamiselt lubjakivi (CaCO_3) ja dolomiiti ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Kõrgahju täitmiseks laaditakse sellesse vaheldumisi koksi ning eelnevalt segatud maaki ja räbustit.

Õhk. Kütuse põlemiseks kõrgahjus on vaja suurtes kogustes õhku. 1 tonni malmi tootmiseks kulub näiteks umbes 4000 m^3 õhku. Õhk eelkuumendatakse erilistes ahjudes — kauperites — ja juhitakse siis furmide kaudu kõrgahju. Nagu teada, kulgevad oksüdeerumisprotsessid hapnikus palju intensiivsemalt kui õhus. Sel eesmärgil puhutakse kõrgahjudesse hapnikuga rikastatud õhku. Seejuures ei ole vaja kasutada kaupereid, samuti lüheneb sel viisil kogu protsess. Selle meetodi puuduseks on aga suur

Joonis 30. Kõrgahjuprotsessi skeem.



hapnikukulu. Tunduvalt odavamaks viisiks on veeauru kasutamine. Koos õhuga juhitakse kõrgahju veeauru, mis seal valitseva kõrge temperatuuri juures laguneb. Selle tulemusena intensiivistuvad kõrgahjuprotsessid. Käesoleval ajal kasutatakse seda meetodit umbes 90% Nõukogude Liidu kõrgahjudes.

3. Keemilised protsessid kõrgahjus.

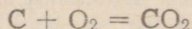
Malm moodustub kõrgahjus rauamaagi redutseerumisel süsiniku või süsinikoksiidi toimel. Rauamaagi taandamisel tekkinud raud seguneb ning osaliselt ühineb süsiniku ja teiste elementidega ning moodustab nendega sulami — malmi. Malmi süsinikusisaldus on üle 1,7%.

Malmi tekkimisel kulgevaid keemilisi protsesse kõrgahjus (joonis 30) võib jaotada järgmiselt: 1) raua redutseerumine oksiididest, 2) malmi teke, 3) råbu teke ja 4) kõrgahjugaasi teke.

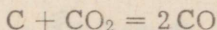
Raua redutseerumine.

Rauda redutseeritakse süsiniku või süsinikoksiidiga.

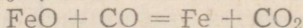
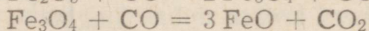
Kütus (koks) põleb furmide kaudu sissepuhutava õhuhapniku toimel süsinikdioksiidiks:



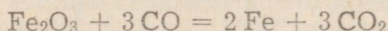
Süsinikdioksiid, liikudes kõrgahjus ülespoole, reageerib seal valitseva kõrge temperatuuri juures kütuse süsinikuga ning muutub süsinikoksiidiks:



Tõustes ülespoole, puutub süsinikoksiid kokku šahtis allapoole vajuva maagiga ning redutseerib raua okside. Redutseerumine toimub järk-järgult:



ehk järgmise summaarse keemilise võrrandi kohaselt:



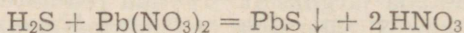
Redutseerunud raud on tahke käsnataoline aine (käsnaud), sest redutseerumistemperatuur ($500\text{—}1000^\circ\text{C}$) on tunduvalt madalam raua sulamistäpist (1539°C).

Kõrgahjus valitseval kõrgel temperatuuril redutseeruvad koos raua oksiididega osaliselt ka teised rauamaagis sisalduvad oksiidid (mangaanoksiid, ränidioksiid, difosforpentoksiid jt.), mis pärast redutseerumist (põhiliselt lihtaineteks) lähevad üle malmi koostisse. Niisugused lisandid, nagu alumiinium-, kaltsium- ja magneesiumoksiid, ei redutseeru, vaid lähevad räbusse.

Malmi koostis ja teke.

Nagu teame, on malm rauasulam, mis sisaldab mitmesuguseid lisandeid.

Katse. Paneme katseklaasi mõned malmitükikesed ja lisame 5—8 ml kontsentreeritud soolhapet. Soojendame katseklaasi, et reaktsioon hakkaks kulgema energiliselt. Katseklaasi suudme juurde paneme pliinitraadi lahusega immutatud paberi. Mõne aja pärast, kui kogu raud on reageerinud, jäävad lahusesse mustad söetükikesed. Pliinitraadi lahusega immutatud paber muutub tumedaks pliisulfiidi (PbS) tekkimise tõttu:

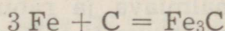


Sageli on seejuures tunda ka väävelvesiniku (H_2S) lõhna.

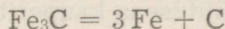
Antud katse tõestab, et malm on rauasulam, mis sisaldab

süsinikku ja väävli. Peale selle kuuluvad malmi koostisse veel fosfor, räni, mangaan jt.

Kõrgahjus tekib malm järgmiselt. Allapoole vajuv käsnraud reageerib kõrgahju kõrgel temperatuuril süsinikuga ja moodustab raudkarbiidi:



Raudkarbiid lahustub rauas. Osaliselt lahustub rauas ka süsinik. Süsinik madaldab raua sulamistemperatuuri, mistõttu see sulab ja valgub tilkadena kõrgahju alumisse ossa — koldesse. Sulanud metall lahustab ka maagis sisaldunud oksiididest redutseeritud mangaani, räni, väävli ja fosfori. Seega satub koldesse rauasulam, milles on süsinikku ja teisi lisandeid ning mida nimetataksegi malmiks. Malmi aeglasel jahtumisel raudkarbiid laguneb, kusjuures süsinik eraldub grafiidina:

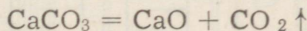


Niisuguse malmi murdepind on grafiidist tingituna hallika värvusega ja seda malmi nimetatakse halliks malmiks. Hall malm ehk valumalm on kõva ja habras. Temast valmistatakse ajamite, tööpinkide ja mitmesuguste masinate aluseid ja kandeosi. Sulamalmi kiirel jahtumisel raudkarbiid ei jõua laguneda. Niisuguse malmi murdepind on valge ja teda nimetatakse valgeks malmiks. Valge malm on palju hapram kui hall malm. Teda ei kasutata otseselt, vaid töödeldakse teraseks.

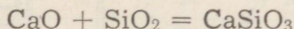
Ka teised lisandid peale süsiniku mõjutavad malmi omadusi. Väävel muudab malmi raskesti valatavaks, fosfori puhul on malm kergesti voolav ning täidab valamisel hästi vormi, kuid ta on rabe; räni soodustab halli malmi tekkimist jne. Kõrgekvaliteediliste teraste tootmiseks kasutatakse ferrosulameid, mis sisaldavad suuremal määral mangaani, kroomi ja räni. Tähtsamateks ferrosulamiteks on ferrosiliitsium (umbes 10% räni), ferromangaan (kuni 80% mangaani), peegelmalm (kuni 25% mangaani) ja ferrokroom (kuni 60% kroomi).

Räbu teke.

Räbustina kasutatav kaltsiumkarbonaat (lubjakivi) laguneb kõrgahju keskmises osas:



Aheraines olev ränidioksiid (liiv) reageerib tekkinud kaltsiumoksiidiga ning moodustab kaltsiumsilikaadi:



Tekkinud kaltsiumsilikaat (koos teiste silikaatidega ning aluminaatidega) ongi räbu. Räbu sulamistemperatuur peab olema

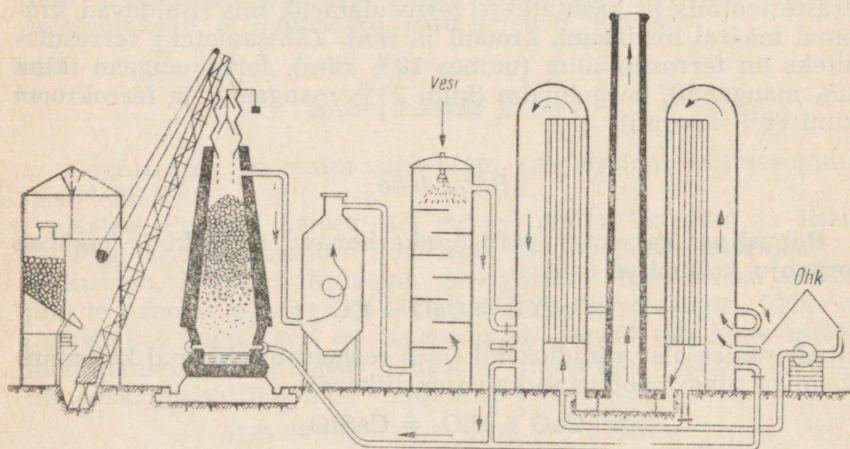
küllalt madal, et ta saaks kõrgahjust kergesti välja voolata. Malmist väiksema erikaalu (e.-k. 2,3) tõttu tõuseb räbu koldest alati sulamalmi pinnale ning kaitseb allpool olevat malmi oksüdeerumise eest.

Malm ja räbu lastakse perioodiliselt välja kolde seinas eri kõrgustel olevate avade (malmiava ja räbuava) kaudu, mis pärast malmi ja räbu väljalaskmist uuesti suletakse.

Kõrgahju räbu kasutatakse tsemendi ja räbutelliste valmistamiseks.

Kõrgahjugaasi teke.

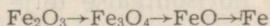
Kõrgahjuprotsessil tekib suurtes kogustes põlevat gaasi, nn. kõrgahjugaasi, mis sisaldab lämmastikku, süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi. Tänu süsinikoksiidi sisaldusele (umbes 30% CO) saab kõrgahjugaasi kasutada kütusena kauperites. Kauperid on silindrikujulised kiviehitised kõrgusega kuni 40 m (joonis 31). Kõrgahjugaas põletatakse kauperi põlemiskambris, seejuures tekkivad kuumad põlemisgaasid läbivad tellistest laotud võrestiku, viimast kuumendades. Kui võrestik on küllaldaselt kuumenenud, katkestatakse kõrgahjugaasi juurdevool ning kauperisse juhitakse teise torustiku kaudu välisõhku. Õhk, läbides kuumenenud tellisvõrestiku, kuumeneb kuni 700°C ja juhitakse siis furmide kaudu kõrgahju. Iga kõrgahju teenindab tavaliselt 3 kauperit. Ajal, kui ühte köetakse, kuumendatakse teises õhku, kuna kolmandat samal ajal puhastatakse. Kauperites põletatakse umbes 25% kõrgahjugaasist, ülejäänud kõrgahjugaasi kasutatakse koksiahjudes, aurukatelde kütteks jm.



Joonis 31. Kõrgahi koos kahe kauperiga.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamaid rauamaake ja nende leiukohti Nõukogude Liidus.
2. Arvutada rauasisaldus (protsentides) rauamaakides. Missugune rauamaak on kõige rauarikkam?
3. Kui palju rauda võib saada 320 tonnist punasest rauamaagist?
4. Kirjeldada kõrgahju ehitust.
5. Nimetada kõrgahjuprotsessi tooraineid.
6. Millised keemilised protsessid toimuvad kõrgahjus?
7. Mis on kõrgahjugaas ja milleks seda kasutatakse?
8. Kuidas saab intensiivistada kõrgahjuprotsessi?
9. Kirjutada raud(III)oksiidi taandamisreaktsioonide võrrandid süsinikoksiidiga, kui protsess toimub kõrgel temperatuuril järgmise skeemi järgi:



Arvutada, kui palju rauda võib saada 2 tonni punase rauamaagi taandamisel süsinikoksiidiga, kui rauamaak sisaldab 88% raud(III)oksiidi. Saagis on 92%.

10. Mitu tonni malmi saab toota 10 tonnist punasest rauamaagist, milles on 20% lisandeid? Malmis on 94% rauda.

11. Kõrgahju tootlikkust hinnatakse malmitoodanguga ööpäevas ja ahju mahu kasutamise koefitsiendiga. Viimane on kõrgahju kasuliku mahu (kuupmeetrites) ja päevase malmitoodangu (tonnides) jagatis. Leida kõrgahju päevane malmitoodang, kui kõrgahju kasulik maht on 1200 m³ ja ahju mahu kasutamise koefitsient on 0,7.

12. Rauamaagis on 70% Fe₂O₃ ja 20% SiO₂ (ülejäänud on teised lisandid). Mitu protsenti rauda ja mitu protsenti räni sisaldab see maak?

§ 3. Terasetootmine.

Suure süsinikusisalduse tõttu on malm habras ning pole seega sobiv tõmbele ja löökidele alluvate toodete valmistamiseks. Teras sisaldab vähem süsinikku kui malm (terases on alla 1,7% C). Terasetootmiseks tuleb malmist kõrvaldada süsiniku ülehulk ning vähendada väävli, fosfori, räni jt. kahjulike lisandite sisaldust. Järgmises tabelis võrreldakse keemiliste elementide sisaldust mõnedes malmi- ja terasesortides.

Terasetootmise protsess seisneb süsiniku ja teiste lisandite oksüdeerimises peamiselt õhuhapniku toimel, sest süsinik ja lisandid ühinevad kõrgel temperatuuril hapnikuga tunduvalt kergemini kui raud. Terasetootmiseks kasutatakse konvertereid (bessemer- ja toomaskonverter), samuti martään- või elektri ahje.

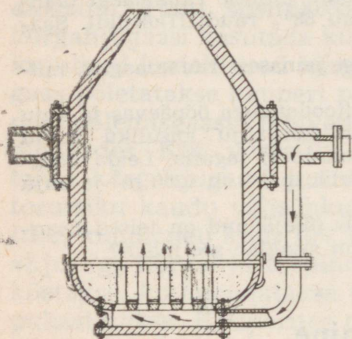
Tabel 8.

	Lisandite sisaldus (protsentides)				
	C	Si	Mn	S	P
Malm	3,50	1,85	1,50	0,04	0,04
Rööpateras	0,45	0,15	1,00	0,02	0,02
Pehme teras	0,10	0,05	0,50	0,02	0,02

1. Bessemer- ja toomasmenetlus.

Bessemermenetluse töötas välja inglise tehnik H. Bessemer 1855. a. Menetluse põhimõte seisneb sulamalmist õhu läbipuhumises. Õhuhapnik ühineb malmis sisalduva räni, mangaani ja süsinikuga ning malm muutub teraseks.

Bessemermenetlus viiakse läbi suures pirnikujulises metallkonverteris (nn. bessemeri pirnis), mis on seest vooderdatud tulekindla voodriga (joonis 32). Vooderdamiseks kasutatakse dinaštelliseid, mille peamiseks koostisosaks on ränidioksiid. Konverteri põhjas on avad, mille kaudu juhitakse sulamalmist õhku läbi. Konverter on pööratav horisontaalse telje ümber.

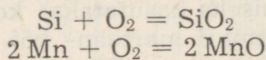


Joonis 32. Bessemerkonverteri skeem.

Toormalmiga täitmiseks pööratakse konverter horisontaalasendisse, valatakse suudme kaudu sisse sulamalm (umbes 75 tonni) ning alustatakse konverteri põhjas olevate avade kaudu suruõhu (1,5—2,5 at) läbipuhumist, ühtlasi pööratakse konverter püstasendisse.

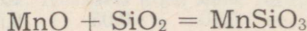
Lisandite oksüdeerimisel malmis eristatakse kolme iseloomulikku perioodi.

Esimene periood. Õhu juhtimisel läbi sulamalmi oksüdeeruvad kõigepealt räni ja mangaan:



Kuna need reaktsioonid on väga eksotermilised, siis tõuseb konverteris temperatuur 1200—1300°-lt (sulamalmi algtemperatuur) kuni 1500°-ni ning konverteri suudmest väljuvad punased sädemetevihud.

Räni- ja mangaanoksiidi omavahelisel reageerimisel moodustub räbu:



Teine periood. Seda perioodi iseloomustab süsiniku oksüdeerumine, mis algab pärast räni ja mangaani oksüdeerumist. Eraldub süsinikoksiid süttib konverteri suudme kohal ja põleb süsinikdioksiidiks. Seejuures moodustub kuni 10 m kõrgune pimestav sinakasvalge leek.

Kui peaaegu kogu süsinik on välja põlenud, ilmub konverteri suudme kohale punakaspruun suits, mis on tingitud raud(III)-oksiidi tekkimisest. Nüüd pööratakse konverter horisontaalasendisse ning katkestatakse õhu läbipuhumine.

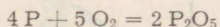
Kolmas periood. Terases sisalduvad raudoksiidid muudavad terase hapraks. Niisugust metalli ei saa sepištada, kuna tagumisel ta puruneb. Raudoksiidi redutseerimiseks lisatakse konverterisse ferrosiliitsiumi või peegelmalmi.

Nüüd valatakse sulateras vormidesse, nn. kokillidesse jahtuma, kus ta valuplokkideks hangub.

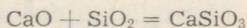
Bessemermenetluse põhilised puudused on järgmised: 1) niisugused kahjulikud lisandid nagu väävel ja fosfor ei kõrvaldu, mistõttu on võimalik lähtematerjalina kasutada ainult väikese väävli- ja fosforisisaldusega malmi, 2) kasutatav malm peab sisaldama rohkesti räni ja mangaani, mille põlemisel tekib protsessi läbi viimiseks vajalik soojus, sest nende vähesel sisaldusel ei tõuseks temperatuur konverteris vajalikule kõrgusele, 3) bessemermenetluse lühiaegsuse (10—20 minutit) tõttu on täpse keemilise koostisega terase saamine raskendatud.

Bessemermenetlusega ei saa teraseks töödelda suure fosforisisaldusega malmi, näiteks Kertši maagist saadud malmi. Fosfor tuleb aga kõrvaldada, sest suurema fosforisisaldusega teras on väga habras ning seetõttu tarvitamiskõlbmatu.

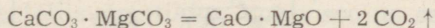
Malmis olev fosfor oksüdeerub sulatamisprotsessi kestel difosforpentoksiidiks:



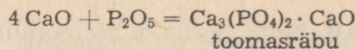
Viimase üleviimiseks räbuse tuleb konverterisse lisada aluselist oksiiidi, näiteks kustutamata lupja (CaO). Kuid lupja pole võimalik koos malmiga bessemerkonverterisse viia, sest konverteri dinasvooder hävib kergesti sulava kaltsiumsilikaadi tekkimise tõttu:



See puudus kõrvaldati inglase Thomas'i poolt 1878. a., kes võttis tarvitusele aluselise voodriga konverteri. Niisugune konverter vooderdatakse veevaba kivisöetõrvaga segatud kaltsium- ja magneesiumoksiidiga. Viimaseid saadakse dolomiidi kuumutamisel kuni süsinikoksiidi täieliku eraldumiseni:



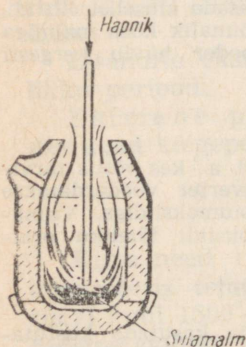
Aluselise voodriga konverter võimaldab rübustina kasutada kustutamata lupja ning töödelda seega fosforirikkaid malme. Fosfori oksüdeerumisel tekkiv difosforpentoksiid reageerib kaltsiumoksiidiga ning annab nn. toomasräbu, mida jahvatatuna kasutatakse põllumajanduses toomajahu nimetuse all fosforväetisena:



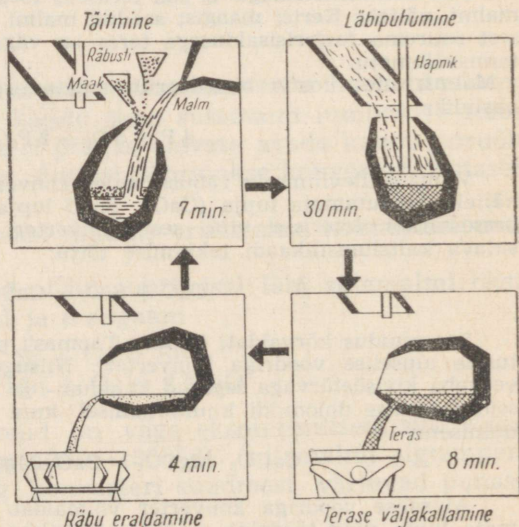
Et ära hoida aluselise voodri hävimist ränidioksiidi toimetel, töödeldakse toomaskonverteris väikese ränisisaldusega, kuid suure fosforisisaldusega malme. See on tähtis ka terase sulatamiseks vajaliku soojuse saamiseks, mis vabaneb fosfori oksüdeerumisel.

Toomasmenetlus sarnaneb üldjoontes bessemermenetlusega. Bessemer- ja toomasmenetluse paremused, võrreldes teiste terase-sulatamise menetlustega, on järgmised: 1) protsess on lühiaegne, 2) konverteritel on kõrge tootlikkus, lihtne ehitus ja väikesed eksploatatsioonikulud, sest metalli kuumendamiseks ei vajata kütust. Nimetatud menetlustel on aga järgmised väga olulised puudused: 1) nad ei võimalda töödelda terasemurdu (vanarauda) ning vajavad ainult sulamalmi, 2) metalli põlemiskadu on suur (kuni 15%), 3) sulatamist on raske reguleerida, raske on saada täpse koostisega kõrgeväärtuslikku terast, 4) nõuavad kindla koostisega malme, 5) terasesse jääb õhumulle.

Bessemer- ja toomasmenetluse eelised ning nende suur tootlikkus pälvisid teadlaste tähelepanu. Eriti oluline on see meetod nõukogude metallurgiale, mis peab tagama 1980. aastaks terase toodangu kasvu 250 miljonile tonnile. Seepärast on konverterit ja tema töörežiimi oluliselt muudetud. Kuna õhu läbipuhumisel satub sulametalli lämmastikku, mis lahustub selles ja muudab



Joonis 33. Konverteri skeem.



Joonis 34. Konverterterase tootmine.

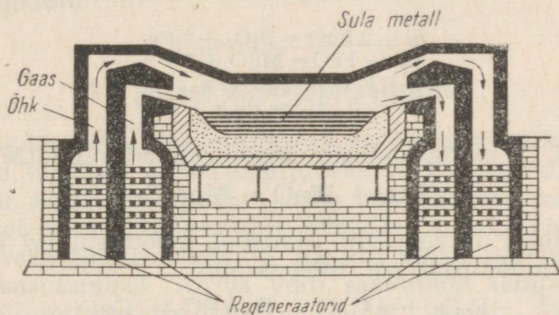
terase hapraks, kasutatakse lisandite väljapõletamiseks puhast hapnikku. See omakorda on võimaldanud veelgi suurendada protsessi kiirust ja konverteri mahtu. Hapnikku juhitakse konverte-risse ülalt (joonis 33).

Konverterterast toodetakse paljudes Nõukogude Liidu metal-lurgiatehastes. 1961. a. saadi Nõukogude Liidus umbes 9 miljonit tonni konverterterast.

Konverterterase tootmist selgitab joonis 34.

2. Martäänmenetlus.

Martäänmenetlus teostub erilises ahjus, mida nimetatakse regeneratiivleekahjuks ehk lihtsalt martäänahjuks (joonis 35). Lähtematerjali koostisele vastavalt kasutatakse kas happelise või aluselise voodriga martäänahje.



Joonis 35. Martäänahi.

Martäänahju iseloomustavaks iseärasuseks on erilised kambrid, nn. regeneraatorid, mis on täidetud võrestikukujuliselt laotud tulekindlate tellistega. Martäänahjul on kaks paari regeneraatoreid, mis on paigutatud ahju külgedele. Martäänahju köetakse gaasilise kütusega — generaatorigaasiga. Viimasel ajal on hakatud selleks kasutama hulgaliselt ka looduslikku gaasi.

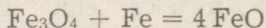
Õhu ja gaaside eelkuumendamiseks kasutatakse nendes ahjudes heitgaaside soojust. Sulatamise ajal läbivad ahju tööruumist väljuvad kuumad heitgaasid algul parempoolseid regeneraatoreid ja kütavad nende tellisvõrestikke, kuhu soojus salvestub. Samal ajal annavad vasakpoolsed regeneraatorid tellisvõrestikku salvestatud soojust üle neist läbivoolavale õhule ja gaasile. Seejärel muudetakse külma küttegaasi ja õhu ning kuumade heitgaaside liikumissuunda.

Küttegaasi ja õhu kuumendamine regeneraatorites enne kütte-

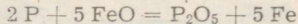
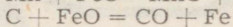
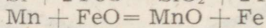
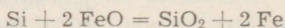
gaasi põletamist võimaldab saavutada martäänahju tööruumis väga kõrget temperatuuri (kuni 1800°C). Niisugusel temperatuuril sulab metall kergesti ning kõik lisandid põlevad välja. Viimasel ajal kasutatakse põletamiseks hapnikuga rikastatud õhku.

Martäänmenetlus võimaldab teraseks töödelda nii sulamalmi kui ka tahket malmi. Vähe sellest, martäänmenetluse abil on võimalik ümber sulatada ka igasuguseid rauajäätmekke ning seega ära kasutada suuri vanaraua koguseid, mis selle menetluse leiutamiseni seisis kasutamata.

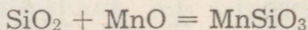
Martäänmenetluse puhul on võimalik malmi süsiniku ja lisandite oksüdeerimiseks vajaliku hapniku saamiseks kasutada ka rauamaaki. Maagi koostisse kuuluv hapnik oksüdeerib raua raud(II)oksiidiks:



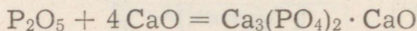
Viimane oksüdeerib räni ränidioksiidiks, mangaani mangaanoksiidiks, süsiniku süsinikoksiidiks ja fosfori difosforpentoksiidiks:



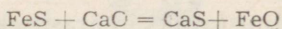
Ränidioksiid ja mangaanoksiid moodustavad räbu (MnSiO_3):



Difosforpentoksiid reageerib rübustist moodustunud kaltsiumoksiidiga ning moodustab nn. toomasräbu:



Malmis esinev väävel (FeS kujul) kõrvaldub reageerimisel kaltsiumoksiidiga, sest seejuures tekkiv kaltsiumsulfiid läheb üle räbusse:



Rauamaagist redutseerunud raud suurendab aga malmist sulatamisel saadava terase kogust.

Aluselise voodriga martäänahjus on võimalik lähtematerjalidest kõrvaldada terasele kahjulikke lisandeid — fosforit ja väävli — ning neid räbusse üle viia.

Enne sulatamise lõpetamist redutseeritakse sulatamise kestel tekkinud raud(II)oksiid rauaks, sest terasesse jäänud FeO halvendab tunduvalt terase omadusi. (Redutseerimata teras praguneb sepiastmisel.) Redutseerijatena kasutatakse näiteks mangaani ja alumiiniumi.

Martäänmenetlus võimaldab toota ka legeeritud teraseid, milleks redutseeritud metallile lisandatakse vastavaid rauasulameid (ferrosiliitsiumi, ferromangaani, ferrotitaani jt.) või puhtaid metalle (niklit, kroomi, vaske jt.).

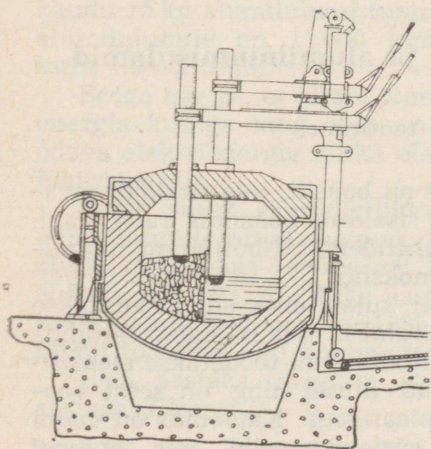
Terase sulatamine martäänahjus kestab 6—8 tundi, mis võimaldab protsessi reguleerida ja saada kindla keemilise koostisega terast. Martäänmenetlus võimaldab ära kasutada vanarauda ning saada kõrge kvaliteediga terast. Menetlus on kõrge tootlikkusega, sest see võimaldab ühe sulatusega saada tuhat ja enam tonni terast.

Põhilistest puudustest, mis esinevad terase sulatamisel martäänahjudes, tuleb nimetada, et nendes on legeeritud teraste valmistamine piiratud, kuna mõned legeerimiseks lisandatavad metallid oksüdeeruvad kergesti õhuhapniku toimel.

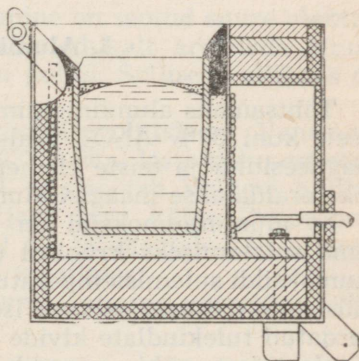
Viimastel aastatel kasutatakse Nõukogude Liidus martäänmenetluse puhul vaakuumeerimist. Selleks juhitakse sulateras enne vormidesse väljavalamist (10—12 minutiks) erilisse kambrisse, kus vaakumpumpadega tekitatakse hõrendus. Vaakuumi tõttu eralduvad sulametallist seal lahustunud õhk ja teised kahjulikud gaasid.

3. Teras elektrometallurgia.

Paremate terasesortide tootmiseks kasutatakse elektriahje. Viimaseid võib liigitada kaarleekahjudeks ja kõrgsagedus-induktsioonahjudeks. Kaarleekahjudes (joonis 36) saadakse malmi sulatamiseks ja selles olevate lisandite oksüdeerimiseks vajalik soojus süsi- või grafiitelektroodide ja metalli vahel tekkiva kaarleegi soojuse ärakasutamisel. Ahjus võib saavutada temperatuuri üle 2000°C. Kõrgsagedus-induktsioonahjudes (joonis 37) saadakse



Joonis 36. Kaarleekahi.



Joonis 37. Kõrgsagedus-induktsioonahi.

terase sulatamiseks vajalik soojus sulatatavas metallis tekkiva induktsoonvoolu toimet.

Elektriahjude vooder tehakse vastavalt menetlusele kas happelisest või aluselisest tulekindlast materjalist. Elektriahi täidetakse vastava ava kaudu, mis seejärel tihedalt suletakse. Et teras sulatatakse välisõhu ja põlemisgaaside osavõtuta, siis on võimalik selles toota gaasimullidest vaba terast. Malmis olevad lisandid oksüdeeruvad ahju lisatava rauamaagi hapniku toimet.

Elektriahji on kiiresti töökorda viidav ja ta võimaldab saada palju kõrgemat temperatuuri kui mingi teine sulatusahi. Seega on võimalik selles sulatada eriteraseid, mis sisaldavad selliseid raskesti sulavaid legerivaid metalle, nagu näiteks volframit, vanaadiumi jt. Elektriahjus sulatamisel on energiakulu suhteliselt väike — 550—800 kWh ühe tonni terase kohta.

Elektriahjus saadakse kõrgekvaliteedilisi, soovitud koostisega teraseid.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada bessemermenetluse põhimõtet.
2. Mille poolest erineb bessemermenetlus toomasmenetlusest?
3. Missugused on bessemer- ja toomasmenetluse puudused ja kuidas neid vältitakse kaasaegsetes konverterites?
4. Mille arvel saavutatakse temperatuuri tõus bessemerkoniiverteris?
5. Võrrelda martäänmenetlust teiste terase tootmisviisidega.
6. Seleta terase elektrometallurgiat.
7. Kui palju kulub sütt ühe kilogrammi a) magnetiidi, b) punase rauamaagi, c) pruuni rauamaagi taandamiseks?
8. Mitu tonni terast on võimalik toota 5 tonnist punasest rauamaagist, kui maak sisaldab 90% raud(III)oksiidi ja terase saagis on 90%?

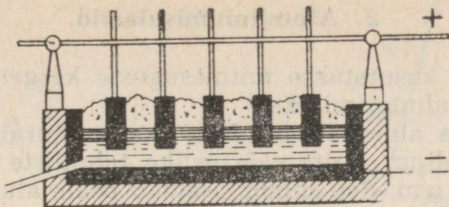
§ 4. Alumiiniumi tootmine ja alumiiniumisulamid.

1. Alumiiniumi tootmine.

Tähtsamaks alumiiniumimaagiks on boksiit, mis sisaldab tavaliselt kuni 55% Al_2O_3 , peale selle sisaldub boksiidis rauda, räni, magneesiumi ja teiste elementide ühendeid. Alumiiniumi tootmiseks eraldatakse maagist alumiiniumoksiid.

Et alumiiniumoksiid on raskesti sulav aine, siis kasutatakse tema sulatamiseks krüoliiti ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), mis alandab alumiiniumoksiidi sulamistemperatuuri. Alumiiniumi toodetakse elektrolüüsivannis. Vann asetseb isoleeritud alusel ning on seest vooderdatud tulekindlate kivide ja söeplaatidega. Katoodiks on vanni söeplaatidest põhi, anoodiks aga süsielektroodid, mis ripuvad madalalt vanni kohal (joonis 38).

Alumiiniumi tootmise protsess on järgmine. Vanni töösse-



Joonis 38. Alumiiniumi tootmine.

rakendamiseks puistatakse sellesse esmalt koksi, lastakse süsi-anood alla ja lülitatakse elektrivool sisse. On vann kuumenenud, paigutatakse sinna krüoliiti, mis elektrikaarleegis sulab. Seejärel tõstetakse anood järk-järgult üles. Nüüd puistatakse vanni alumiiniumoksiidi, mis lahustub sulanud krüoliidis. Saadud alumiiniumoksiidi lahus krüoliidis ongi elektrolüüdiks.

Alumiiniumoksiidi elektrolüüsil tekkinud sula alumiinium koguneb vanni põhja, kust see perioodiliselt (2—4 päeva järel) spetsiaalse ava kaudu välja lastakse. Anoodil eralduva hapniku toimel süsi põleb, kusjuures esmalt tekib süsinikoksiid, mis järgnevalt põleb süsinikdioksiidiks.

Vanni iseärasuseks on reguleeritav süsianood, mis, rippudes tugevatel terastrossidel, alumise osa ärapõlemise võrra laskub automaatselt allapoole elektrolüüti. Sel viisil ei suurene katoodi ja anoodi vahekaugus ega vanni pinge.

Nüüdisaegsed alumiiniumi elektrolüüsivannid töötavad voolugevusega 50 000—100 000 amprit. Elektrolüüsivann annab ligikaudu 15 kg alumiiniumi tunnis. Elektrienergia kulu ühele tonnile alumiiniumile on 17 000 kuni 19 000 kWh ja alumiiniumoksiidi kulu 1,9—2 tonni.

Seega näeme, et alumiiniumi tootmine on seotud suure elektrienergia kuluga ning seda on võimalik edukalt arendada ainult odava elektrienergia allika olemasolu puhul. Selliseks allikaks on hüdroenergia.

Enne Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni Venemaal alumiiniumitööstust ei olnud. Alles 1932. aastal lasti käiku esimene alumiiniumitehas Leningradi lähedal, mis töötab Volhovi hüdroelektrijaama baasil. Kaks aastat hiljem lasti käiku Dnepropetrovski alumiiniumitehas. 1935. aastal oli Nõukogude Liit alumiiniumi tootmise alal kolmandal kohal maailmas.

1965. aastaks suurenes alumiiniumi tootmine võrreldes 1958. aastaga 3 korda.

2. Alumiiniumisulamid.

Alumiiniumi kasutatakse mitmesuguste kergete ja vastupidavate sulamite valmistamiseks.

Tähtsamateks alumiiniumisulamiteks on duralumiinium, silumiin ja magnaalium. Eriti väärtuslike tehniliste omadustega on duralumiinium. See sulam sisaldab peale alumiiniumi (94%) vaske, mangaani ja teisi metalle. Duralumiinium, milles alumiiniumi kergus säilib peaaegu täielikult, on pehmete terasesortide tugevusega. See asjaolu võimaldab teda edukalt kasutada lennukite ja masinaehituses.

Duralumiinium on kergesti töödeldav. Aja jooksul aga duralumiinium «vananeb» — plastilisus väheneb, kuid tugevus ja kõvadus suurenevad. Seda omadust kasutatakse värskelt valatud duralumiiniumist mitmesuguste keerukate detailide valmistamisel (saab painutada, venitada, taguda jne.). Seitsme päeva jooksul (vananemisaeg) duralumiiniumi omadused muutuvad, detailid muutuvad tugevaks ja mitte deformeeruvaks.

Alumiiniumi ja räni sulamit silumiini kasutatakse mitmesuguste masinaosade valmistamiseks.

Alumiiniumi ja magneesiumi sulam magnaalium on puhast alumiiniumist kõvem ja tugevam, kergesti töödeldav ning hästi poleeritav. Kasutatakse aparaatide ehitamisel.

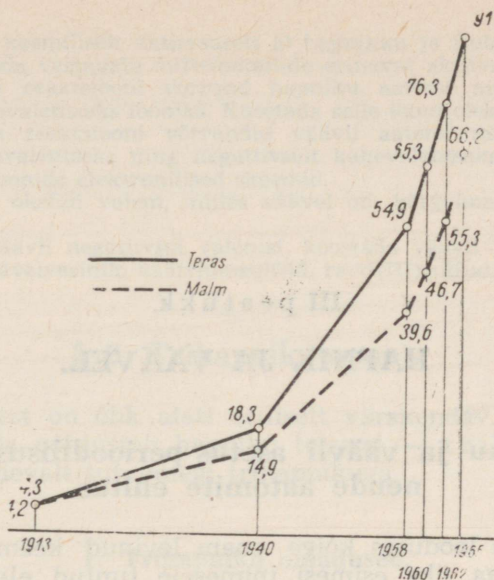
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Selgitada alumiiniumi tootmise põhimõtet.
2. Missugused on tähtsamad alumiiniumisulamid ja kus neid kasutatakse?
3. Ühe kilogrammi alumiiniumi saamiseks kulus 2 kg alumiiniumimaaki. Kui suur on alumiiniumoksiidi sisaldus maagis?
4. 15,7 kg kroomoksiidi (Cr_2O_3) taandamiseks aluminotermiliselt võeti 5 kg alumiiniumi. Kui palju saadi kroomi? Millist ainet võeti liias?

§ 5. Metallurgiatööstuse tähtsus rahvamajanduses.

Rahvamajanduse üheks tähtsamaks haruks on metallurgiatööstus, mis loob aluse masinaehitusele ja teistele tööstusharudele. Metalle ja sulameid vajatakse põllutööstusmasinate, metalli- ja puidutöötlemise masinate, vedurite, autode, lennukite, kosmoselaevade ning mitmesuguste teiste seadmete ja masinate valmistamiseks.

Eriline tähtsus on mustmetallurgial, millel baseerub kogu rahvamajandus ja riigikaitse ning mis toodab malmi, terast ja eriteraseid. Tsaari-Venemaal toodeti 1913. a. kõigest 4,2 miljonit tonni malmi ja niisama palju terast. Revolutsioonieelne Venemaa oli malmi ja terase tootmise alal maailmas viiendal kohal. Esimese maailmasõja ning kodusõja tagajärjel lakkas malmi ja terase tootmine peaaegu täielikult.



Joonis 39. Malmi ja terase tootmise kasv (toodang miljonites tonnides).

Nõukogude võimul tuli luua kogu metallurgiatööstus, eriti aga mustmetallurgia. Mustmetallurgia kiire areng algas esimeste viisaastakutega. Aastal 1928 saavutati malmi- ja terasetoodangus ennesõjaaegne tase. 1940. a. toodeti juba 15 miljonit tonni malmi ja 18,3 miljonit tonni terast, sellega saavutas Nõukogude Liit mustmetallurgia alal maailmas teise koha. Selleks rekonstrueeriti täielikult lõuna metallurgiatööstus ning loodi idas uus kivisöe-metallurgiline baas — Kuznetski bassein. Esimeste viisaastakute jooksul tekkisid niisugused metallurgiatehased, nagu Kuznetski ja Magnitogorski kombinadid ning Krivoi-Rogi, Zaporozje ja teised tehased.

Sõjajärgsete viisaastakute jooksul ehitati ja võeti kasutusele uusi kõrgahjusid, konvertereid, martään- ja elektri ahjusid.

1958. aastal toodeti malmi 39,6 miljonit tonni, 1965. aastal aga 66,2 miljonit tonni. Niisugune malmitoodangu kasv saavutati 31 uue kõrgahju käikulaskmise ja vanade rekonstrueerimise arvel. Malmi ja terase tootmise kasvu iseloomustab joonis 39.

Kiires tempos areneb vase, alumiiniumi, magneesiumi, titaani, volframi, molübdeeni, plii, tsingi ja teiste värviliste metallide tootmine. Krasnojarski krais luuakse odava hüdroelektrienergia ja alumiiniumimaagi — nefeliini ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) baasil võimas alumiiniumitööstus. Nefeliin on oma keemiliselt koostiselt kompleksne tooraine, mille töötlemisel kõrvuti alumiiniumiga saadakse odavat tsementi ja soodaprodukte.

III peatükk.

HAPNIK JA VÄÄVEL.

§ 1. Hapniku ja väävli asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus.

Hapnik on looduses kõige enam levinud keemiline element. Väävel on aga üks esimesi inimesele tuntud elemente. Pärast D. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisusseadusega tutvumist on otstarbekas käsitleda neid elemente koos. Selleks et õigesti mõista põhjusi, mis tingivad nimetatud elementide sarnasusi ja erinevusi, on vaja tutvuda nende asetusega perioodilisuse süsteemis ning aatomite ehitusega.

Täidame hapniku ja väävli kohta vihikusse tabeli ning koos sellega vastame paragrahvi lõpus esitatud küsimustele (korrata hapniku omadusi):

Küsimused	Hapnik	Väävel

Lahtrisse «Küsimused» märgime järgmised punktid: 1) keemiline märk, 2) molekuli valem, 3) perioodi number, 4) rühma number, 5) millises alarühmas paikneb, 6) aatomkaal, 7) molekulkaal, 8) järjenumber, 9) tuumalaeng, 10) elektronide üldarv, 11) prootonite arv, 12) neutronite arv, 13) elektronikihtide arv, 14) elektronide arv kihtidel, 15) kuuluvus metallide või mitmet metallide hulka, 16) suurim positiivne valents, 17) negatiivne valents.

Märkus. Kui mingi elemendi kohta mõnda punkti täita ei saa, tõmbame tabelisse vastava punkti juurde kriipsu.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada hapniku ja väävli aatomite elektronilised skeemid.
2. Võrrelda hapniku ja väävli elektronilisi skeeme ja põhjendada, kummal elemendil on tugevamad mitmet metallilised omadused.

3. Võrrelda keemiliselt aktiivsusest a) hapnikku ja fluori, b) väävlit ja kloori. Põhjendada vastavate mittemetallide erinevat aktiivsust.

4. Kirjutada reaktsiooni võrrand hapniku aatomi muutumise kohta negatiivselt kahevalentseks iooniks. Koostada selleiooni elektroniline skeem.

5. Kirjutada reaktsiooni võrrandid väävli aatomi muutumise kohta positiivselt kuuevalentseks ning negatiivselt kahevalentseks iooniks. Koostada vastavate ioonide elektronilised skeemid.

6. Koostada oksiidi valem, milles väävel on kõrgeima positiivse valentsiga.

7. Teades väävli negatiivset valentsi, koostada väävli järgmiste ühendite valemid: väävelvesinik, naatriumsulfiid, raud(III)sulfiid.

§ 2. Trihapnik (osoon).

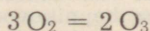
Pärast äikest on õhk alati eriliselt värskendav. On kindlaks tehtud, et seda põhjustab hapniku teisend — trihapnik ehk osoon. Järgnevalt tutvume gi trihapnikuga.

1. Trihapniku omadused.

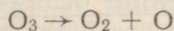
Õhu koostises esineva tavalise hapniku ehk dihapniku (O_2) omadustega oleme juba varem tutvunud. Trihapnikuga (O_3) tutvumiseks teeme järgmise katse.

Katse. Lähendame teineteisele töötava elektrimasina vastasnimelisi laenguid kandvad kuulikesed. Tekib elektrisäde ning varsti on õhus tunda iseloomulikku teravat lõhna. See ongi trihapnik ehk osoon.

Trihapniku teket võib väljendada järgmise keemilise võrrandina:



Kuna trihapnik on väga ebapüsiv, muutub ta jälle tagasi dihapnikuks (et dihapnikku nimetatakse tavaliselt hapnikuks, siis kasutame edaspidi seda nimetust). Seejuures eraldub trihapniku molekulist esmalt üks hapniku aatom (monohapnik ehk atomaarne hapnik):



Tekkival monohapnikul on tugev oksüdeeriv toime. Sellest tingituna ongi trihapniku oksüdeerivad omadused tunduvalt tugevamad kui hapnikul. Trihapnik oksüdeerib ka metalle (isegi hõbedat, mis hapnikus ei oksüdeeru), valastab värvaineid ja surmab mikroobe. Suurtes kontsentratsioonides on trihapniku sissehingamine kahjulik (ärritab limaskesti). Halvemal juhul võib trihapnik põhjustada hingamisteede halvatust ja surma. Seepärast tuleb ruume, kus tekib trihapnikku, hästi tuulutada (eriti ruumid, kus töötavad elektriseadmed). Väikestes kontsentratsioonides on aga trihapnik kasulik.

Trihapnik erineb hapnikust ka teistelt omadustelt. Ta on viimasesest 1,5 korda raskem, lahustuvus vees on tal 10 korda suurem kui hapnikul. —112° C juures muutub trihapnik siniseks, kergesti plahvatavaks vedelikuks.

Di- ja trihapniku omaduste võrdlus.

Tabel 9.

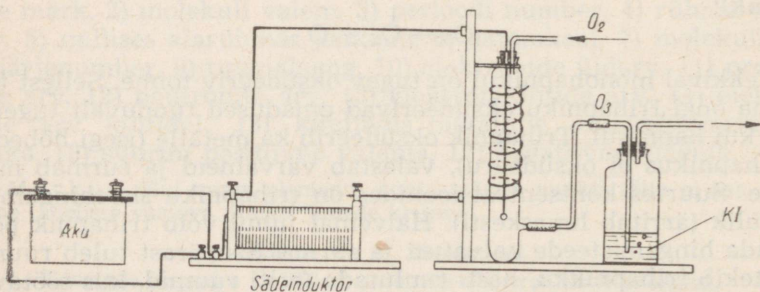
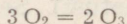
Dihapnik (O ₂)	Trihapnik ehk osoon (O ₃)
Värvuseeta.	Sinaka värvusega.
Lõhnata.	Iseloomuliku lõhnaga.
1 l kaal — 1,43 g.	1 l kaal — 2,14 g.
Temperatuuril —183° C muutub sinakaks vedelikuks.	Temperatuuril —112° C muutub siniseks vedelikuks.
100 ruumalas vees lahustub 0° C juures 4,9 ruumala.	100 ruumalas vees lahustub 0° C juures 49 ruumala.
Hea oksüdeerija.	Oksüdeerivad omadused on tugevamad kui hapnikul.

2. Trihapniku saamine osonaatoris.

Laboratoorselt saadakse trihapnikku tavaliselt hapnikust või õhust elektri vaikselt lahendusel osonaatoris. Osonaator (joonis 40) kujutab endast laia klaastoru, millesse on sulatatud teine, kitsam toru. Viimasesse on asetatud terastraat, mille alumine ots on jäetud vabaks. Jämedama toru ümber on mähitud traadist spiraal, mille ülemine ots on vaba. Traatide teised otsad on ühendatud osonaatori klemmidega. Ülemisest torust juhitakse osonaatorisse hapnik. Alumisest torust, mis on ühendatud gaasijuhtetoru abil purgiga, juhitakse välja trihapnik.

Katse. Valame trihapniku kogumise purki pool tema mahust vett, millele lisame 10—12 tilka eelnevalt valmistatud kaaliumjodiidi lahust. Nüüd juhime gasomeetrist osonaatorisse hapnikuvoolu. Kui gaasi liikumise kiirus on parajaks reguleeritud (nii, et oleks võimalik loendada lahusest läbiminevaid gaasimulle), ühendame osonaatori klemmid sädeinduktori sekundaarmähise klemmidega ning lülitame sisse voolu.

Elektrilahenduse toimel tekib hapnikust trihapnik:

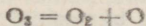


Joonis 40. Osonaator ja selle ühendamine sädeinduktoriga.

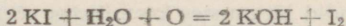
Tärglase lahuse valamisel purgis olevasse vedelikku värvub see siniseks. Katsest võime järeldada, et trihapnik reageerib kaaliumjodiidiga ning reaktsioonil tekib vaba jood.

Reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:

a) trihapniku lagunemine:



b) monohapniku toime kaaliumjodiidisse:



Äikese ajal tekib trihapnik samuti elektrilahenduse toimet (välk). Okaspuumetsades tekib aga trihapnik vaigus sisalduva tärpentini oksüdeerumisel. Värske õhu tõttu, mille üheks põhjuseks loetakse ka trihapniku toimet, eelistataksegi okaspuumetsi sanatooriumide ja puhkekodude rajamisel. Trihapnik tekib õhus ka päikesekiirte toimet, eriti seal, kus toimub kiire vee aurustumine. Seepärast on ka õues kuivanud pesul trihapnikust tingitud värskendav lõhn. Elektrimasinate, ultraviolettlampide, induktsioonmasinate töötamisel tekib samuti trihapnikku.

3. Trihapniku kasutamine.

Trihapniku kasutamine põhineb tema oksüdeerival toimet. Teda tuntakse desinfitseeriva ainenä, temaga puhastatakse joogivett ning õhku kahjulikest pisikutest ja ebameeldivast lõhnast. Trihapnikuga rikastatud õhku kasutatakse veel kaevanduste ventileerimiseks ning paberimassi, rasvade, õlide, vaha, suhkru, elevandi-luu pleegitamiseks jne.

4. Hapniku allotroopia.

Nagu eespooltoodust selgub, esineb element hapnik looduses kahe lihtainena — dihapnikuna (O_2) ja trihapnikuna (O_3).

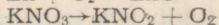
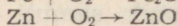
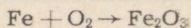
Keemilise elemendi esinemist mitme lihtainena nimetatakse allotroopiaks. Vastavaid lihtaineid aga nimetatakse antud keemilise elemendi allotroopseteks teisenditeks ehk modifikatsioonideks.

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

Di- ja trihapnik on seega element hapniku allotroopsed teisendid.

Kuigi mõlemate lihtainete molekulid koosnevad ühe ja sama elemendi aatomitest, on nende omadused erinevad. Erinevad omadused on tingitud aatomite hulgast molekulis. Siit näeme, et molekuli kvantitatiivse koostise muutumine põhjustab uue aine tekke, millel on uued omadused (uus kvaliteet).

1. Võrrelda dihapniku ja trihapniku füüsikalisi omadusi.
2. Võrrelda dihapniku ja trihapniku keemilisi omadusi.
3. Kuidas saadakse dihapnikku, kuidas trihapnikku?
4. Mis on a) oksüdeerumine, b) oksiidid?
5. Koostada vesiniku, süsiniku, väävli, fosfori ja alumiiniumi põlemisreaktsioonide võrrandid.
6. Leidke koefitsiendid järgmistes keemilistes võrrandites:



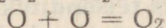
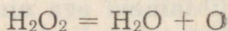
7. Arvutada grammides ja liitrites, kui palju hapnikku tekib: a) 2 mooli kaaliumkloraadi (KClO_3), b) 180 g vee, c) 16 g elavhõbeoksiidi lagunemisel?
8. Mitu grammi õhku kulub 1 gramm-aatomi fosfori põlemiseks (õhus on kaaluliselt 23% hapnikku)?
9. Leida trihapniku tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
10. Arvutada, kui palju kaalub 1 liiter gaasisegu, mis sisaldab kaaluliselt 20% trihapnikku ja 80% hapnikku.
11. Mitu grammi trihapnikku võib saada 6 moolist hapnikust?
12. Mitu liitrit hapnikku võib saada 4,5 mooli trihapniku lagunemisel?
13. Teha katseliselt kindlaks hapniku sisaldus kaaliumpermanganaadis ja kaaliumkloraadis.
14. Leida hapniku ruumala, mis tekib 3 mooli kaaliumkloraadi lagunemisel.

§ 3. Vesinikperoksiid (H_2O_2).

1. Vesinikperoksiidi omadused.

Apteekides kaubastatav 3%-line vesinikperoksiid (vesinikülihapend) on meditsiinis kasutusel hea desinfitseeriva ainaena. Millega on see seletatav?

Katse 1. Valame katseklaasi 2—3 ml 3%-list vesinikperoksiidi ning puistame sellesse veidi mangaandioksiidi (MnO_2). Kohe algab vesinikperoksiidi lagunemine. Viime katseklaasi suudmesse hõõguva pirru, see süttib. Järelikult eraldub hapnikku:



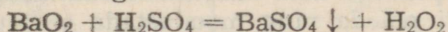
Vesinikperoksiidi lagunemist soodustavad mangaandioksiidi kui katalüsaatori kõrval ka valgus ja soojus. Seepärast säilitatakse teda tumedates pudelites ning jahedas ruumis. Tekkimise momendil on hapnik atomaarne (monohapnik), mille oksüdeeriv toime on eriti suur. Vesinikperoksiidi kõige iseloomulikumaks omaduseks ongi tema tugev oksüdeerimisvõime. Sellel põhineb ka tema kasutamine pleegitajana.

Katse 2. Valame katseklaasi vesinikperoksiidi ja lisame veidi

indigo lahust. Soojendame nõrgalt. Indigo värvus kaob. Protsessi kiirendamiseks võib katalüsaatorina lisada mangaandioksiidi.

Puhas vesinikperoksiid on värvuseta vedelik (erikaal 1,46). Ta seguneb veega igas vahekorras. Vesinikperoksiidi kange vesilahuse sattumine nahale kutsub esile sügelemise, kusjuures nahale tekivad valged plekid. Laastud, paber ja riie süttivad vesinikperoksiidis kergesti.

Vesinikperoksiidi saadakse lahjendatud väävelhappe reageerimisel baariumperoksiidiga:



Tööstuslikult saadakse vesinikperoksiidi elektrokeemiliselt. Pishulkades leidub vesinikperoksiidi vihmavees.

2. Vesinikperoksiidi kasutamine.

Vesinikperoksiidi kasutamine põhineb tema tugevatel oksüdeerivatel omadustel. 3%-lise vesinikperoksiidi vesilahusega desinfitseeritakse haavu. Samuti on ta ka verejooksu takistavaks vahendiks.

Tehnikas kasutatakse vesinikperoksiidi kangaste, karusnahkade, sarve, juuste ja sulgede pleegitamiseks. Vesinikperoksiid leiab kasutamist ka raketitehnikas.

Kokkuvõte.

*Vesinikperoksiidil on sama kvalitatiivne koostis kui veel. Eri-
neva kvantitatiivse koostise tõttu on vesinikperoksiidil ka erine-
vad omadused. Vesinikperoksiid on hea oksüdeerija. Sellel põhi-
neb ka tema kasutamine.*

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millega on seletatav vesinikperoksiidi oksüdeeriv toime?
2. Mitu protsenti vesinikku on: a) vees, b) vesinikperoksiidis?
3. Kinnises anumask pandi plahvatama 1,1 g vesinikku ja 7,8 g hapnikku. Kui suure ruumala võtab enda alla reaktsioonil tekkiv veeaur (kui oletada, et ühe mooli tekkiva veeauru ruumala on 22,4 l)?
4. Vesinikperoksiidi lahusele lisati tärglisse lahust ning naatriumjodiidi lahust. Selle tulemusena värvus lahuse siniseks. Millega seda seletada?
5. Mitu grammi 3%-list vesinikperoksiidi lahust kulub 3,36 liitri hapniku saamiseks?
6. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
$$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$$
$$\text{BaO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$$
7. Mitu grammi 10%-list väävelhapet kulub reaktsioonil baariumperoksiidiga 13,6 g vesinikperoksiidi saamiseks?
8. Mitu grammi vesinikperoksiidi tekib 490 g väävelhappe reageerimisest 845 g baariumperoksiidiga, kui saagis on 96%?
9. Teha katsed, mis näitavad vesinikperoksiidi oksüdeerivat ja pleegitavat toimet.

Keemiline märk S.

Aatomkaal 32; järjenumber 16.

Väävel on üks levinumaid ja tähtsamaid keemilisi elemente. Ta kuulub väga paljude kivimite ja mineraalide koostisse ning teda sisaldavad peaaegu kõik kaevandatavad maagid. Väävli omaduse tõttu hästi põleda ning moodustada seejuures uusi aineid pidasid alkeemikud teda nn. tarkade kivi koostisosaks, mille abil nad lootsid valmistada kulda.

Kooli keemialaboratooriumides esineb väävel tükkidena kang-väävli nimetuse all või pulbrilisel kujul nn. väävliõiena.

1. Väävli füüsikalised omadused.

Väävli füüsikaliste omadustega tutvumiseks vaatleme teda (värvus, olek) ja teeme järgmised katsed.

Katse 1. Paneme mõned väävlitükid umhrisse ja muljume neid umhrinuiaga. Väävlitükid purunevad kergesti.

Katsest järeldub, et väävel on võrdlemisi rabe. Väävli kõvadus on niisama suur kui naatriumkloriidil.

Katse 2. Viime väävlitüki kokkupuutesse elektrijuhtivuse demonstreerimise seadme elektrodidega ja lülitame sisse voolu.

Mida võime järeldada väävli elektrijuhtivuse kohta?

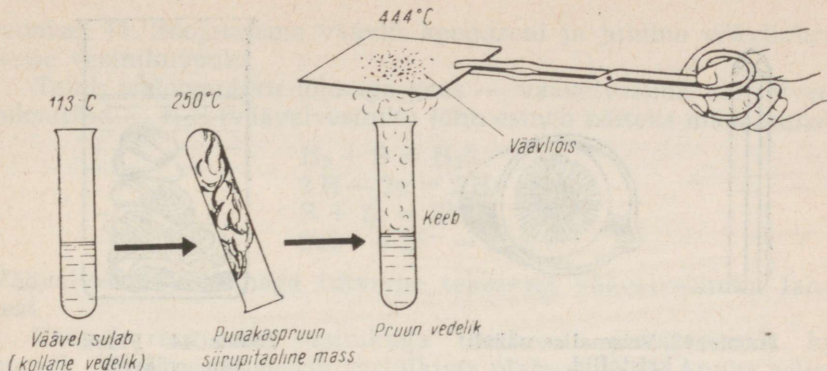
Katse 3. Puistame vette väävlitükikesi ja pulbrilist väävlit. Väävlitükid vajuvad põhja. Miks? Pulbriline väävel jääb aga pinnale, sest väävel märgub vees raskesti ja pulbrilise väävli pind on suurem.

Puistame nüüd väävlipulbrit katseklaasi, milles on eelnevalt soojendatud benseeni (soojendada tuleb keeva vee vannis). Mis toimub?

Väävel lahustub hästi ka süsiniksulfiidis (CS_2).

Katse 4. Võtame katseklaasi $\frac{1}{3}$ tema mahust väävlit ja soojendame põleti leegis (joonis 41). Umbes 113°C juures muutub väävel kollaseks vedelikuks. Viime katseklaasi uuesti põleti leeki ja kuumutame tugevamini. Umbes 250°C juures muutub väävel punakaspruuniks paksuks massiks. Pöörame katseklaasi väävliga kummuli. Väävel ei voola välja. Jätkame kuumutamist. Väävel muutub jälle vedelamaks ja hakkab keema ($444,5^\circ\text{C}$). Eralduvad väävliaurud. Asetame neisse hetkeks külma klaasi, sellele sades-tub kollane väävlipulber — väävliõis.

Võrdleme vaatluse ja katsete alusel täheldatud väävli omadusi õpikus antud kokkuvõttega.



Joonis 41. Väävli omaduste muutumine soojendamisel.

Kokkuvõte.

Puhas väävel on kollane kristalne aine. Väävli erikaal on 2, sulamispunkt 113°C ja keemispunkt 444°C . Väävel juhib halvasti elektrit ja soojust. Vees väävel ei lahustu. Ta lahustub aga orgaanilistes lahustites (benseen, süsinikdisulfiid jt.).

2. Väävli allotroopia.

Väävlil, nii nagu hapnikulgi, esineb mitu allotroopset teisendit.

Katse 1. Valame klaasplaadile mõne tilga eelnevalt valmistatud väävli lahust benseenis ja aurustame. Väävel eraldub kollaste läbipaistvate kristallidena. Luubi abil jälgime saadud väävlikristalle. Kristallide kuju järgi nimetatakse sellist väävlit rombiliseks väävlikuks (joonis 42).

Väävel võib aga moodustada ka teistsuguse kujuga kristalle.

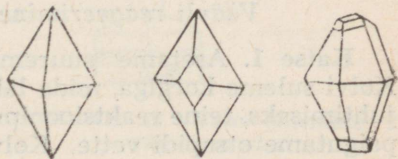
Katse 2. Võtame umbes pool katseklaasitäit väävlit ja soojendame seda, kuni väävel muutub kollaseks vedelikuks. Poole sellest vedelikust valame tiiglisse ja laseme jahtuda. Kui väävli pinnale on tekkinud tahke kooruke, torkame selle klaaspulga abil läbi ja valame tekkinud ava kaudu vedela väävli tagasi katseklaasi. Jälgime nüüd tiigli sisemust. Sinna on tekkinud läbipaistvad nõelataolised kristallid (joonis 43). Sellist väävlit nimetatakse vastavalt kristallide kujule prismaliseks väävlikuks.

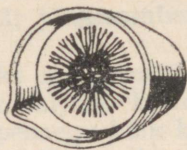
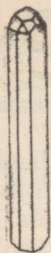
Väävel võib esineda mitte ainult kristalse aina (rombiline ja prismaline väävel), vaid ka amorfse aina.

Katse 3. Kuumutame eelmisest katsest järelejäänud väävlit kuni keemiseni ja valame keeva väävli järsku külma vette. Väävel muutub pehmeks pruuniks venivaks massiks, mida on võimalik venitada nagu kummit. Sellist väävlit nimetatakse plastiliseks väävlikuks (joonis 44).

Niisiis võib väävel esineda mitmesugusel kujul. Rombiline, prismaline ja plastiline väävel on väävli allotroopsed teisendid.

Joonis 42. Rombilise väävli kristallid.





Joonis 43. Prismalise väävli kristallid.

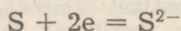


Joonis 44. Plastiline väävel.

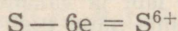
Rombilise ja prismalise väävli molekulid koosnevad kaheksast aatomist (S_8). Sula väävel koosneb aga juba molekulidest S_8 ja S_6 . Mida kõrgem on temperatuur, seda enam tekib molekule S_6 . Sellega on seletatavad nähtused väävli kuumutamisel. Kõige püsivam väävli allotroopsetest teisenditest on rombiline väävel. Nii prismaline kui ka plastiline väävel muutuvad aja jooksul rombiliseks. Looduses leiduv väävel on seetõttu alati rombiline.

3. Väävli keemilised omadused.

Nagu teame, on enamikule vääriskaasidele omane kaheksaelektroniline aatomi väliskiht püsiv. Reaktsioonide puhul püüavad aatomid saavutada stabiilsust põhjustavat elektronide arvu väliskihis. Väävli aatomi väliskihis on kuus valentselektroni, teises kihis aga kaheksa elektroni. Millist teed mööda saavutab siis väävli aatom püsivuse? Ühel juhul peab ta kaks puuduolevat elektroni juurde saama:



Teisel juhul peab ta aga loovutama kuus väliskihi elektroni:



Kuna kahte elektroni on energiakulu seisukohalt kergem siduda kui kuut loovutada, siis kuulub väävel elektronteooria põhjal mittemetallide hulka.

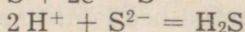
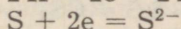
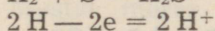
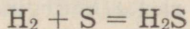
Kuigi väävel esineb sageli negatiivse ioonina (S^{2-}), võib ta moodustada ka ühendeid, kus väävlil on positiivne valents. Väävli maksimaalne positiivne valents on kuus (S^{6+}), kuid ta esineb ka positiivselt neljavalentsena (S^{4+}).

Väävli reageerimine vesiniku ja metallidega.

Katse 1. Asetame suuremasse katseklaasi või kolbi väävlit. Kolvi suleme korgiga, mida läbib kaks toru — üks vesiniku sissejuhtimiseks, teine reaktsiooniprodukti kindlakstegemiseks. Viimase paigutame otsapidi vette. Kolvi kinnitame nii, nagu on näidatud

joonisel 45. Soojendame väävlit keemiseni ja juhime väävliauru-
desse vesinikuvoolu.

Tekib iseloomuliku lõhnaga gaas — väävelvesinik ehk divesi-
niksulfiid — H_2S (väävelvesiniku lõhn esineb näiteks mädamunal).

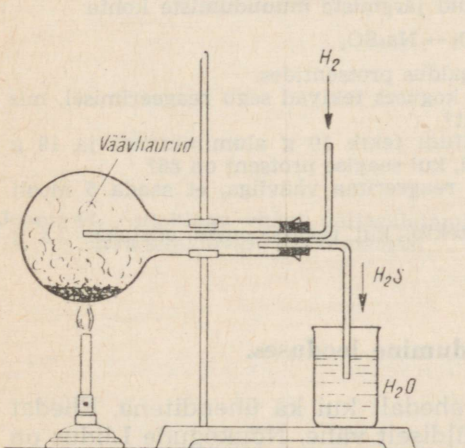
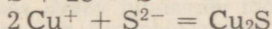
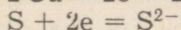
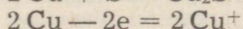
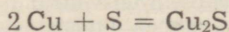


Väävelvesiniku lõhnaga tutvume tekkivast väävelvesiniku lahu-
sest.

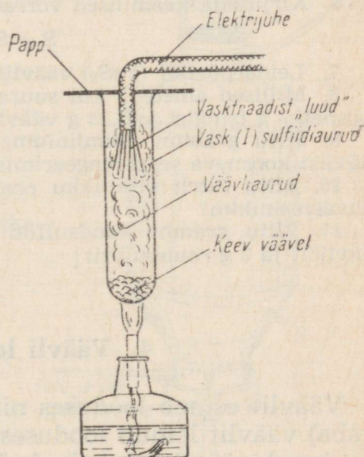
Väävel reageerib vesinikuga tunduvalt passiivsemalt kui
hapnik. Viimane reageerib vesinikuga plahvatuslega. Andke sellele
erinevusele seletus perioodilisuse süsteemi põhjal.

Väävel kui tüüpiline mittemetall reageerib energiliselt leelis-
metallidega, kusjuures reaktsioon toimub nõrgal soojendamisel
või hõõrumisel plahvatuslega. Energiliselt reageerib väävel ka
pulbrilise raua, tsingi, alumiiniumi ja teiste metallidega. Väävli-
aurudes põleb ka vask.

Katse 2. Kuumutame katseklaasis väävlit (joonis 46) ning ase-
tame väävliaurudesse vasktraadist «luuakese» (isolatsioonist va-
bastatud elektrijuhe) või vaselaastu. Edasisel kuumutamisel hak-
kab vask hõõguma ja süttib. Tekib vask(I)sulfiid (Cu_2S):



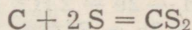
Joonis 45. Väävli reageerimine
vesinikuga.



Joonis 46. Vase põlemine
väävliaurudes.

Plaatina reageerib väävliga vaid pulbrina ja kõrgel temperatuuril. Ainsana metallidest ei reageeri väävliga kuld.

Väävel reageerib kõrgel temperatuuril ka mittemetallide fosfori, süsiniku, kloori ja teistega. Juhtides näiteks väävliaurusid läbi hõõguvate süte, tekib raske mürgine vedelik — süsinikdisulfiid (CS_2):



Süsinikdisulfiid on tuntud hea lahustina. Teda kasutatakse viskoossiidi valmistamisel, väävli, rasvade jne. lahustamiseks ning mürgisuse tõttu ka taimekahjurite tõrjeks. Süsinikdisulfiid süttib väga kergesti, mistõttu temaga töötamisel tuleb olla ettevaatlik.

Mittemetallidega ei reageeri väävel nii energiliselt kui metallidega.

Väävli reageerimine hapnikuga.

Hapnikuga reageerib väävel põlemisel. Seejuures tekivad väävli oksiidid, peamiselt vääveldioksiid (SO_2) ja vähesel määral vääveltrioksiidi (SO_3).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse allotroopiaks? Milles see seisneb?
2. Nimetada väävli allotroopseid teisendeid.
3. Mille põhjal liigitatakse elemente mittemetallilisteks ja metallilisteks?
4. Leida väävli valents järgmistes ühendites: H_2S , Al_2S_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
5. Kirjutada reaktsiooni võrrandid väävli reageerimise kohta järgmiste metallidega ning näidata, mis oksüdeerub, mis redutseerub: raud, kaalium, elavhõbe, kaalium, tsink, magneesium.
6. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
$$\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$$
7. Leida püriidi (FeS_2) väävliisaldus protsentides.
8. Millised ained ja kui suures koguses tekivad segu reageerimisel, mis koosneb 3 g tsingist ja 1,28 g väävlist?
9. Mitu grammi alumiiniumsulfiidi tekib 10 g alumiiniumist ja 19 g väävlist koosneva segu reageerimisel, kui saagise protsent on 86?
10. Mitu liitrit vesinikku peab reageerima väävliga, et saada 5 mooli väävelvesinikku?
11. Mitu grammi raudsulfiidi tekib, kui reaktsiooniks võetakse 2,5 g väävliõit ja 3 g rauapulbrit?

4. Väävli leidumine looduses.

Väävlit esineb looduses nii ehedalt kui ka ühenditena. Ehedat (vaba) väävlit leidub looduses üldiselt vähe. Nõukogude Liidus on suurimad väävli leiukohad Kesk-Aasias (Kara-Kumi kõrbes ja Usbeki NSV-s), Kaukaasias, Kesk-Volga rajoonis, Kamtšatkal jm. Viimastel aastatel on avastatud uued suured väävli leiukohad

Ukrainas Lvovi oblastis, Kaug-Idas, Uraalis ja teistes kohtades. Selle tulemusena tõusis Nõukogude Liit uuritud väävlivarude poolest esimesele kohale maailmas. Suuri väävliilademeid leidub ka Itaalias Sitsiilia saarel, Jaapanis, Ameerika Ühendriikides jm. Vaba väävli sadestumine toimub merede ja järvede põhjas pidevalt. Bakterite tegevuse tagajärjel on eheda väävli tekkimine võrdlemisi intensiivne Mustas meres umbes 200 m sügavusel. Kamtšatka väävel on peamiselt vulkaanilise tekkega.

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

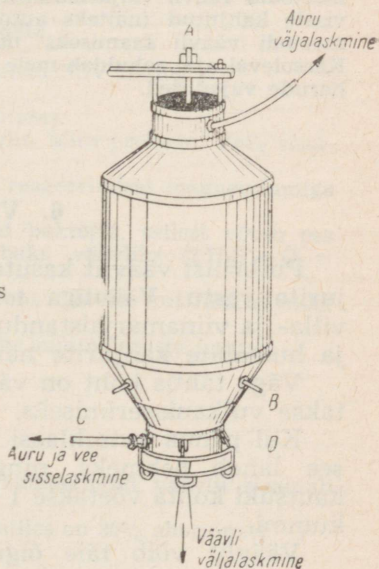
Teise loodusliku väävliühendite klassi moodustavad väävelhappe soolad — sulfaadid. Siia kuuluvad mineraalid kips — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, raskepagu — BaSO_4 , mirabiliit — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, mörusool — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jt.

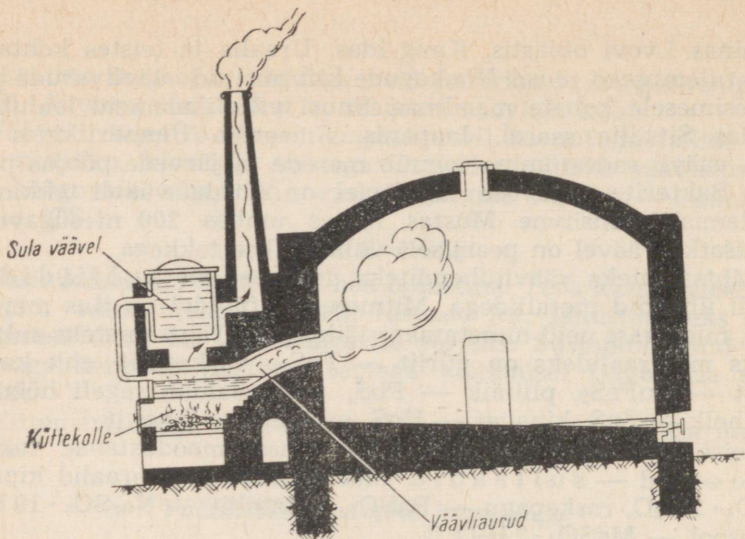
Väävel kuulub mitmete valkude koostisse. Juuste, küünte, sarvede ja villa põletamisel eralduv lõhn osutab ka väävli sisaldusele neis ainetes.

5. Väävli saamine ja puhastamine.

Väävliilademetes sisaldub peale vaba väävli veel mitmesuguseid lisandeid (liiv, savi, kivisool jm.). Väävel eraldatakse lisanditest maagi sulatamisel (joonis 47). Ka sulatatud väävel sisaldab veel lisandeid. Puhta väävli

Joonis 47. Autoklaav väävli väljasulatamiseks liiva sisaldavast väävlimaagist.





Joonis 48. Väävli rafineerimisahi.

saamiseks destilleeritakse sulatamisel saadud väävlit destilleerimis- ehk nn. rafineerimisahjudes (joonis 48). Sõltuvalt kambri D temperatuurist saadakse kas väävliõis või sulaväävel, mis valatakse vormidesse, kus hangub nn. kangväävliks.

Tsaari-Venemaale imporditi väävlit välismaalt. Nõukogude võimu ajal on avastatud rida suuri väävliilademeid. Meie teadlased on loonud uued meetodid väävli väljasulutamiseks maakidest. Need on ökonoomsed ja tervele kahjutud (näiteks autoklaavid). Nõukogude teadlased avastasid ka meetodi väävli saamiseks metallurgiatööstuse jääkgaasidest (SO_2 , H_2S). Käesoleval ajal rahuldab meie väävli toodang rahvamajanduse mitmesuguste harude vajadused.

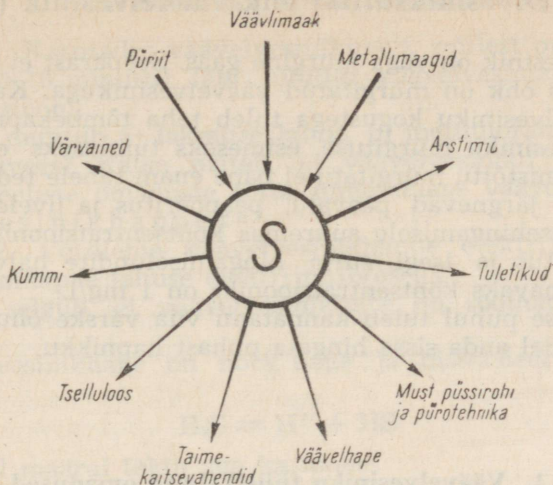
6. Väävli kasutamine.

Pulbrilist väävlit kasutatakse võitluseks taimehaiguste ja -kahjurite vastu. Väävliga tolmutamist kasutatakse peamiselt puuvilla- ja viinamarjaistandustes, kuid hästi mõjub see ka kartulite ja humalate kahjurite hävitamisel.

Väga tähtis koht on väävli kummitööstuses, kus teda kasutatakse vulkaniseerimiseks.

Kui panna katseklaasi tükike toorkautšukit, kuumutada, kuni see läheb pehmeks, ning lisada siis sulaväävlit (20 kaaluosa kautšuki kohta võetakse 1 kaaluosa väävlit), saame elastse aine — kummi.

Väävlit võib täie õigusega nimetada keemiatööstuse üheks

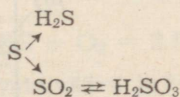


Joonis 49. Väävli saamine ja kasutamine.

aluseks. Teda vajatakse väävelhappe, tselluloosi, tuletikkude, püssirohu, värvainete, ravimite, süsinikdisulfiidi ja paljude teiste ainete valmistamisel. Väävli kasutamist näitab joonis 49.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata kaardil tähtsamad väävli leiukohad NSV Liidus.
2. Nimetada väävli lahustavaid aineid.
3. Leida vaskpüriidi väävlisisaldus protsentides.
4. Püriidimaagi proovis sisaldub 36% väävli. Mitu protsenti FeS_2 sisaldub selles maagiproovis?
5. Kui palju väävli tuleb võtta, et selle reageerimisel magneesiumiga saada 3 g magneesiumsulfiidi?
6. Väävli tekkimist merevees põhjustavad bakterid, sellest võtab osa ka hapnik, oksüdeerides väävelvesiniku vabaks väävliks ($2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$).
- Arvutada, kui palju sadestub merepõhja vaba väävli, kui reaktsioonist võtab osa 17 tonni väävelvesinikku?
7. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



8. Kummis sisaldub 50% väävli. Mitu grammaatomit väävli sisaldub 0,5 kg sellises kummis?
9. Kui palju sisaldab väävli 50 g püriiti, milles on 20% aherainet?

§ 5. Divesiniksulfiid ehk väävelvesinik (H_2S).

Väävelvesinik on väga mürgine gaas. Seepärast ei tohi töötada ruumis, kus õhk on mürgitatud väävelvesinikuga. Katsed suuremate väävelvesiniku kogustega tuleb teha tõmbekapis.

Väävelvesiniku mürgituse esimeseks tunnuseks on haistmise kadumine, mistõttu mürgitatu ei pane enam tähele teda varitsevat õhku. Edasi järgnevad peavalu, peapööritus ja iiveldus. Väävelvesiniku sissehingamisele suuremas kontsentratsioonis võib järgneda minestus ja isegi surm hingamiseldundite halvatus tagajärjel. Surmavaks kontsentratsiooniks on 1 mg/l.

Mürgituse puhul tuleb kannatanu viia värske õhu kätte, rasketel juhtudel anda sisse hingata puhast hapnikku.

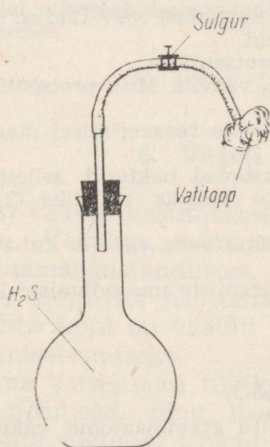
1. Väävelvesiniku füüsikalised omadused.

Katse 1. Laseme kolvist, mis on eelnevalt täidetud väävelvesinikuga ja varustatud gaasijuhtetoru ning sulguriga (joonis 50), gaasi vatitükikestele ja tutvume väävelvesiniku lõhnaga.

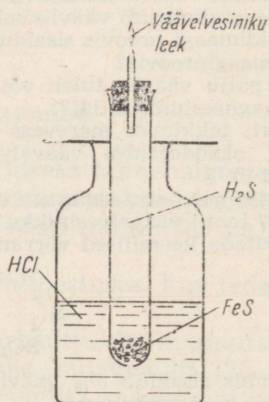
Mida võib öelda väävelvesiniku värvuse ja lõhna kohta?

Katse 2. Viime väävelvesinikuga täidetud kolvi (või gaasijuhtetoru otsa) suuetpidi vette nii, et vett satuks kolbi. Loksutame kolbi seda avamata ja viime ta siis endistviisi vette.

Millega seletada vee tungimist kolbi? Väävelvesiniku vesilahust nimetatakse väävelvesinikuveeks.



Joonis 50. Väävelvesiniku lõhnaga tutvumine.



Joonis 51. Väävelvesiniku põlemine.

2. Väävelvesiniku keemilised omadused.

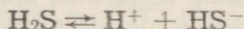
Katse 1. Kasutades väävelvesinikuvett, millest on pikema aja vältel (kuni 10 minutit) läbi juhitud väävelvesinikku, määrame selle reaktsiooni.

Kuidas muutub a) lakmuse lahus, b) metüüloranži lahus väävelvesinikuvees? Katse näitab, et väävelvesiniku vesilahus on hape. Happeliste omaduste tõttu nimetatakse väävelvesinikuvett väävelvesinikhappeks.

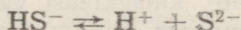
Katse 2. Võrdleme väävelvesinikhappe elektrijuhtivust 3—4%-lise soolhappe lahuse elektrijuhtivusega.

Millest selgub, et väävelvesinikhape on soolhapest nõrgem hape?

Väävelvesinikhape on nõrk hape ja dissotsieerub peamiselt järgmiselt:



Vähesel määral tekib aga ka ioone:



Väävelvesinikhappe dissotsiatsiooniate on 0,1 n lahuses 0,07%.

Katse 3. Valame ühte katseklaasi väävelvesinikuvett ja teise niisama palju 3—4%-list soolhappe lahust. Puistame seejärel mõlemasse katseklaasi veidi magneesiumipulbrit.

Mida näitab see katse? Reaktsiooni võrrand magneesiumi reageerimise kohta väävelvesinikhappega on järgmine:

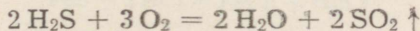


Tutvume nüüd väävelvesiniku põlemisega.

Katse 4. Kasutame seadet, nagu on näidatud joonisel 51.

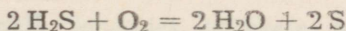
Laseme reaktsioonil veidi kulgeda, et tekkiv väävelvesinik asendaks katseklaasis oleva õhu, ja süütame siis väävelvesiniku peenestõmmatud toru otsas. Väävelvesinik põleb sinaka leegiga.

Viime väävelvesiniku leegi kohale märja sinise lakmuspaberi. Mis toimub? Põlemisreaktsiooni võrrand on järgmine:



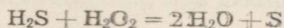
Asetame nüüd väävelvesiniku leeki portselankausi, milles on külm vesi. Mis sadestub kausi põhjale?

Kuna jahtunud leegi tõttu on põlemine ebatäielik, siis eraldub osaliselt vaba väävel:



Samas rühmas paiknevate väävli ja hapniku erinevat aktiivsust näitab järgmine katse.

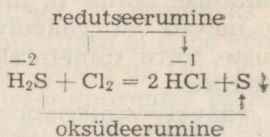
Katse 5. Valame katseklaasi paar milliliitrit väävelvesinikuvett ning lisame sellele veidi vesinikperoksiidi lahust. Vedelik katseklaasis muutub sadestuva väävli tõttu häguseks:



Väavli väljatõrjumine hapniku poolt näitab, et hapnik, mis perioodilisuse süsteemi VI rühmas paikneb väavlist ülalpool, on temast aktiivsem.

Järgnevalt vaatleme, kuidas väavelvesinik reageerib halogeenidega.

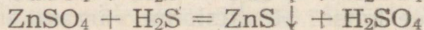
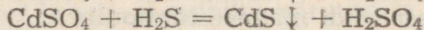
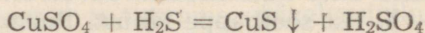
Katse 6. Valame katseklaasi värskelt valmistatud väavelvesinikuvett ja lisame sellele kloorivett, broomivett või joodi vesilahust. Tekib valge hägu, mis on vaba väavli tunnuseks:



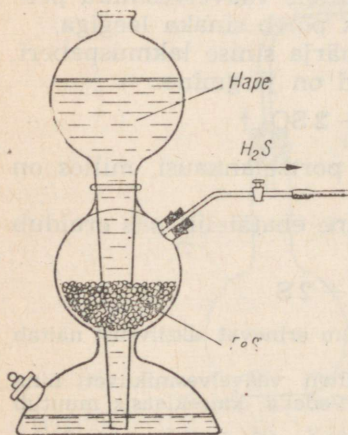
Väavelvesinik on hea redutseerija. Katse näitab ka väavli asetust perioodilisuse süsteemis temast keemiliselt aktiivsemate, VII rühmas paiknevate halogeenide kõrval.

Väavelvesinikhape annab metallide, aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega reageerimisel soolasid, mida nimetatakse sulfiidideks.

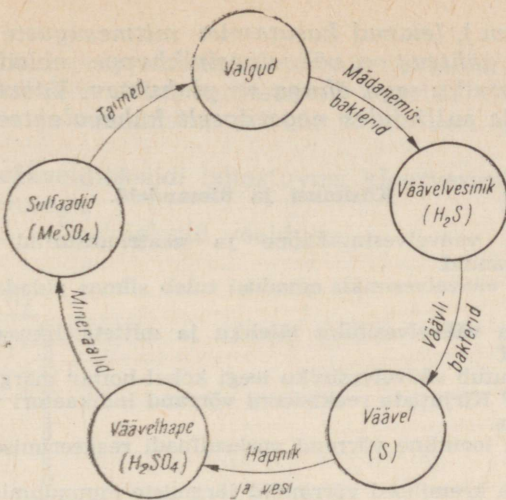
Katse 7. Valame ühte katseklaasi vasksulfaadi, teise kaadmiumsulfaadi ja kolmandasse tsinksulfaadi lahust ning lisame igasse katseklaasi väavelvesinikuvett. Tekivad erinevate värvustega sulfiidid:



Kahealuselise happena moodustab väavelvesinikhape nii lihtsoolasid (K_2S — kaaliumsulfiid) kui ka happelisi soolasid (NaHS — naatriumvesiniksulfiid).



Joonis 52. Kippi aparaat.



Joonis 53. Väävli ringkäik looduses.

Kuna enamik sulfiide ei lahustu vees (vt. lisa), on nad looduses väga levinud. Paljudel sulfiididel on iseloomulik värvus: CuS — must, CdS — kollane, ZnS — valge jne. Seda kasutatakse keemilisel analüüsil, kus tekiva sulfiidi värvuse põhjal saab otsustada lahuses oleva metalliooni olemasolu üle.

Looduslikud sulfiidid leiavad kasutamist metallide ja väävli toorainena. Naatrium- ja kaaliumsulfidi kasutatakse nahatööstuses (karvade eemaldamisel jm.).

3. Väävelvesiniku saamine.

Meenutame väävli reageerimist vesinikuga ja väävelvesiniku tekkimist. Milline on selle reaktsiooni võrrand?

Laboratuurseteks tarveteks saadakse väävelvesinikku tavaliselt lahjendatud soolhappe või väävelhappe toimel sulfiididesse, näiteks raudsulfiididesse:



Kuna reaktsioon toimub soojendamiseta, on teda hõlpus läbi viia Kippi aparaadis (joonis 52). Väävelvesiniku saamiseks võib kasutada mistahes aparaati, milles saadakse ka vesinikku.

Kokkuvõte.

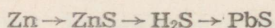
Väävelvesinik tekib looduses taimsete ja loomsete valkude lagunemisel ning vulkaanilistel protsessidel. Teda esineb mitmete mineraalallikate vees jm. Väävelvesinik etendab tähtsat osa väävli pidevas ringkäigus (joonis 53).

Väävelvesinik on iseloomuliku lõhnaga mürgine gaas. Ta vesilahus on nõrk hape. Mineraalveed, mis sisaldavad väävelvesinikku

(Kaukaasias jm.), leiavad kasutamist mitmesuguste nahahaiguste ravil. Suurem tähtsus on väävelvesinikhappe sooladel — sulfiididel. Väävelvesiniku segu õhuga on plahvatav. Väävel esineb väävelvesinikus ja sulfiidides negatiivselt kahevalentse ioonina.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada väävelvesinikhappe ja naatriumsulfiidi dissotsiatsiooni-reaktsiooni võrrandid.
2. Milliseid väävelvesiniku omadusi tuleb silmas pidada temaga tehtavatel katsetel?
3. Kirjutada väävelvesiniku täieliku ja mittetäieliku põlemise reaktsiooni võrrandid.
4. Miks muutub väävelvesiniku leegi kohal hoitav märg sinine lakmus-paber punaseks? Kirjutada reaktsiooni võrrand indikaatori värvust muutva aine tekke kohta.
5. Koostada iooniline võrrand vasksulfaadi reageerimise kohta väävelvesinikuga.
6. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



7. On antud pulbriline raud, väävlipulber ja soolhape (2:1). Saada väävelvesinikku ja kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
8. On antud alumiinium, väävel, väävelhape (5:1) ja vasksulfaat. Saada vasksulfiidi.
9. Mitu liitrit väävelvesinikku reageerib 640 g broomiveega, mis sisaldab 3% broomi?
10. Väävelvesiniku juhtimisel vasksulfaadi lahusesse tekkis 2,5 g sadet (vaskioonid sadestati seejuures täielikult välja). Mitu grammi vasksulfaati oli lahuses?
11. Millise protsendilise kontsentratsiooniga on pliiinitraadi lahus, kui 400 g selle lahuse reageerimisel väävelvesinikuveega tekkis sade, mis kaalus 9,56 g?
12. Mitu liitrit väävelvesinikku tekib 2,6 kg 13%-lise soolhappe reageerimisel ülehulgas võetud raudsulfiidiga?
13. Vask(II)kloriidi lahusele lisati 120 ml 0,1 n väävelvesinikhapet. Leida reaktsioonil tekkiva sademe kaal.

§ 6. Vääveldioksiid (SO_2).

Vääveldioksiid ehk väävligaas on mürgine. Seepärast tuleb katsed suurte vääveldioksiidi kogustega teha tõmbekapis.

1. Vääveldioksiidi füüsikalised omadused.

Vääveldioksiidi füüsikaliste omadustega tutvumiseks teeme järgmised katsed.

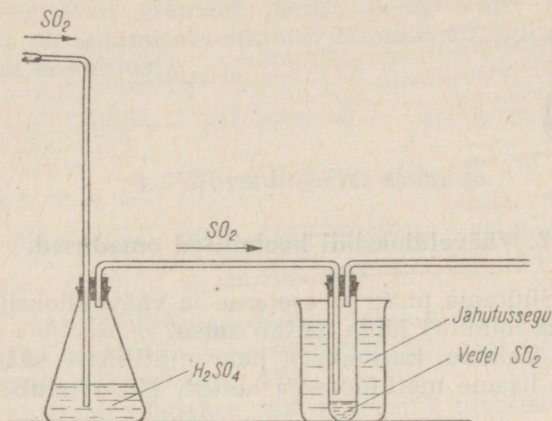
Katse 1. Laseme vääveldioksiidiga täidetud kolvist gaasi vatikikestele ning tutvume vääveldioksiidi lõhnaga.

Mida võib öelda vääveldioksiidi värvuse ja lõhna kohta?

Katse 2. Asetame kolvi, millesse on kogutud vääveldioksiidi, suudmega vette ja eemaldame vee all korgi. Vesi hakkab kolvis tõusma.

Võrdleme vääveldioksiidi lahustuvust kloorvesiniku ja ammoniaagi lahustuvusega.

Jahutamisel vääveldioksiid veeldub.



Joonis 54. Vääveldioksiidi veeldamine.

Katse 3. Kuivatame vääveldioksiidi, juhtides teda läbi kontsentreeritud väävelhappe (joonis 54). Seejärel juhime gaasi kitsasse õhukeste seintega katseklaasi või alumisest otsast kinnisulatatud kaltsiumkloriidi torusse. Viimase asetame jäävee ja naatriumkloriidi segusse.

Kui katseklaasi on tekkinud vedelat vääveldioksiidi, asetame katseklaasi vette. Katseklaasi välisseintele tekib jääkirm.

Jääkirmet teket põhjustab tugev jahtumine, mis kaasneb vedela vääveldioksiidi aurustumisega. Kuna katseklaasi ümbrusest neeldub soojust, toimubki tema ümber jahtumine ja tekib jääkirm.

Kokkuvõte.

Vääveldioksiid on värvusetu, terava lõhnaga gaas. Ta on õhust üle kahe korra raskem. Vääveldioksiid veeldub -10°C juures. Vedel vääveldioksiid on värvusetu. Teda hoitakse teraspudelites 2,5 at rõhul harilikul temperatuuril. Vääveldioksiid lahustub hästi vees.



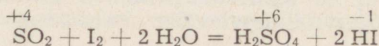
Joonis 55. Lille värvuse valastamine vääveldioksiidiga.

2. Vääveldioksiidi keemilised omadused.

Katse 1. Süütame pirru ja asetame ta vääveldioksiidiga täidetud kolbi. Mis toimub? Mida näitab katse?

Katse 2. Valame katseklaasi paar milliliitrit vääveldioksiidi vesilahust ja lisame metüüloranži lahust. Mis toimub? Mida näitab katse?

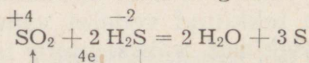
Katse 3. Valame katseklaasi, milles on joodi lahus ($\frac{1}{4}$ mahust), paar tilka vääveldioksiidi vesilahust ja loksutame. Joodi lahus valastub toimuva reaktsiooni tagajärjel.



Reaktsioonil redutseerib vääveldioksiid joodi joodvesinikuks, mis on värvuseta.

Katse 4. Valame katseklaasi vääveldioksiidi vesilahust ning lisame sellele väävelvesinikuvett.

Mida näitab valge hägu tekkimine katseklaasis? Reaktsioonil oksüdeerib vääveldioksiid väävelvesiniku veeks ning tekib vaba väävel:



Katsed näitavad, et vääveldioksiid võib esineda redutseerijana (katse 3) ja ka oksüdeerijana (katse 4).

Happelise oksiidina reageerib vääveldioksiid aluseliste oksiidide ja alustega, tekitades väävliseppe soolasid — sulfiteid.

Vääveldioksiid reageerib ka hapnikuga. Sellega tutvume aga hiljem.

3. Vääveldioksiidi kasutamine.

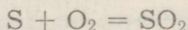
Vääveldioksiidi kasutatakse peamiselt väävelhappe tootmisel ning vahetult paberi- ja tekstiilitööstuses. Vääveldioksiidi kasutatakse ka desinfitseeriva vahendina, sest ta mõjub surmavalt hai-

gusi tekitavatele pisikutele ja aallitusseentele. Põleva väävliga «vääveldatakse» keldri- ja aidaruume, veinivaate, käärimisastjaid jne.

Kuna vääveldioksiid valastab paljusid värvaineid, kasutatakse teda villa, paberi, siidi ja õlgede pleegitamiseks. Ta ühineb värvainetega värvusetuiks ühendeiks, kusjuures värvus võib aja jooksul taastuda. Seetõttu muutuvad näiteks vääveldioksiidiga pleegitatud õlgkübarad pikkamööda jälle kollaseks. Selle vältimiseks tuleb pleegitatud esemeid pärast pleegitamist hästi pesta, et eemaldada pleegitamisel tekkinud ühendid. Pleegitavat eset vääveldioksiid ei kahjusta.

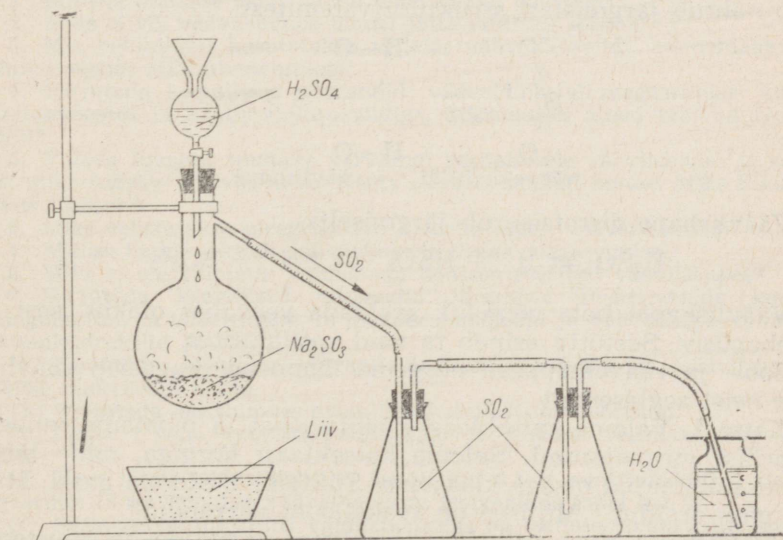
4. Vääveldioksiidi saamine.

Nagu juba teame, tekib vääveldioksiid väävli põlemisel:



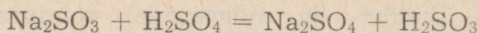
Koos vääveldioksiidiga tekib vähesel määral ka vääveltrioksiidi (SO_3), mida näitab kerge valge suitsu teke (SO_3 moodustab õhuniiskusega väävelhappe udu).

Laboratoorselt saadakse vääveldioksiidi tavaliselt kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel naatriumsulfiti või vaselaastudega (joonis 56).

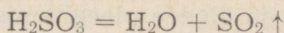


Joonis 56. Vääveldioksiidi saamine ja kogumine.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Tekkinud väävlishape laguneb veeks ja vääveldioksiidiks:

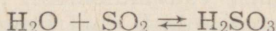


Kokkuvõte.

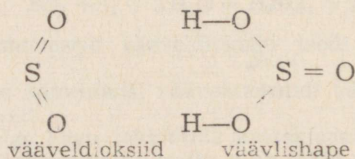
Vääveldioksiid ei põle ega toeta põlemist. Ta on hea redutseerija. Veega tekitab ta happe (H_2SO_3). Happelise oksiidina reageerib vääveldioksiid ka aluseliste oksiidide ja alustega. Vääveldioksiid on mürgine. Ta mõjub hävitavalt taimestikule (eriti tehaste ümbruses).

§ 7. Väävlishape ja tema soolad.

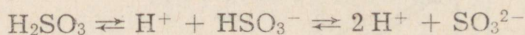
Kuna väävlishape on ebapüsiv ühend, laguneb ta kergesti veeks ning vääveldioksiidiks. Seepärast toimub vääveldioksiidi vesilahuses pöörduv reaktsioon:



Vääveldioksiidis ja väävlishappes on väävel neljavalentne, nagu nähtub järgmistest struktuurivalemitest:



Väävlishape dissotsieerub järgmiselt:



Väävlishapet pole võimalik eraldada veevabas olekus, sest ta on ebapüsiv. Seetõttu esineb ta vaid vesilahustes.

Sool- ja väävelhappest nõrgema happena reageerib väävlishape neist aeglasemalt.

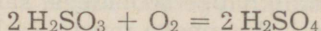
Katse 1. Valame katseklaasi väävlishapet ja puistame sellesse pulbrilist magneesiumi. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib peenestõmmatud otsaga klaastoru. Süütame eralduva gaasi. Milline gaas eraldub? Millised on reaktsiooni võrrandid?

Väävlishape reageerib ka aluseliste oksiidide ja alustega. Reaktsioonide tulemusena tekivad sulfitid ja vesi.

Katse 2. Valame katseklaasi $\frac{1}{5}$ tema mahust vett ja lisame

mõne tilga naatriumhüdroksiidi lahust. Seejärel värvistame lahuse fenoolftaleiini lahusega ja neutraliseerime teda väävlishappega. Milline on reaktsiooni võrrand?

Väävlis happel on omadus oksüdeeruda:



Väävel, mis väävlis happes on positiivselt neljavalentne, annab veel kaks elektroni ära, oksüdeerudes positiivselt kuuevalentseks.

Seetõttu kasutatakse väävlis hape mitmete ainete redutseerimiseks.

Väävlis hape võib esineda ka hea oksüdeerijana, seejuures ise redutseerudes (meenutada katset vääveldioksiidi ja väävelvesiniku vesilahuste vahel).

Kahealuselise happena tekitab väävlis hape liht- ja ka happelisi soolasid. Väävlis hape lihtsoolasid nimetatakse sulfititeks (Na_2SO_3 — naatriumsulfit), happelisi — vesiniksulfititeks (NaHSO_3 — naatriumvesiniksulfit).

Ka sulfitid on head redutseerijad. Tähtsaimaks sulfitiks on kaltsiumvesiniksulfit [$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$], mida kasutatakse tselluloositööstuses puidu töötlemisel nn. sulfit-tselluloosiks. Naatriumsulfitit kasutatakse tekstiilitööstuses ning ilmutite valmistamisel fotograafias. Naatriumvesiniksulfitit kasutatakse kangaste värvimisel jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

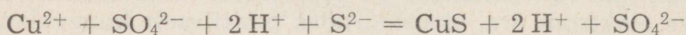
1. Millega seletada valge suitsu teket väävlis põlemisel?
2. Miks ei või väävlis hape lahust jätta lahtiselt seisma?
3. Mis põhimõttel kasutatakse vedelat vääveldioksiidi, ammoniaki ja süsinikdioksiidi külmutustehnikas?
4. Kirjutada keemilised võrrandid vääveldioksiidi reageerimise kohta naatriumoksiidi ja kaaliumhüdroksiidiga. Missugused ained tekivad reaktsioonil?
5. Valada fuksiini (punane värvaine) vesilahusele väävlis hape ja seletada, miks fuksiini värvus kaob. Keeta seejärel saadud lahust. Miks fuksiini värvus taastub?
6. Miks eelistatakse pleegitamisel kloorile sageli vääveldioksiidi?
7. Millise hape tekitab vääveldioksiid veega reageerimisel?
8. Miks ei ole võimalik valmistada kontsentreeritud väävlis hape?
9. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste reaktsioonide kohta:
a) magneesium ja väävlis hape, b) magneesiumoksiid ja väävlis hape, c) magneesiumhüdroksiid ja väävlis hape.
10. Kirjutada iooniline võrrand kaaliumhüdroksiidi ja väävlis hape vahelise reaktsiooni kohta.
11. Kirjutada kaltsiumvesiniksulfiti dissotsiatsioonivõrrand.
12. Leida 1 liitri vääveldioksiidi kaal ja tihedus vesiniku ning õhu suhtes.
13. Mitu liitrit vääveldioksiidi saadi, kui 7,1 g naatriumsulfitit pandi reageerima 16 ml 76%-lise väävelhappega (erikaalude tabel lisa 7).
14. Kaltsiumvesiniksulfiti valmistamiseks on tselluloosivabrikute juures tornid. Tornid täidetakse lubjakividega. Alt juhitakse torni vääveldioksiidi, millele vastu piserdatakse sooja vett. Kui palju kaltsiumvesiniksulfitit saadi, kui kaltsiumkarbonaadiga reageeris 4,1 tonni tornis tekkinud väävlis hape? Mitu kuupmeetrit väävlis gaasi selleks kulus?

§ 8. Pöörduvad reaktsioonid.

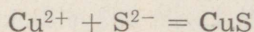
Enne kui käsitleda pöörduvaid reaktsioone, meenutame varem-
õpitust pöördumatuid reaktsioone.

Tutvudes väävelvesinikhappe sooladega, saime vask(II)sulfaadi
reageerimisel väävelvesinikhappega musta vask(II)sulfiidi sademe.

Kirjutame selle reaktsiooni võrrandi ioonilisel kujul:



Kuna reaktsioon toimub tegelikult vask- ja sulfiidioonide va-
hel, võime märkida:

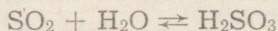


Vask(II)sulfiid ei lahustu vees ega ka väävelhappes, mis ongi
antud keemilise reaktsiooni kulgemise põhjuseks. Vask- ja sulfiid-
ioonide ühinemise tõttu vask(II)sulfiidi molekulideks võib toimuda
lahuses olevate vasksulfaadi ja väävelvesinikhappe edasine dissot-
sieerumine. Vastupidist reaktsiooni ei toimu, kuna vask- ja sulfiid-
ioonid moodustavad sademe. Reaktsioon kulgeb lahustumatu
vask(II)sulfiidi tekke suunas ja läheb lõpuni, s. t. reaktsioon
on pöördumatu.

Samuti kui vasesoolad, reageerivad väävelvesinikuga ka
hõbeda-, plii-, elavhõbeda- ja mõnede teiste metallide soolad. Ka
need reaktsioonid on pöördumatud.

Tutvume nüüd pöörduvate reaktsioonidega.

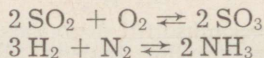
Pöörduvateks reaktsioonideks on näiteks vääveldioksiidi ja vee
vaheline reaktsioon:



(Pöörduvate reaktsioonide võrrandites kasutatakse võrdus-
märgi asemel vastupidiste suundadega nooli.)

Sõltuvalt tingimustest võib see reaktsioon kulgeda väävli-
happe tekke suunas (näiteks toatemperatuuril). Soojendamisel
nihkub aga selle reaktsiooni tasakaal vääveldioksiidi ja vee tekke
suunas, kuni vääveldioksiid eraldub täielikult.

Pöörduvateks reaktsioonideks on näiteks ka vääveldioksiidi
oksüdeerumine vääveltrioksiidiks, ammoniaagi teke vesinikust ja
lämmastikust jt.



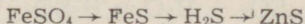
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millistel juhtudel on reaktsioonid pöördumatud? Tuua näiteid ja
kirjutada ioonilised võrrandid vastavate reaktsioonide kohta.

2. Kirjutada ioonilised võrrandid hõbeda, plii ja elavhõbeda vees lahus-
vate soolade reageerimise kohta väävelvesinikuga.

3. Tuua näiteid, kuidas reaktsiooni tingimuste muutumise teel on võimalik mõjutada reaktsiooni kulgu.

4. Et vältida vesinikioonide teket, võib raudsulfiidi saamiseks mingist rauasoolast väävelvesiniku asemel kasutada vees lahustuvat sulfiidi. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



5. Nii nagu väävlishape, oksüdeeruvad hästi ka sulfitid. Seepärast kasutatakse naatriumsulfitit näiteks vees lahustunud hapniku kõrvaldamiseks. Arvutada, kui palju naatriumsulfitit on vaja 5 grammi hapniku sidumiseks.

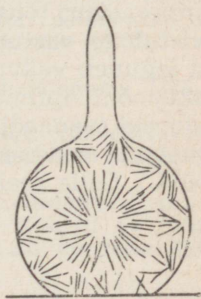
6. Kasutades tabelit soolade ja aluste lahustuvuse kohta vees (vt. lisa 6), kirjutada välja: a) lahustuvate sulfiidide ning sulfitite valemid ja nimetused, b) lahustumatute sulfiidide ning sulfitite valemid ja nimetused.

§ 9. Vääveltrioksiid (SO_3).

1. Vääveltrioksiidi omadused.

Vääveltrioksiidil ja vääveldioksiidil on sama kvalitatiivne koostis. Nad on aga erinevad ained, millel on ka erinevad omadused. See on tingitud molekulide kvantitatiivsest koostisest. Kvantitatiivse koostise muutumine kutsub esile uue kvaliteedi tekke.

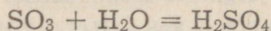
Joonis 57. Vääveltrioksiid kinnisulatatud kolvis.



Vaatleme kinnisulatatud kolvis säilitatavat vääveltrioksiidi (joonis 57). See on värvuseta, jääga sarnanev aine, mis sulab $+17^\circ\text{C}$ juures värvuseta vedelikuks. Säilitamisel muutub vääveltrioksiid pikkadeks siidiläikega kristallideks. Vääveltrioksiid keeb $+45^\circ\text{C}$ juures. Õhuga kokku puutudes suitseb ta tugevasti. See on tingitud väikestest väävelhappe piiskadest, mis tekivad vääveltrioksiidi kokkupuutel õhuniiskusega. Suurte vääveltrioksiidi koguste õhkupaiskamisel tekivad ulatuslikud suitsupilved. Seepärast kasutati Esimeses maailmasõjas vääveltrioksiidi suitsukatte tekitamiseks. Veest on vääveltrioksiid ligi kaks korda raskem.

Vääveltrioksiid reageerib energiliselt veega, kusjuures eraldub rohkesti soojust. Seepärast ei tohi kunagi vett valada vääveltrioksiidile.

Reaktsioonil tekib väävelhape:

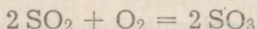


Vääveltrioksiid on tugev oksüdeerija. Fosfor süttib temaga kokkupuutel juba harilikul temperatuuril.

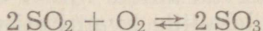
Vääveltrioksiid kui happeline oksiid reageerib energiliselt aluseliste oksiidide ja alustega. Vääveltrioksiidi kasutatakse väävelhappe tootmiseks.

2. Vääveltrioksiidi saamine.

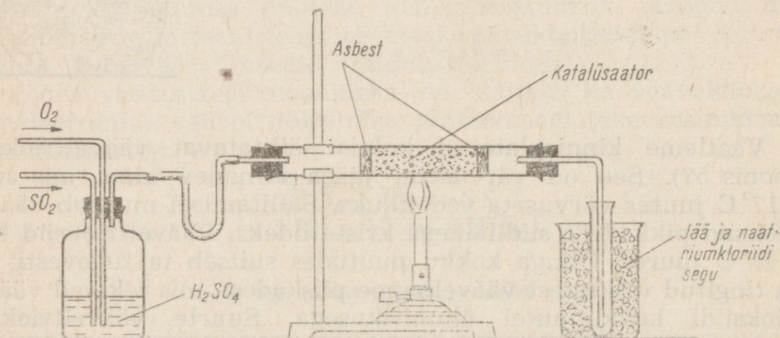
Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi oksüdeerumisel:



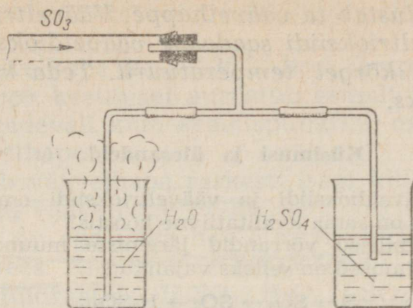
Tutvume vääveldioksiidi oksüdeerumise reaktsiooni tingimustega. See reaktsioon on pöörduv:



Optimaalseks temperatuuriks, s. o. temperatuuriks, mille juures vääveldioksiidi oksüdeerub kõige enam (99,1%), on 400°C. Temperatuuri tõusuga suureneb küll reaktsiooni kiirus, kuid intensiivistub ka vastupidine reaktsioon, mille tulemusena vääveltrioksiid laguneb vääveldioksiidiks ja hapnikuks. Selleks et kiirendada reaktsiooni optimaalse temperatuuri juures, kasutatakse katalüsaatoreid (vanaadiumi, raua ja kroomi oksiide, plaatinat jt.). Katalüsaatorid peavad olema aktiivsed just vajalikul temperatuuril (400°C). Selle reaktsiooni juures tuleb arvestada, et reaktsioon on



Joonis 58. Vääveltrioksiidi saamine.



Joonis 59. Vääveltrioksiidi lahustamine vees ja väävelhappes.

eksotermiline. Tekkiv soojus aga viib temperatuuri optimaalsest kõrgemale ning reaktsioon hakkab kulgema vääveltrioksiidi lagunemise suunas. Seepärast on vaja reageerivaid gaase jahutada.

Vähesel määral võib vääveltrioksiidi saada järgmiselt.

Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 58. (Katse viime läbi tõmbekapis.) Kaltsiumkloriidi torusse või mõnda jämedamasse torusse asetame katalüsaatori *. Hapniku (saadakse gasomeetrist või KMnO_4 lagundamisel) ja vääveldioksiidi ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$) juhime nende puhastamiseks enne katalüsaatoriga kokkupuutumist läbi kontsentreeritud väävelhappe. Gaaside liikumise kiirus on paras, kui jõuame happest läbiminevaid gaasimulle veel loendada. Hapnikku võetakse tavaliselt rohkem (1,5 korda). Tavalisel temperatuuril gaaside läbijuhtimisel reaktsiooni ei toimu. Seejärel kuumutame toru katalüsaatori kohalt kogu katalüsaatori paiknemise ulatuses. (Kui piirituslamp ei anna vajalikku temperatuuri, võib kasutada piirituses immutatud vatti või kuivpiiritust.)

Tekkivad valged aurud juhime katseklaasi, mida jahutame jää ja keedusoola seguga.

4–5 minuti pärast, kui katseklaasis on juba küllalt vääveltrioksiidi, suleme ta asbestvatiga. Vääveltrioksiidi sisaldava katseklaasi paigutame tõmbekappi.

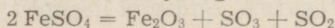
Et võrrelda vääveltrioksiidi lahustuvust vees ja kontsentreeritud väävelhappes juhime tekkivat vääveltrioksiidi vastavalt joonisel 59 toodud skeemile. Toru tuleb aga vette asetada poole sügavamalt kui happesse. Miks?

Kokkuvõte.

Puhas vääveltrioksiid on toatemperatuuril värvuseta vedelik, mis tahkub $+17^\circ\text{C}$ juures. Vääveltrioksiid on tüüpiline happeline oksiid. Ta lahustub hästi kontsentreeritud väävelhappes. Veega

* Raud(III)oksiidi kasutamisel katalüsaatorina on vaja teda ette valmistada. Selleks võetakse kohev asbestvati tükike ja kuumutatakse seda tugevasti (tiiglis). Pärast jahtumist puistatakse vatile raud(III)oksiidi.

Veelgi parem on värselt valmistatud raud(III)oksiid. Kastame asbestvati (või telliskivitükid) raudsulfaadi lahusesse ning kuumutame seejärel tugevasti. Raudsulfaat vabaneb veest ja laguneb:

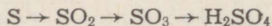


reageerimisel moodustab ta väävelhappe. Vääveltrioksiid on tugev oksüdeerija. Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi katalüütilisel oksüdeerimisel kõrgel temperatuuril. Teda kasutatakse väävelhappe tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis tingib vääveldioksiidi ja vääveltrioksiidi omaduste erinevuse, kuigi on teada, et neil on sama kvalitatiivne koostis?

2. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta ja seletada, millised tingimused on selleks vajalikud:

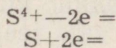


3. Milliseid keemiliste reaktsioonide kulgemise tingimusi nimetatakse optimaalseteks?

4. Leida vääveltrioksiidi aurude tihedus vesiniku ja õhu suhtes.

5. Tuua näiteid ühenditest, milledes väävli valents on -2 , $+4$ ja $+6$.

6. Kirjutada võrrandid reaktsioonide kohta, kus toimuvad järgmised valentsi muutused:



7. Mitu liitrit väävlisgaasi ja hapnikku kulub selleks, et esimese oksüdeerumisel saada 200 g vääveltrioksiidi?

8. Vääveltrioksiidi saamiseks reageeris 68 m^3 vääveldioksiidi ja 34 m^3 hapnikku. Kui palju saadi vääveltrioksiidi?

9. Leida saagise protsent, kui $38,4 \text{ kg}$ vääveldioksiidi oksüdeerumisel saadi $45,02 \text{ kg}$ vääveltrioksiidi.

§ 10. Väävelhape.

1. Väävelhappe füüsikalised omadused.

Puhas väävelhape on värvuseta õlitaoline vedelik. Seepärast kutsuti teda varem lõngaõliks. Müügil olev kontsentreeritud väävelhape sisaldab umbes 96% väävelhapet. Tema erikaal on $1,83$. Väävelhappe erikaalu muutumist seoses kontsentratsiooni muutmisega näitab järgmine tabel (20°C juures):

Tabel 10.

H_2SO_4 kontsentratsioon $\%$ -des

5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
1,032	1,055	1,143	1,219	1,307	1,395	1,503	1,611	1,732	1,814	1,8337	1,838

Keemiliselt puhas väävelhape tardub $+10^{\circ}\text{C}$ juures kristalseks massiks.

96%-line väävelhape keeb $336,5^{\circ}$ -lisel temperatuuril. Lahjendatud väävelhappe keetmisel aurustub esmalt vesi. Temperatuur tõuseb seejärel pidevalt kuni keemispunktini, mille juures hakkab aurustuma väävelhape.

Niisiis lendub väävelhape raskesti isegi küllalt kõrgel temperatuuril. Veevaba väävelhape praktiliselt elektrit ei juhi. Väävelhappe vesilahus on aga väga hea elektrijuhtivusega. Väävelhape lahustub hästi vees. Seejuures eraldub tunduvas koguses soojust, mis on tingitud hüdraatide ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jt.) tekkest väävelhappe reageerimisel veega.

Vastavalt ohutustehnika reeglitele ei tohi lahjendatud väävelhappe valmistamisel valada kunagi vett happesse. **Väävelhappe lahjendamisel tuleb alati hapet valada vette!**

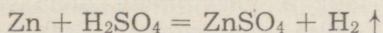
Kontsentreeritud väävelhape on väga hügrokoopne aine, mistõttu teda kasutatakse eksikaatorites vett neelava ainena. Kuivatamise eesmärgil juhitakse läbi kontsentreeritud väävelhappe ka vääveldioksiid ja hapnik varem kirjeldatud vääveltrioksiidi saamise katses (lk. 105). Sellega on ka seletatav kontsentreeritud väävelhappe omadus võtta ära vesinikku ja hapnikku (vee koostis-elemente) paljudest orgaanilistest ainetest (meenutada katseid suhkrul, paberil, puidul söestamisest väävelhappega).

Kontsentreeritud väävelhappes lahustub hästi vääveltrioksiid. Vääveltrioksiidi lahust väävelhappes nimetatakse oleumiks (sõna «oleum» tähendab õli).

2. Väävelhappe keemilised omadused.

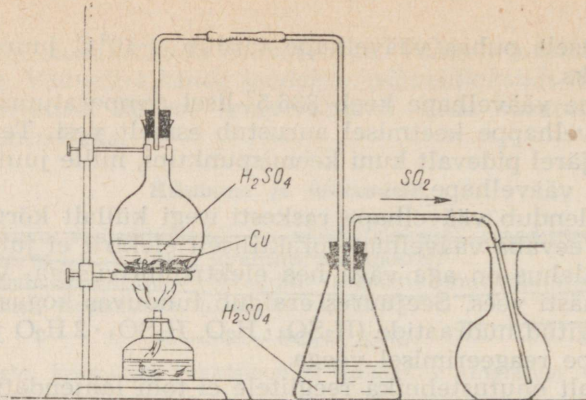
Väävelhappe reageerimine metallidega.

Lahjendatud väävelhappe reageerimist metallidega oleme õppinud juba varem. Meenutame vaid, et metallid (peale plii), mis paiknevad aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad vesiniku lahjendatud väävelhapest välja. Seejuures metalli aatomid oksüdeeruvad ja vesinikioonid redutseeruvad vabaks vesinikuks. Näiteks:



Kontsentreeritud väävelhape reageerib aga metallidega teisiti kui lahjendatud hape. Kontsentreeritud väävelhappe iseloomulikuks omaduseks on tema esinemine oksüdeerijana.

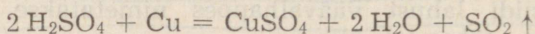
Katse 1. Katse viime läbi tõmbekapis. Asetame kolbi mõned vaselaastud ja lisame kontsentreeritud väävelhapet. Jälgime, kas on näha reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid. Seejärel soojendame kolbi. Tekkiva gaasi kogume kuiva katseklaasi või kolbi



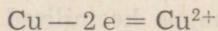
Joonis 60. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine vasega.

(joonis 60). Kolvi täitumist kontrollime aeg-ajalt põleva pürruga nii, nagu seda tehakse ka süsihappegaasi kogumisel. Lahustame seejärel saadud gaasi vees ning lisame osale sellest mõnda indikaatori lahust, teisele osale lisame aga fuksiini lahust. Mis toimub? Milline gaas eraldub reaktsioonil? Miks tuleb katse läbi viia tõmbekapis?

Reaktsiooni võrrand on järgmine:

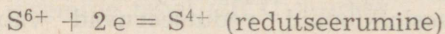


Nii nagu lahjendatud happe puhul, toimub ka siin metalli oksüdeerumine:



Oksüdeerumine ja redutseerumine on ühe ja sama protsessi kaks vastandlikku külge. Mis siis sellel reaktsioonil redutseerub?

Väävel on väävelhappes positiivselt kuuevalentne, väävel-dioksiidis aga neljavalentne. Seega kuuevalentne väävel väävelhappes redutseerub ning väävel saab vase aatomitelt vabanenud elektronid endale:



Selle tulemusena lakkab väävelhape olemast. Taandajaks ehk redutseerijaks on sellel reaktsioonil vask, oksüdeerijaks ehk hapendajaks aga väävelhape.

Toodud reaktsiooni kasutatakse sageli vääveldioksiidi saamiseks laboratoorselt.

Sõltuvalt kontsentreeritud väävelhappega reageeriva metalli aktiivsusest võib väävelhape redutseeruda kuni väävelvesinikuni.

Kontsentreeritud väävelhappe toimet metallidesse kujutab üldjuhul järgmine skeem:

Eraldub H_2S Eraldub SO_2
 Ei reageeri
 kontsent-
 reeritud
 H_2SO_4 -ga

Peaaegu kõik metallid (peale plaatina ja kulla) reageerivad soojendamisel kontsentreeritud väävelhappega.

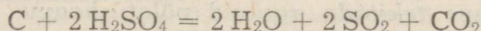
Rauda kaitseb normaaltingimustel kontsentreeritud väävelhappe toime eest tihe oksiidikiht tema pinnal. Tänu sellele saab kontsentreeritud väävelhapet transportida rauast taaras. Pliist taarat ning seadmeid kontsentreeritud väävelhappe jaoks kasutada ei saa, küll aga saab seda kasutada lahjendatud väävelhappe jaoks.

Väävelhappe reageerimine süsiniku, väävli ja orgaaniliste ainetega.

Nii nagu kontsentreeritud väävelhappe esineb oksüdeerijana metallidega reageerimisel, on ta oksüdeerija ka reageerimisel mittemetallidega, näiteks süsiniku ja väävliga.

Katse. Puistame katseklaasi poolesentimeetrise pulbrilise söe kihil ning lisame 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja soojendame katseklaasi. Eralduvad gaasid juhime lubjavekke.

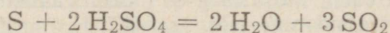
Mida näitab lubjavee muutumine häguseks? Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Kontsentreeritud väävelhappe oksüdeerib reaktsioonil süsiniku süsinikdioksiidiks.

Kui panna reageerima kontsentreeritud väävelhappe ja peenestatud suhkur ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), avaldub kõigepealt väävelhappe hügroσκοopsus. Väävelhappe seob suhkru molekuli koostisse kuuluvate elementide vesiniku ja hapniku aatomid. Seejärel reageerib väävelhappe tekkinud söega eespool toodud keemilise võrrandi kohaselt. Tekkivad gaasid muudavad söe kohevaks ning suruvad ta reaktsiooninõust välja. Samuti toimib kontsentreeritud väävelhappe ka teistesse süsivesikutesse (glükoosi, tselluloosi, tärklisesse).

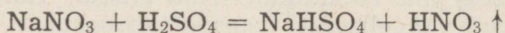
Oksüdeerijana esineb kontsentreeritud väävelhappe ka reageerimisel väävliga:



Väävelhappe oksüdeerib siin väävli vääveldioksiidiks.

Kontsentreeritud väävelhappe üheks iseloomustavamaks keemiliseks omaduseks on tema võime esineda oksüdeerijana.

Kuna väävelhape on tugev mittelenduv hape, siis on võimalik tema reageerimisel vastavate sooladega saada teisi happeid. Näiteks toodeti tööstuses varem ja toodetakse vähesel määral veel praegugi sel viisil soolhapet ja lämmastikhapet. Soolhappe saamist on käsitletud varem. Lämmastikhappe saamiseks võetakse tavaliselt naatrium- või kaaliumnitraat, lisatakse kontsentreeritud väävelhapet ja kuumutatakse:



Tekkivad lämmastikhappe aurud jahutatakse, mistõttu nad kondenseeruvad, ja kogutakse vastavasse nõusse.

Nii saadakse lämmastikhapet. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel kloriididega saadakse aga soolhapet, fosfaatidega — fosforhapet jne.

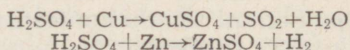
Kokkuvõte.

Väävelhape on raske õlitaoline vedelik. 96%-lise väävelhappe erikaal on 1,83 ja keemispunkt 337°C. Kontsentreeritud väävelhape on hügrokoopne aine.

Väävelhape on tugev hape. Vesilahustes dissotsieerub ta peamiselt H^+ ja HSO_4^- ioonideks, väiksemal määral ka SO_4^{2-} ioonideks. Lahjendatud väävelhape reageerib energiliselt metallide, aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega. Kuum kontsentreeritud väävelhape on tugev oksüdeerija. Väävelhappe lahustumisel vees eraldub suurel hulgal soojust. Nahale sattudes võib kontsentreeritud väävelhape tekitada raskeid põletushaavu, mistõttu tuleb temaga töötamisel olla eriti ettevaatlik.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida tuleb silmas pidada väävelhappe lahjendamisel? Miks?
2. Kuidas saab demonstreerida väävelhappe hügrokoopset?
3. Mitu milliliitrit 80%-list väävelhapet (e.-k. 1,73) kulub 0,5 liitri a) 1 n lahuse, b) 0,2 n lahuse valmistamiseks?
4. Leida koefitsiendid. Näidata, mis oksüdeerub ja redutseerub, samuti oksüdeerija ja redutseerija:

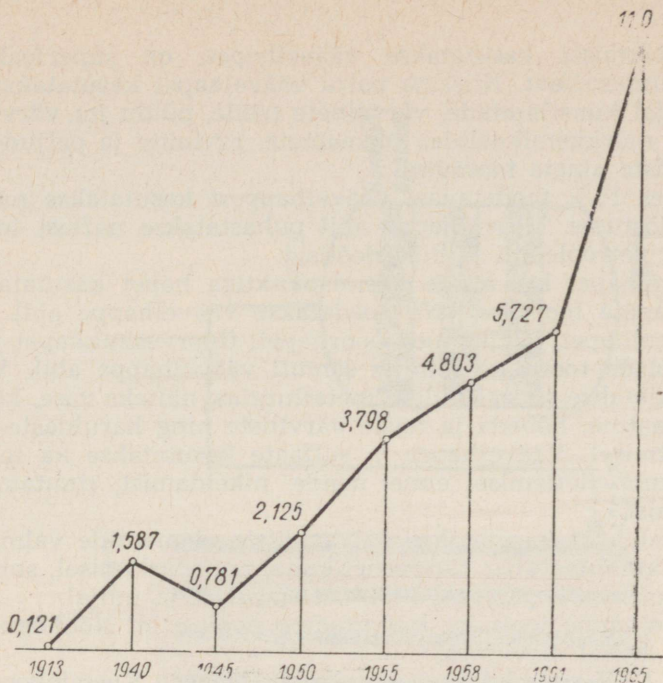


5. Arvutada väävelhappe lahuse protsendiline kontsentratsioon, kui 1,5 kilogrammis selles lahuses sisaldub 10 mooli väävelhapet.

6. 360 grammile veele lisati 40 g 82%-list väävelhappe lahust. Millise protsendilise kontsentratsiooniga lahus saadi?

7. Mitu mooli väävelhapet sisaldub 0,6 liitris 96%-lises väävelhappe lahuses (erikaal — 1,83)?

8. Raudvaat, millega transporditi kontsentreeritud väävelhapet, saadeti tühjalt tehasesse tagasi. Selgus, et vaat oli seestpoolt sööbinud. Millega seda seletada?



Joonis 61. Väävelhappe tootmise kasv Nõukogude Liidus (miljonites tonnis, arvestatult veevabale väävelhappele).

9. Miks ei ole võimalik saada väävelhapet kontsentreeritud lämmastik-happe toimel naatriumsulfaadisse?

10. Lahusega, mis sisaldas 26 g baariumnitraati, pandi reageerima väävelhappe lahus, mis sisaldas 9,6 g väävelhapet. Mitu grammi tahket ainet tekkis?

11. Mitu milliliitrit 80%-list väävelhapet (e.-k. 1,73) on vaja 400 ml 10%-lise väävelhappe lahuse (e.-k. 1,07) valmistamiseks?

12. Mitu grammi sademena eralduvat ainet tekib 200 g 5%-lise väävelhappe lahuse ja 200 g 5%-lise baariumkloriidi lahuse kokkuvalamisel?

13. Teha kindlaks, kummas antud katseklaasis on lahjendatud väävelhape, kummas lahjendatud soolhape.

3. Väävelhappe tähtsus rahvamajanduses.

1965. aastal toodeti väävelhapet 11 miljonit tonni, seega üle kahe korra enam kui 1958. aastal (joonis 61). See on ka loomulik, sest väävelhape on üheks tähtsamaks keemiatööstuse vaheproduktiks. Teda kasutatakse vähemal või suuremal määral peaaegu kõigis rahvamajandusharudes.

Väga palju väävelhapet (40% toodangust) kasutatakse meie maal mineraalväetiste valmistamiseks. Tähtsamateks väetisteks,

mille tootmisel kasutatakse väävelhapet, on superfosfaat ja ammooniumsulfaat. Niisama palju väävelhapet kasutatakse käesoleval ajal kunstkiudude, värvainete (riide, puidu jm. värvimisel), lakkide, mürrkemikaalide, lõhkeainete, ravimite ja paljude teiste orgaaniliste ainete tootmisel.

Umbes 10% toodetavast väävelhapest kasutatakse nafta- ja kütusetööstuses. Väävelhappe abil puhastatakse naftast toodetud bensini, petrooleumi ja määrideõlisid.

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

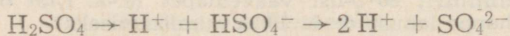
Väävelhapet kasutatakse galvaaniliste elementide valmistamisel, pliikumulaatorite täitevedelikuna, nahaparkimisel, suhkru ja siirupi tootmisel, piirituse tootmisel puidust ja mujal.

Väävelhappe tootmise kasvutempo poolest on Nõukogude Liit esimesel kohal maailmas.

Eesti NSV-s toodetakse väävelhapet Maardu Keemiakombinaadis ja seda kasutatakse superfosfaadi tootmiseks.

4. Väävelhappe soolad ja nende kasutamine.

Väävelhappe on kahealuseline hape. Vesilahustes dissotsieerub väävelhappe järgmiselt:

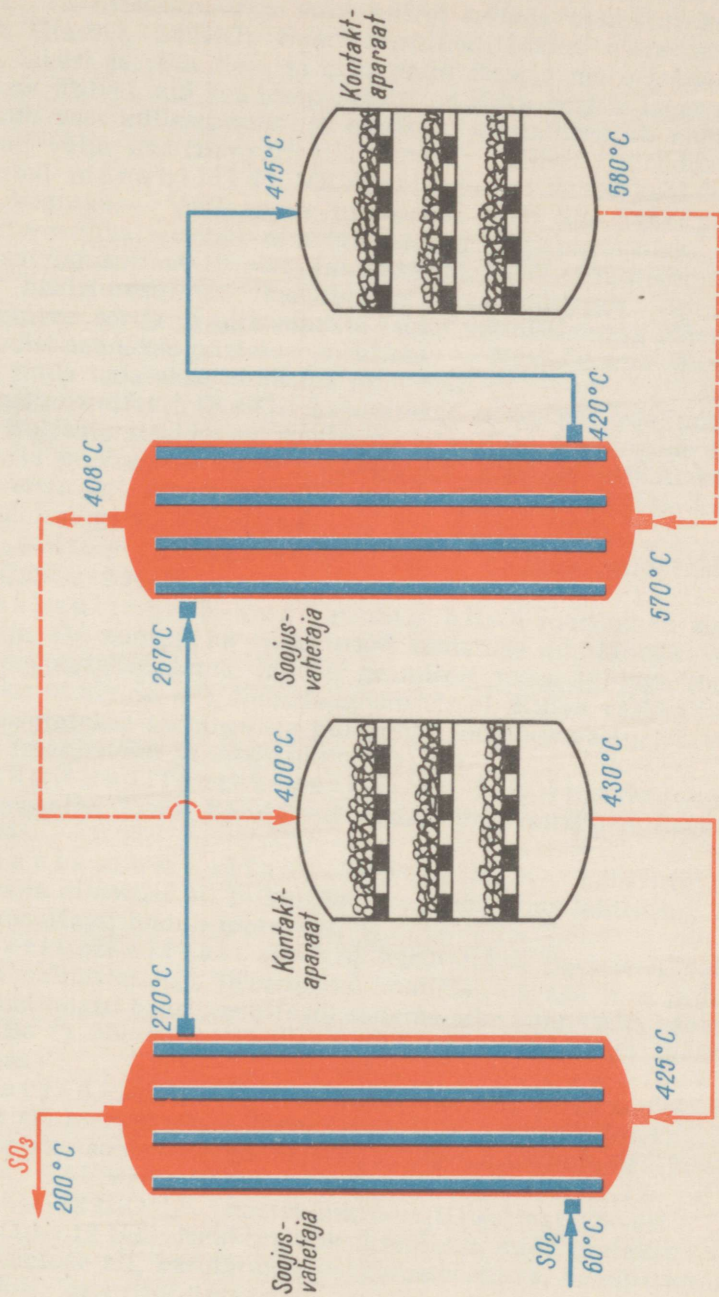


Vastavalt sellele tekitab väävelhappe nii lihtsoolasid (sulfaate) kui ka happelisi soolasid (vesiniksulfaate). Näitena toome naatriumsulfaadi (Na_2SO_4) ja naatriumvesiniksulfaadi (NaHSO_4).

Väävelhappe liht- või happeliste soolade teke sõltub sellest, missugused on reaktsiooni tingimused ning reaktsiooniks võetud ainete kaalulised hulgad.

Näiteks tekib naatriumkloriidi ja väävelhappe reageerimisel normaaltingimuste puhul naatriumvesiniksulfaat. Temperatuuril üle 700°C tekib aga naatriumsulfaat.

Kõik väävelhappe happelised soolad lahustuvad hästi vees, samuti ka enamik lihtsoolasid (vt. lisa 6). Vees ega ka lahjendatud hapetes ei lahustu vaid II rühma peaarühma metallide sulfaadid (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , RaSO_4). Ka pliisulfaat (PbSO_4) ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes.



Joonis 65. Väävelhappe kontaktüsteemi skeem.

Looduses leiduvatest sulfaatidest on tähtsaim naatriumsulfaat. Ta kristalliseerub vesilahusest kümne molekuli kristallveega ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Naatriumsulfaati leidub merevees, mitmete Siberi järvede vees ja eriti palju Kaspia mere lahes Kara-Bogazis. Talvel, kui vee temperatuur on Kara-Bogazi lahes madal, muutub vesi küllastunuks ja osaliselt kristalliseerub naatriumsulfaat välja naatriumsulfaat-10-veena. Sellisena moodustab ta mineraal mirabiliidi. Mirabiliidi uhuvad lained kaldale, kust teda kogutakse. Veel enam toodetakse teda aga lahe põhjast. Naatriumsulfaat-10-vett nimetatakse sageli glaubrisoolaks.

Naatriumsulfaat-10-vett tuntakse meditsiinis lahtistina. Veevaba naatriumsulfaati kasutatakse klaasitööstuses, samuti ka lähteainena sooda ja ultramariini (sine) valmistamisel. Naatriumsulfaadist saadakse naatriumtiosulfaati — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (nn. «hüposulfitit»), mida vajatakse kinnitina fotograafias).

Kaaliumsulfaati (K_2SO_4) kasutatakse peamiselt kaaliumväetisena. Sulfaate sisaldavaid kaaliumisoolasid on Nõukogude Liidus Baškiiria ja Volga — Emba leiukohtades. Kaaliumsulfaati kasutatakse enamasti kloori mittetaluvate kultuuride, näiteks kartuli, ristiku, lupiini jt. väetamisel.

Kaltsiumsulfaat (CaSO_4) esineb looduses mineraal kipsina ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Vasksulfaat-5-vesi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) moodustab siniseid kristalle. On tuntud ka vaskvitrioli nimetuse all. Mürgise toime tõttu kasutatakse tema lahust, peamiselt segus lubjaga (bordoo vedeliku nimetuse all), taimehaiguste tõrjel. Kuiva vasksulfaat-5-vett kasutatakse seemnevilja puhtimisel nõgipea vastu, värvimistööl (maalritööd ja sitsitrukkimine) jm.

Raud(II)sulfaat-7-vesi ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) moodustab rohekaid kristalle. Tema kasutamist käsitlesime rauaühenditega tutvumisel.

Magneesiumsulfaat-7-vett ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) tuntakse mõrusoola nimetuse all ja kasutatakse meditsiinis lahtistina. Magneesiumsulfaati leidub merevees.

Baariumsulfaati (BaSO_4) kasutatakse peamiselt valgete värvide valmistamisel. (Keemilisel analüüsil on aga vees ja hapestes lahustumatu baariumsulfaadi sademe teke tunnuseks baariumiooni (Ba^{2+}) või sulfaatiooni (SO_4^{2-}) esinemise kohta määratavas aines.)

Maarjad. Tuntud on väävelhappe soolad, mille molekulides on kahe eri metalli ioone. Neist on üks ühe-, teine kolmevalentne.

Sellisteks sooladeks on näiteks kaaliumalumiiniumsulfaat-12-vesi — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, kaaliumraud(III)sulfaat-12-vesi — $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, naatriumkroom(III)sulfaat-12-vesi — $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Neid nn. kaksiksoolasid, mida tuntakse maarjaste nimetuse all, kasutatakse värvimistööstuses, nahaparkimisel, meditsiinis, paberitööstuses jm.

1. Nimetada tööstusharusid, mis kasutavad väävelhapet.
2. Kus toodetakse väävelhapet Eesti NSV-s? Milleks väävelhapet kasutatakse?
3. Kirjutada järgmiste sulfaatide ja vesiniksulfaatide valemid: kaaliumsulfaat, kaaliumvesiniksulfaat, kaltsiumsulfaat, alumiiniumsulfaat.
4. Teha kindlaks, millised nimetatud sooladest on termiliselt vastupidavad ja millised mitte: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
5. Leida kaaliumi protsendiline sisaldus kaaliumsulfaadis. Mitu protsenti on see ümberarvutatult kaaliumoksiidile?
6. Mitu grammi sademena eralduvat ainet tekib 0,75 mooli väävelhappe reageerimisel lahusega, mis sisaldab ülehulgas baariumhüdroksiidi?
7. 15 ml väävelhappe lahuse (e.-k. 1,307) neutraliseerimiseks kulus 400 g kaaliumhüdroksiidi lahust. Leida kaaliumhüdroksiidi lahuse protsendiline kontsentratsioon.
8. Vasksulfaat-5-vee tootmisel tööstuses saadi 1,6 tonni 9%-list vasksulfaadi lahust. Kui palju vasksulfaat-5-vett saadakse sellest lahusest?
9. Kahe tonni raud(II)sulfaat-7-vee saamiseks kulutati pool tonni rauamurdu. Mitu protsenti teoreetilisest saagisest moodustab saadud raudsulfaat-7-vesi?
10. Mitu grammi tekkis sademena eralduvat ainet 48 g 6%-lise naatriumhüdroksiidi lahuse reageerimisel 48 g 6%-lise vasksulfaadi lahusega?
11. Saada kahel erineval viisil baariumsulfaati.
12. Segada 25 ml 96%-list väävelhapet 300 ml veega. Määrata areomeetri abil saadud lahuse erikaal ja leida vastavast tabelist lahuse protsendiline kontsentratsioon.

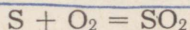
§ 11. Väävelhappe tootmise kontaktmeetod.

Väävelhappe tootmine kontaktmeetodil toimub kolmes staadiumis: 1) vääveldioksiidi saamine, 2) vääveldioksiidi oksüdeerimine vääveltrioksiidiks ja 3) vääveltrioksiidi absorbeerimine (neeldumine).

1. Vääveldioksiidi saamine.

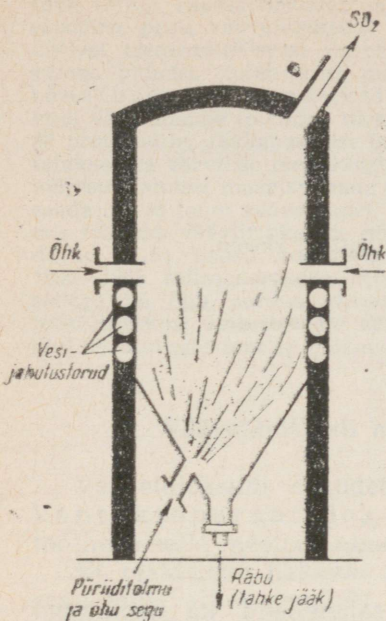
Tooraineteks vääveldioksiidi saamisel kasutatakse vaba väävli, püriiti, kipsi ja vääveldioksiidi või väävelvesinikku sisaldavaid tööstuse heitgaase.

Tähtsaks väävelhappe tootmise tooraineiks on vaba väävel:

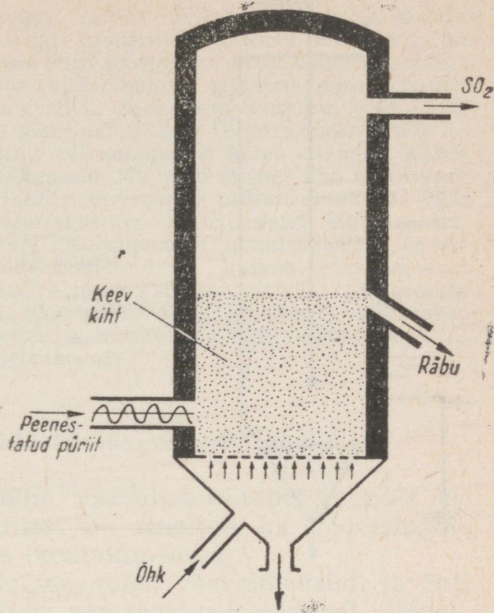


Eheda väävli kasutamisel väävelhappe tootmiseks on suured eelised võrreldes püriidiga. Kulutused väävelhappe tehase rajamiseks vaba väävli baasil on ligi kaks korda väiksemad. Seepärast suurendatakse käesoleval seitsaastakul eheda väävli kasutamist väävelhappe tootmiseks.

Väävelhappe tootmisel tarvitatakse toorainena laialdaselt ka püriiti (FeS_2). Püriiti leidub Nõukogude Liidus mitmetes Uraali



Joonis 62. Püriidi särdamise ahi.



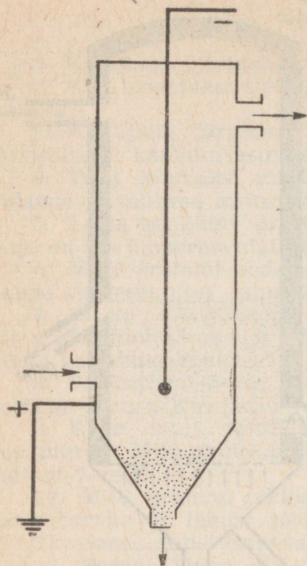
Joonis 63. Ahi püriidi särdamiseks «keevas kihis».

leiukohtades, Taga-Kaukaasia liiduvabariikides, Kesk-Aasias, Altais, Ida-Siberis ja Moskva, Tuula ning Rjazani oblastis. Peale spetsiaalselt väävelhappe tootmiseks kaevandatava püriidi kasutatakse väga laialdaselt värviliste metallide maakide või kaevandatavate süte rikastamisel saadavat püriiti. Kuna värvilise metallurgia tööstused paiknevad Uraalis, Altais, Kasahhi NSV-s, Taga-Kaukaasias jm., siis asuvad seal ka väävelhappetööstused.

Vääveldioksiidi saadakse püriidi põletamisel (särdamisel) vastavates ahjudes.

Eesti NSV Maardu Keemiakombinaadi väävelhappetehase särdamisahjudes põletatakse püriiditolmu. Viimane paisatakse kompressori abil segus õhuga ahju koldesse läbi vastava pihusti (joonis 62). Koldes olevate avade kaudu juhitakse sinna veel lisaõhku. Põlemisel tekkiv tahke jääk — räbu — lastakse välja ahju alaosast.

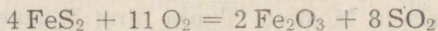
Viimasel ajal kasutatakse järjest enam püriidi särdamist nn. «keevas kihis». Selleks juhitakse läbi võrele paigutatud pulbrilise püriidi alt suruõhku (joonis 63). Õhu survet reguleeritakse nii, et püriidikiht oleks kogu aeg hästi segatud. Õhk paneb pulbrilise püriidi nagu «keema». Põlemine toimub sellises «keevas kihis» väga intensiivselt, suurendades särdamisahjude tootlikkust 3—4 ja enam korda.



Joonis 64. Elektrifiltri skeem.

Käesoleval ajal pööratakse suurt tähelepanu ka hapnikuga rikastatud õhu kasutamisele püriidi särdamisel. See tõstab särdamisahjude tootlikkust ja võimaldab suurendada vääveldioksiidi protsenti saadavas gaasis.

Püriidi põletamise (särdamise) protsessi märgime järgmise keemilise võrrandina:



Kuna reaktsioon on eksotermiline, tõuseb temperatuur üle optimaalse (850°C). Seepärast tuleb kasutada jahutusseadmeid. Särdamisjääki, mis sisaldab sageli vaske ning vahel isegi hõbedat ja kulda, kasutatakse metallurgias toorainena.

Püriidi särdamise ahjust saadav vääveldioksiidi ja õhu segu puhastatakse tolmust ning kahjulikest lisanditest. Selleks juhitakse gaas läbi elektrifiltrite (joonis 64) patarei. Elektrifiltreid kasutatakse vääveldioksiidi puhastamisel kõigis uutes väävelhappetehastes, ka Maardu väävelhappetehases.

Siis jahutatakse gaasi ja pestakse lahjendatud ning kontsentreeritud väävelhappega (veeauru absorbeerimiseks). Lisanditest tuleb vabaneda peamiselt seepärast, et nad nõrgestavad katalüsaatorite toimet vääveldioksiidi oksüdeerimisel (katalüsaatorite mürgid).

Kips on väävelhappe toorainena tähtis neis rajoonides, kus puuduvad püriidi või väävli leiukohad ning muud toorained (Kaug-Idas, põhjarajoonides, Siberis). Ida-Siberis, Arhangelski oblastis ja Volga ümbruses asuvad maailma rikkaimad kipsi leiukohad. Loodusliku kipsi kuumutamisel koos

liiva (SiO_2), raud(III)oksiidi ja saviga, milles leidub alumiiniumoksiidi, saadakse peale vääveldioksiidi ka head tsementi. Seejuures kõrvaldatakse ühtlasi tsemenditööstust ümbritseva õhu saastamise oht. Viimast asjaolu silmas pidades tuleb eriti märkida väävelhappe tootmise suurendamist tööstuse jääkproduktidest (SO_2 , H_2S). Ajavahemikul 1959—1965 viidi väävelhappe tootmine tööstuse jääkproduktidest 18 protsendilt (1959. a.) 39 protsendile. Jääkgaasidest toodetav väävelhape on kõige odavam. Kasutatakse ära värvilise metallurgia jääkgaasid. Nii võib üksnes ühe tonni vase väljasulatamisel maagist saada 7,5 tonni väävligaasi, millest omakorda võib saada üle 10 tonni väävelhapet. Kasutatakse ära elektrijaamade suitsugaasid, mis tekivad väävlirikka söe põlemisel. Koksigaaside ja naftagaaside (sisaldavad H_2S) baasil toodetava väävelhappe hulk kasvas ajavahemikul 1959—1965 mitmekordseks. Koos suure majandusliku efektiga säilitatakse sellega ka õhu puhtus vastavate tööstusettevõtete läheduses, välditakse tööstuskeskusi ümbritsevate veekogude ja haljasalade kahjustamist, mis on oluline inimeste tervise kaitsmise seisukohalt.

2. Vääveldioksiidi oksüdeerimine vääveltrioksiidiks.

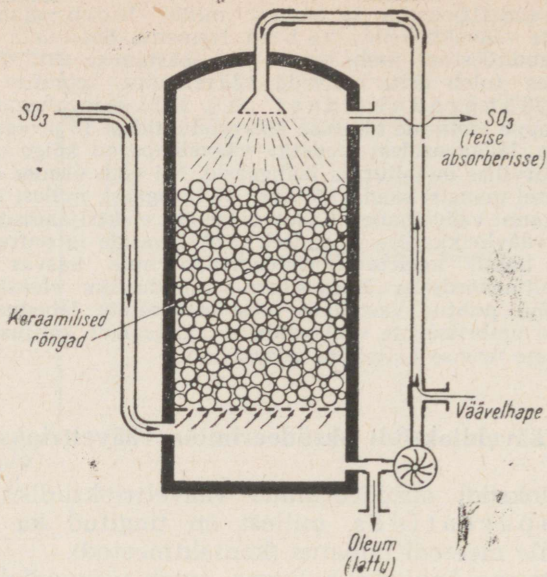
Vääveldioksiidi oksüdeerimine vääveltrioksiidiks toimub nn. kontaktaparaatides, millest on tingitud ka väävelhappe tootmise selle meetodi nimetus (kontaktmeetod).

Et reaktsioon hakkaks kulgema, tuleb vääveldioksiidi ja õhu segu eelnevalt soojendada. Hiljem aga töötavad seadmed reaktsioonil eralduva soojuse arvel. Kuidas näeb välja vastav seadmes-tik, näitab joonis 65.

Gaasisegu läbib esmalt esimese ja teise soojusvahetaja. Saavutanud vajaliku temperatuuri, suunduvad gaasid esimesse kontaktaparaati. Kontaktaparaatuuri restikujulistel riiulitel asub katalüsaator. Katalüsaatorina kasutatakse Nõukogude Liidus divanaadiumpentoksiidi (V_2O_5). Selle katalüsaatori eeliseks on väiksem tundlikkus katalüsaatori mürkidele ning ta on varem kasutatud plaatinaga võrreldes palju odavam. Esimesest kontaktaparaadist juhitakse vääveltrioksiidi, vääveldioksiidi ja õhu segu läbi soojusvahetaja veel teise kontaktaparaati, et oksüdeerimine oleks täielik. Seejärel juhitakse vääveltrioksiidi sisaldavad gaasid läbi esimese soojusvahetaja absorbeerimiseseadmetesse.

3. Vääveltrioksiidi absorbeerimine.

Kuna vääveltrioksiid lahustub vees halvasti, hästi aga kontsenteeritud väävelhappes, kasutatakse viimast vääveltrioksiidi absorbeerimiseks. Kõige enam kasutatakse nn. piserdusabsorberid (joonis 66). Absorber kujutab endast terassilindrit, mis on seest kaetud happekindla voodriga ning täidetud keraamiliste rõngastega. Enne absorbeerimistorni (absorberisse) juhtimist jahutatakse kontaktaparaadist tulevaid gaase, et vääveltrioksiid paremini lahustuks. Gaasid juhitakse absorberisse alt. Ülalt piserdatakse



Joonis 66. Absorbeerimistorn.

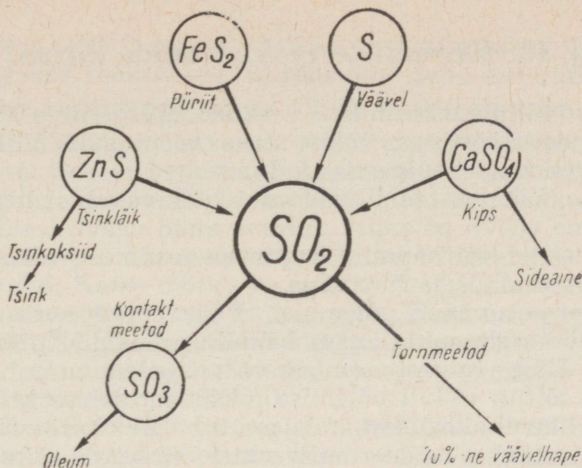
neile vastu kontsentreeritud väävelhapet. Selle tulemusena saadakse vääveltrioksiidi lahus väävelhappes, nn. oleum. Oleumi nimetatakse ka suitsevaks väävelhappeks, sest vääveltrioksiid tekitab tema kohal õhuniiskusega väävelhappe udu.

Oleumi lahjendamisel veega saadakse vajaliku kontsentratsiooniga väävelhape. Võrreldes väävelhappe transpordiga on oleumi transpordiks minevad kulutused väiksemad. Kontaktmeetodil saadud väävelhape on väga puhas, mistõttu seda saab kasutada keemialaboratuuriumides, arstimate valmistamisel jm.

Käesoleval seitseaastakul rajatavad uued väävelhappetehased töötavad peamiselt kontaktmeetodil. Kontaktmeetodi eelis, võrreldes teiste meetoditega (tornmeetod), seisneb veel selles, et saadakse oleumi. Tornmeetodil saadav väävelhape on ainult 60–75%-line. Selline väävelhape sobib superfosfaadi tootmiseks. Hoogsalt areneb seitseaastakul väävelhappe tootmise mehhaniseerimine ja kompleksne automatiseerimine. Välja on töötatud uued katalüsaatorid, mis suurendavad reaktsiooni intensiivsust.

Maardu väävelhappetehas Eesti NSV-s töötab tornmeetodil. Tornmeetodil oksüdeerib vääveldioksiidi lämmastikdioksiid (NO_2), mis ise redutseerub lämmastikoksiidiks (NO).

Väävelhappe saamist mitmesugustest lähteainetest kujutab joonisel 67 toodud skeem.



Joonis 67. Väävelhappe saamise viise.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada reaktsiooni võrrand vääveldioksiidi oksüdeerumise kohta vääveltrioksiidiks. Millised on selleks reaktsiooniks vajalikud tingimused?
2. Milliseid tooraineid kasutatakse väävelhappe tootmiseks?
3. Kuidas vältida õhu ja vee saastamist vääveldioksiidi ja väävelvesinikuga?
4. Kirjutada püriidi särdamisel kulgeva reaktsiooni võrrand.
5. Jutustada väävelhappe tootmise kontaktmeetodi eelistest.
6. Kirjutada tsinksulfiidi särdamisreaktsiooni võrrand ja arvutada, mitu kilogrammi tsinksulfiidi, milles on 10% lisandeid, kulub 60 m³ vääveldioksiidi saamiseks.
7. Kui palju õhku kulub 80 g väävli põletamiseks (õhus on kaaluliselt 23% hapnikku)?
8. Mitu kilogrammi püriiti, mis sisaldab 80% FeS₂, kulub 5,376 m³ vääveldioksiidi saamiseks (oletades, et SO₂ saagis on 100%)?
9. Kui palju püriiti, mis sisaldab 90% FeS₂, annab särdamisel 2 kg vääveldioksiidi, kui saagise % on 92?
10. Elektrijaamas põletati iga päev 20 tonni sütt, mis sisaldab 1,2% väävli. Kui palju 98%-list väävelhapet võib kuu jooksul toota põlemisel tekkiva vääveldioksiidi ära kasutamisel?

§ 12. Keemiliste reaktsioonide kiirus.

Tutvunud mitmete keemiliste reaktsioonidega ning nende kasutamisega keemiatööstuses, võime teha mõningaid üldistusi keemiliste reaktsioonide kulgemise kohta.

Katse 1. Võtame raudlusikasse veidi väävlit ning süütame selle. Jälgime väävli põlemist. Juhime nüüd väävli leeki hapniku-joa (gasomeetrist või hapniku kogumise seadmest) ning võrdleme väävli põlemist õhus ja hapnikus.

Milles seisneb väävli põlemine? Väävel reageerib hapnikuga seda energilisemalt, mida enam hapniku molekulile puutub väävliga kokku. Kõige intensiivsem on väävli põlemine puhtas hapnikus. Niisiis sõltub väävli põlemise (oksüdeerumisreaktsiooni) kiirus sellest hapnikukogusest, mis puutub kokku väävliga. Teiste sõnadega — väävli oksüdeerumisreaktsiooni kiirus sõltub hapniku kontsentratsioonist reaktsioonisegus.

Seepärast toimub püriidi särdamise reaktsioon seda kiiremini, mida suurem on hapniku kontsentratsioon püriidiga kokkupuutivas gaasis. Hapniku kontsentratsiooni suurendamiseks rikastatakse temaga särdamisahju juhivat õhku.

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist.

Katse 2. Asetame ühte katseklaasi mõned tsingitükikesed, teise aga veidi pulbrilist tsinki ning lisame mõlemale äädikhape lahust või lahjendatud soolhapet. Võrdleme reaktsioonide kiirust.

Samal tsingikogusel on peenestatult palju suurem pind, mistõttu reaktsioon temaga on intensiivsem. Ka näiteks väävli ja tsingi, väävli ja raua ning paljude teiste ainete reageerimiseks kasutatakse neid ikka pulbrilisena. Peenestamiseks kasutatakse laboratoorsetes tingimustes uhtrit, tööstustes mitut liiki veskeid. Püriidi särdamisel «keevas kihis» ei suurenda protsessi intensiivsust mitte üksnes suur hapniku kontsentratsioon, vaid ka püriidi peenestusaste.

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete peenestusastmest.

Katse 3. Võtame katseklaasi paar milliliitrit lahjendatud väävelhapet ning lisame veidi vask(II)oksiidi. Jälgime, kas on näha keemilisele reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid. Soojendame nüüd nõrgalt katseklaasi sisu. Mis toimub?

Selgub, et reaktsiooni kiirus soojendamisel suureneb. See on ka arusaadav, sest temperatuuri tõusuga suureneb molekulide liikumise kiirus.

Vääveldioksiidi oksüdeerumisreaktsiooni kiirus näiteks kasvab temperatuuri tõusuga ning seejuures suureneb ka tekkinud vääveltrioksiidi lagunemisreaktsiooni kiirus. Siin on vaja leida selline temperatuur, kus reaktsioon ei ole küll kõige kiirem, kuid vääveldioksiidi tekib kõige rohkem ja vääveltrioksiidi lagunemine on

kõige väiksem (400°C juures). Sellisel nn. optimaalsel temperatuuril saavutatakse reaktsiooni kiirenemine juba katalüsaatori abil.

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub temperatuurist.

Katse 4. Võtame suhkrutüki tiiglitangide vahele ja püüame teda süüdata. See ei õnnestu. Puistame nüüd suhkrutükile veidi sigaretituhka ja proovime teda uuesti süüdata. Suhkur süttib ja põleb.

Katalüsaatorina toimivad antud juhul tubakatuhas sisalduvad liitumiühendid. Katse näitab ka seda, et katalüsaatori kogus võib olla minimaalne, toime aga küllalt suur. Hästi on tuntud ka kaaliumkloraadi (KClO_3) lagunemisreaktsioon mangaandioksiidist katalüsaatori toimel. Mangaandioksiid on katalüsaatoriks ka vesinikperoksiidi lagunemisreaktsioonil.

Vääveldioksiidi oksüdeerumist katalüüsivad mitmed ained, milledest väävelhappetööstuses kasutatakse peamiselt divanaadiumpentoksiidi.

Keemilise reaktsiooni kiirust on võimalik suurendada katalüsaatorite kasutamisega.

Katalüsaatorite iseloomustamiseks olgu öeldud järgmist:

- 1) tuntakse katalüsaatoreid, mis kiirendavad reaktsiooni käiku;
- 2) tuntakse ka reaktsiooni käiku aeglustavaid katalüsaatoreid;
- 3) reaktsiooni käiku kiirendavad juba väga väikesed katalüsaatorikogused;

- 4) katalüsaatorite mõju on spetsiifiline, s. t. antud katalüsaator muudab ainult ühe või mõne teatud reaktsiooni kiirust;

- 5) katalüsaator mõjutab ainult niisuguste reaktsioonide kiirust, mis võivad toimuda iseenesest, kuigi väiksema kiirusega;

- 6) kuigi katalüsaator võtab reaktsioonist vahetult osa, ei määrita teda reaktsiooni võrrandisse, sest reaktsiooni lõpuks omandab ta esialgse koostise.

Tööstuses toimub katalüsaatorite kaasabil suur hulk keemilisi protsesse, mis on seotud mitmesuguste ainete tootmisega. Peale väävelhappe tootmise võib näiteks tuua lämmastikhappe, ammoniaagi ja paljude teiste ainete saamise.

Katalüsaatorite rakendamine võimaldab teostada tööstuslikes tingimustes neid keemilisi protsesse, mis muidu oleksid praktiliselt teostamatud.

Õppides tundma keemilisi reaktsioone, näeme, et nende kulgemiseks on vaja vastavaid tingimusi (temperatuur, rõhk, katalüsaator, reageerivate ainete kontsentratsioon, peenestusaste jt.). Viimasel ajal luuakse ikka uusi tingimusi keemiliste reaktsioonide kulgemiseks. Kasutatakse radioaktiivset kiirgust, elektrivoolu, ultraheli, valgust, vaakuumi jt. Kui nõutavad tingimused vastavaks reaktsiooniks on loodud, võib olla kindel, et reaktsioon toimub. See on näiteks seostele ja sõltuvustele, mis valitsevad ainete ning nendega toimuvate nähtuste maailmas.

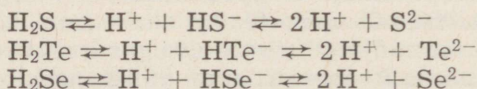
§ 13. Hapniku alarühma keemiliste elementide üldiseloostus.

Perioodilisuse süsteemi VI rühm koosneb kahest alarühmast. Peaarühma moodustavad hapnik, väävel, seleen, telluur ja poloonium. Seda rühma nimetatakse hapnikurühmaks. Kõrvalalarihma kuuluvad elemendid kroom, molübdeen, volfram ja uraan. Seda rühma nimetatakse kroomi alarühmaks.

Tutvudes hapniku ja väävli omadustega, võis tähele panna nende sarnasust. Mõlemad elemendid moodustavad allotroopseid teisendeid. Allotroopsed teised on ka seleenil ja telluuril.

Koostiselt sarnased on hapnikurühma vesinikuühendid (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te). Väävel-, seleen- ja telluurvesinik on värvuseta, mürgised, ebameeldiva lõhnaga gaasid. Nende vesilahused on nõrgad happed, mis tekitavad lahustuvate sooladega reageerimisel sulfiide, seleniide ja telluriide.

Hapnikurühma elementide aatomid sisaldavad kuus valents-elektroni. See tingib nende elementide mittemetallilisi omadusi. Võttes juurde kaks elektroni ($\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$, $\text{Se} + 2\text{e} = \text{Se}^{2-}$ jne.) muutuvad nende elementide aatomid negatiivselt kahevalentseteks ioonideks. Sellistena esinevadki hapnikurühma elemendid ühendites vesiniku ja metallidega. Vesilahustes dissotsieeruvad hapnikurühma elementide vesinikuühendid järgmiselt:

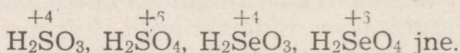


Seepärast ongi nende vesilahustel happelised omadused.

Sarnased on ka hapnikurühma elementide hapnikuühendid (SO_2 , SeO_2 , TeO_2).

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

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



Hapnikurühma elementidel on ka olulisi erinevusi. Hapnik on värvuseta gaas, väävel aga kollane tahke aine. Ka seleen ja telluur on mittemetallid, kuigi neil on võrreldes hapniku ja väävliga metallilised omadused tugevamad. Seleen on tahke, kristalne,

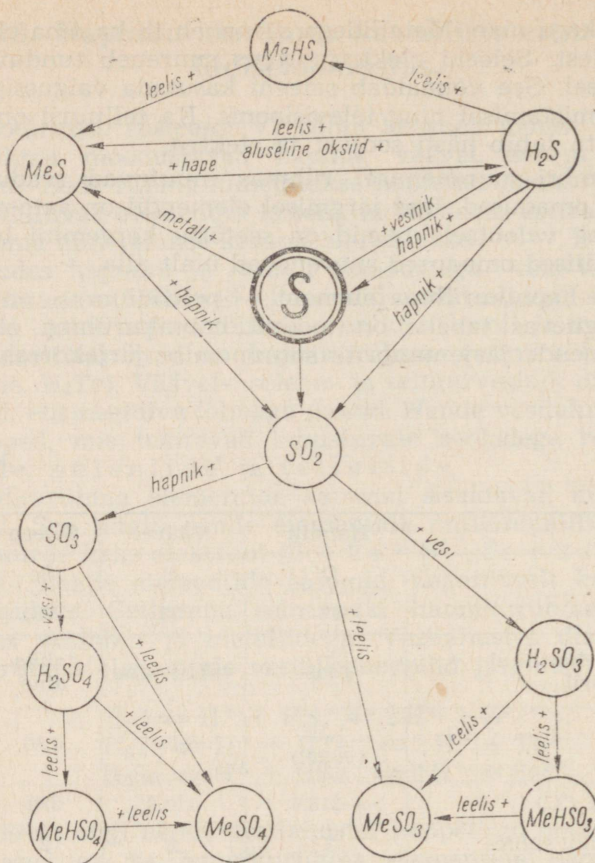
metalse läikega aine. Metallidega sarnaneb ta ka oma elektrijuh-tivuse poolest. Seeleni elektrijuhtivus suureneb tunduvalt tema valgustamisel. See võimaldab seeleni kasutada valgussignaala-pa-ratide valmistamisel ning televisioonis. Ka telluuril on metalne läige ning ta juhib hästi soojust ja elektrit.

Järjenumbri suurenemisel rühmas muutuvad seaduspäraselt elementide omadused. Igale järgmisel elemendil on aatomi raadius suurem ning valentselektronid on seetõttu kergemini loovutata-vad. Metallilised omadused suurenevad ülalt alla.

Viimane hapnikurühma element — poloonium — on radioak-tiivne. Järgnevas tabelis on toodud hapnikurühma elementide omadused nende järjenumbrite suurenemise järjekorras.

Tabel 11.

	Hapnik	Väävel	Seleen	Telluur
Sümbol	O	S	Se	Te
Aatomkaal	16	32	79	128
Agregaatoolek harilikul temperatuuril	gaas	tahke aine	tahke aine	tahke aine
Erikaal	1,12 (vedel)	2,07	4,80	6,24
Sulamispunkt (°C)	—218,6	112,8	220	452
Valents vesiniku suhtes	2	2	2	2
Vesinikuühendite valemid	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Reageerimine vesinikuga ja vesinikuühendi püsivus	reageerib plahvatusesga, soojendami-sel laguneb temperatuuril üle 1000° C	reageerib ja laguneb temperatuu-ril 310° C	laguneb kerge-mini kui H ₂ S	laguneb kerge-mini kui H ₂ Se
Vesinikuühendite omadu-sed	neutraalne	dissotsieeruvad vesilahustes kui happed		
Valents hapniku suhtes	—	+4 ja +6	+4 ja +6	+4 ja +6
Tähtsamad oksiidid	—	SO ₂ SO ₃	SeO ₂ SeO ₃	TeO ₂ TeO ₃
Happed	—	H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	H ₂ SeO ₃ H ₂ SeO ₄	H ₂ TeO ₃ H ₂ TeO ₄



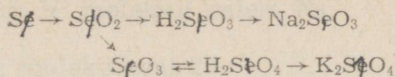
Joonis 68. Väävli ja tema ühendite seose skeem.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millest sõltub keemilise reaktsiooni kiirus?
2. Tuua näiteid keemiatööstuses kasutatavatest vahenditest ja seadmetest, mille ülesandeks on suurendada reaktsiooni kiirust.
3. Mida tuleb teada katalüsaatorite kasutamisel?
4. Koostada joonisel 68 toodud skeemi põhjal keemilised võrrandid järgmiste ainete saamise kohta: naatriumsulfiid, kaltsiumsulfiid, kaltsiumvesiniksulfiid, kaltsiumsulfit, kaltsiumvesiniksulfit, kaltsiumsulfaat ja kaltsiumvesiniksulfaat.
5. Võrrelda hapniku- ja halogeenide rühma elementide omadusi.
6. Joonistada seleeni ja telluuri aatomite elektronilised skeemid ning kirjutada keemilised võrrandid nende aatomite muutumise kohta negatiivse ja positiivse laenguga ioonideks.
7. Milline on väävli valents a) tsinksulfiidis, b) tsinksulfitis, c) tsinksulfaadis, d) tsinkvesiniksulfaadis?

8. Kirjutada reaktsiooni võrrandid väävelhappe saamise kohta, lähtudes a) väävlisist, b) püriidist, c) väävelvesinikust.

9. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



10. Mitu tonni püriiti tuleb põletada, et saada 19,6 tonni veevaba väävelhapet?

11. Kui suure ruumala võtab enda alla 5 mooli vääveltrioksiidi auru?

12. Kui palju kaalub normaalingimustel 12 m³ väävelvesinikku?

13. Teha baariumiooni kvalitatiivne määramine kristallhüdraadis (BaCl₂ · 2 H₂O) ning arvutada, mitu protsenti kristallvett sisaldub 30 grammis antud kristallhüdraadis.

14. Teha sulfaatiooni kvalitatiivne määramine vasksulfaat-5-vees, eraldades selleks esmalt vaskioonid.

IV peatükk.

LÄMMASTIK JA FOSFOR.

§ 1. Lämmastiku ja fosfori asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus.

Lämmastik, mida leidub vabas olekus tohutul hulgal õhuavarustes, paikneb ühes rühmas fosforiga. Lämmastik on gaasiline aine, fosfor aga tahke. Esimesel pilgul ei näi neil olevat mingeid sarnasusi. Et aru saada, miks lämmastik ja fosfor paiknevad samas rühmas, tutvume nende aatomite ehitusega. Selleks täidame vihi-kusse tabeli, kuhu märgime lämmastiku ja fosfori kohta järgmised andmed: 1) keemiline märk, 2) perioodi number, 3) rühma number, 4) millises alarühmas paikneb, 5) aatomkaal, 6) järjenumber, 7) tuumalaeng, 8) elektronide üldarv, 9) prootonite arv, 10) neutronite arv, 11) elektronikihtide arv, 12) valentselektronide arv, 13) elektronide arv elektronikihtidel, 14) kuuluvus metallide või mittemetallide hulka, 15) suurim positiivne väärtus, 16) negatiivne väärtus.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada lämmastiku ja fosfori paiknemisest perioodilisuse süsteemis.
2. Koostada lämmastiku ja fosfori aatomite elektronilised skeemid.
3. Joonistada lämmastiku ja fosfori negatiivselt kolmevalentsete ja positiivselt viievalentsete ionide elektronskeemid ning kirjutada reaktsiooni võrrandid nende ionide tekke kohta aatomitest.
4. Võrrelda lämmastikku ja fosforit mittemetalliliste ja metalliliste omaduste tugevusest.
5. Võrrelda perioodilisuse süsteemi alusel lämmastikku ja fosforit keemiliselt aktiivsusest: a) omavahel ning b) IV ja VI rühma elementidega.
6. Koostada lämmastikuga oksiidide valemid, milles lämmastiku väärtus oleks +1, +2, +3, +4 ja +5, ning fosfori oksiidide valemid, milles fosfori väärtus on +3 ja +5.
7. Koostada lämmastiku ja fosfori vesinikuühendite valemid.

§ 2. Lämmastik — *Nitrogenium*.

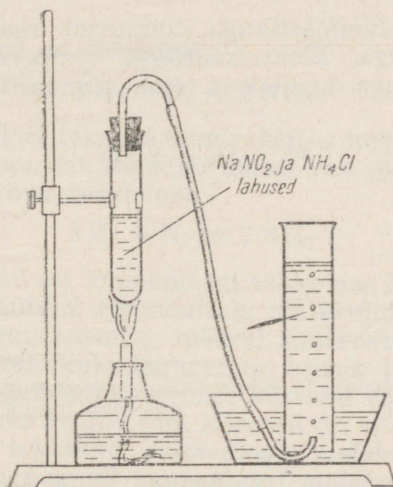
Keemiline märk N; molekuli valem N_2 .

Aatomkaal 14; molekulkaal 28.

1. Lämmastiku füüsikalised omadused.

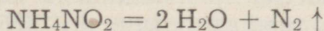
Lämmastiku füüsikaliste omadustega tutvumiseks kogume lämmastikku.

Katse. Valame katseklaasi kokku naatriumnitriti ($NaNO_2$) ja ammooniumkloriidi kuumad lahused. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Tekkiva lämmastiku kogume läbi vee silindrisse (joonis 69).*



Joonis 69. Lämmastiku saamine ja kogumine.

Reaktsioonil moodustuv ammooniumnitrit laguneb:



Mida võib öelda lämmastiku värvuse ja lahustuvuse kohta? Mida teate lämmastiku lõhna kohta?

Lämmastikku leidub looduses nii vabalt (ruumalaliselt 78% õhust) kui ka ühendite koostises ($NaNO_3$ jt.). Valkude koostisosana kuulub lämmastik kõigi elusorganismide koostisse.

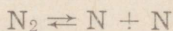
* Lämmastiku saamiseks võib segada ühe osa kaaliumnitraati kahekümne kaaluosa pulbrilise rauaga ja soojendada nõrgalt.

Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. 1 liiter lämmastikku kaalub normaaltingimustel 1,25 g (1 liiter õhku kaalub 1,29 g). Tugeval jahutamisel kõrge rõhu all muutub lämmastik värvuseta vedelikuks, mis keeb temperatuuril $-195,8^{\circ}\text{C}$.

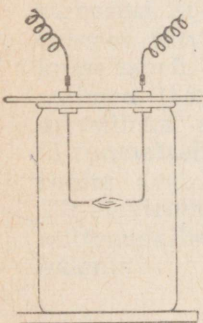
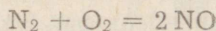
2. Lämmastiku keemilised omadused.

Lämmastik on normaaltingimustel keemiliselt passiivne. Ta ei põle ega toeta põlemist ning hingamist. Puhtasse lämmastikku viidud loomad lämbuvad. Sellest on tingitud ka lämmastiku eestikeelne nimetus.

Lämmastiku passiivsus on tingitud tugevast aatomitevahelisest sidemest tema molekulis (N_2). Lämmastiku molekul laguneb aatomiteks vaid kõrge temperatuuril:



Järelikult on lämmastikuga toimuvad reaktsioonid seotud suure energiakuluga. Elektrihaarleegi temperatuuril reageerib lämmastik hapnikuga, kusjuures tekib lämmastikoksiid NO (joonis 70):

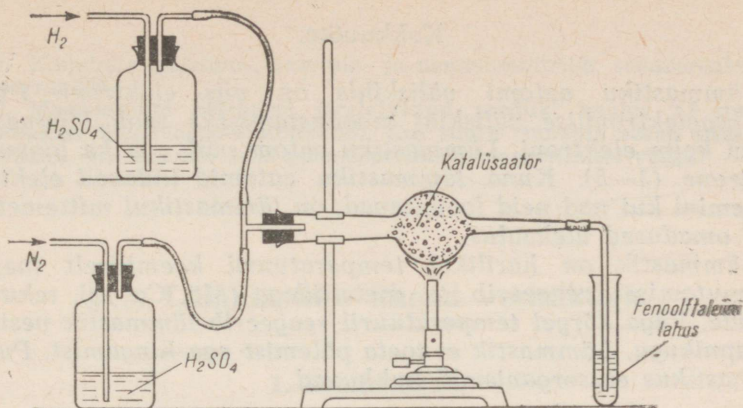


Joonis 70. Lämmastiku reageerimine hapnikuga elektri-sädeme toimetel.

Õhulämmastik ja -hapnik reageerivad omavahel välgu toimetel. Kõrge temperatuuril reageerib lämmastik ka vesinikuga.

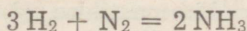
Katse. Koostame seadme, nagu on kujutatud joonisel 71. Juhime nüüd läbi toru, milles on katalüsaator (asbestiga segatud redutseeritud rauapuru), vesiniku ja lämmastiku voolu. Fenoolftaleiini lahuse värvus ei muutu. Kuumutame katalüsaatorit. Jälgime eralduva gaasi lõhna ning fenoolftaleiini lahuse värvust.

Märkus. Väga tugeval kuumutamisel laguneb tekkiv ammoniaak ning fenoolftaleiini lahuse värvus ei muutu. Katseks tuleb kasutada fenoolftaleiini lahust piirituses, mis on lahjendatud veega.

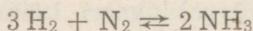


Joonis 71. Seadis ammoniaagi sünteesiks vesinikust ja hapnikust.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



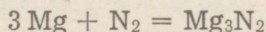
Sellel protsessil ei teki märkimisväärses koguses ammoniaaki, sest tekkinud ammoniaak laguneb uuesti vesinikuks ja lämmastikuks. Toimub pöörduv reaktsioon:



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 muutuvad ammoniaagi tekkimise ja lagunemise kiirused võrdseks. Öeldakse, et otsese ja pöörduva reaktsiooni kiirused on võrdsed. See tähendab, et ajaühikus tekkinud ammoniaagi molekulide arv võrdub samas ajaühikus lagunenud ammoniaagi molekulide arvuga. Siin on tegemist keemilise tasakaaluga.

Nagu juba varem märgitud, ei tule katalüsaatorit liialt kuumutada, sest temperatuuri tõusuga suureneb ammoniaagi lagunemise kiirus ning teda saadakse vähem. Katalüsaator suurendab nii otsese kui ka pöörduva reaktsiooni kiirust. Selleks et suureneks otsese reaktsiooni kiirus, s. t. suureneks ammoniaagi saagis, kasutatakse tööstustes kõrget rõhku.

Metallidega moodustab lämmastik nitriide. Näiteks tekib magneesiumi põlemisel hallikas magneesiumnitriid (Mg_3N_2) kõrvuti valge magneesiumoksiidiga (MgO):



Nitriide tekitab lämmastik ka paljude teiste metallidega.

Lämmastiku aatomi väliskihis on viis elektroni. Püsiva kaheksaelektronilise väliskihi moodustamiseks seob lämmastiku aatom kolm elektroni. Lämmastiku aatom võib aga ka loovutada elektrone (1—5). Kuna lämmastiku aatomid liidavad elektrone kergemini kui nad neid loovutavad, on lämmastikul mittemetallilised omadused ülekaalus.

Lämmastik on harilikul temperatuuril keemiliselt inertne. Kuumutamisel reageerib ta metallidega (Mg, Ca jt.), tekitades nitriide. Väga kõrgel temperatuuril reageerib lämmastik vesiniku ja hapnikuga. Lämmastik ei toeta põlemist ega hingamist. Puhtas lämmastikus elusorganismid hukuvad.

3. Lämmastiku tähtsus ja kasutamine.

Lämmastikul on tähtis koht looduses, ta kuulub valkude koostisse. Valke sisaldavad aga kõik elusorganismid. Vaba lämmastikku, näiteks atmosfääri lämmastikku, ei suuda organismid assimileerida. Neile on lämmastik kättesaadav ühenditena. Kuna looduses tekkivate lämmastikuühendite hulk ei rahulda elusorganismide vajadusi, sünteesitakse neid ühendeid. Sünteesiks kasutatakse veeldatud õhust eraldatavat lämmastikku. Viimasel ajal kasutatakse selleks ka kõrgahjugaasi. Lämmastikust sünteesitakse ammoniaaki, sellest lämmastikhapet ja tema soolaid, millest suurem osa läheb kasutusele mineraalväetistena.

Tänu lämmastiku keemilisele inertsusele kasutatakse teda elektripirnide täitmiseks, bensiini ja teiste tuleohtlike ainete pumpamisel, metallitööstuses oksüdeerumist takistava aina jne.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks lämmastiku atmosfääri viidud loomad surevad?
2. Millega on seletatav lämmastiku inertsus normaaltingimustel ja aktiivsus kõrgel temperatuuril?
3. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi sünteesiks vesinikust ja lämmastikust? Mis on keemiline tasakaal?
4. Milleks kasutatakse lämmastikku?
5. Kuidas määrata, millistes antud purkides on lämmastik, hapnik, süsinikdioksiid ja vesinik?
6. Kuumutada katseklaasis 0,25 g kaaliumnitraati koos pulbrilise rauaga (varem märgitud vahekorras) ning arvutada eralduva lämmastiku ruumala: $6 \text{ KNO}_3 + 10 \text{ Fe} = 3 \text{ K}_2\text{O} + 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ N}_2$.
7. Arvutada lämmastiku tihedus a) vesiniku, b) õhu suhtes.
8. Mitu grammi kaalub normaaltingimustel 36 liitrit lämmastikku?
9. Kui suure ruumala võtab enda alla a) 14 g lämmastikku, b) 4 mooli lämmastikku?
10. Mitu grammi ammoniumnitritit tuleb lagundada, selleks et saada 1120 milliliitrit lämmastikku?

11. Kirjutada kaltsium-, baarium- ja naatriumnitriidi saamisreaktsioonide võrrandid.

12. Magneesiumi põlemisel järelejäänud produkt kaalus 2,6 grammi ning sisaldas 30% magneesiumnitriidi. Kui suure ruumala võtab enda alla ammoniaak, mis eraldub selle põlemisprodukti reageerimisel veega?

§ 3. Lämmastiku ühend vesinikuga.

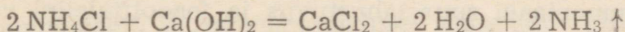
1. Ammoniaak.

Tähtsaimaks lämmastiku ühendiks vesinikuga on ammoniaak. Laboratoorselt saadakse teda järgnevalt.

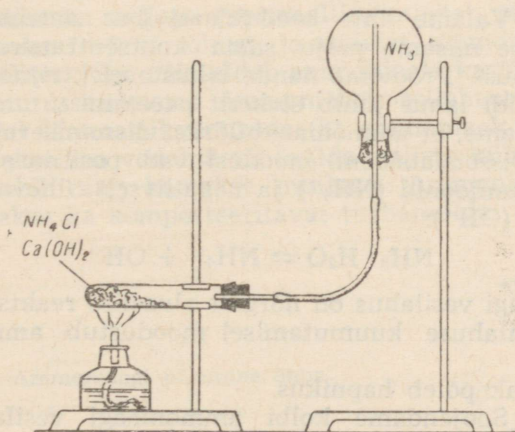
Katse 1. Võtame katseklaasi võrdsed kogused ammooniumkloriidi (NH_4Cl) ning kustutatud lupja ja segame. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning soojendame segu. Eralduva ammoniaagi kogume kuiva kolbi (joonis 72).

Märkus. Kolvi asemel võib kasutada ka katseklaasi.

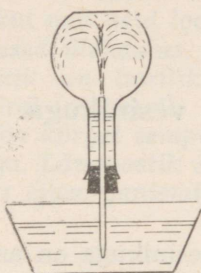
Reaktsiooni võrrand on järgmine:



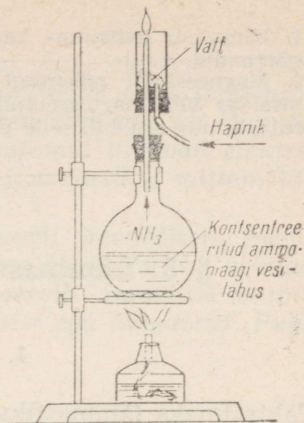
Miks tuleb ammoniaaki koguda suudmega allapoole suunatud anumasse? Ammoniaagi reageerimist veega iseloomustab järgmine katse.



Joonis 72. Ammoniaagi saamine ammooniumkloriidi reageerimisel kustutatud lubjaga.



Joonis 73. Ammoniaagi lahustumine vees.

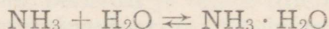


Joonis 74. Ammoniaagi põlemine hapnikus.

Katse 2. Suleme ammoniaagiga täidetud kolvi korgiga, millest on läbi pandud peenestõmmatud otsaga toru. Viime toru vette, millele on lisatud fenoolftaleiini lahust (joonis 73).

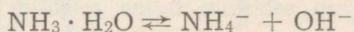
Miks vesi tungib kolbi? Millega seletada fenoolftaleiini värvumist? Ammoniaagi suur lahustuvus ja fenoolftaleiini värvumine ammoniaagi vesilahuses viitavad hüdroksiidioonide olemasolule ammoniaagi vesilahuses.

Ammoniaagi reageerimisel veega tekib ammoniaakhüdraat ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Katse 3. Valame ühte keeduklaasi 2 n naatriumhüdroksiidi lahust ja teise niisama palju sama kontsentratsiooniga ammoniaagi vesilahust. Proovime nende lahuste elektrijuhtivust. Naatriumhüdroksiidi lahus juhib elektrit paremini.

Siit järeldame, et ammoniaakhüdraat dissotsieerub väga vähesel määral. Dissotsiatsioonil moodustuvad positiivselt ühevalentsed ammoniumioonid (NH_4^+) ja negatiivselt ühevalentsed hüdroksiidioonid (OH^-):

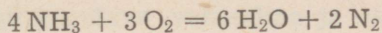


Ammoniaagi vesilahus on nõrgalt aluselise reaktsiooniga. Ammoniaagi vesilahuse kuumutamisel moodustub ammoniaak, mis lendub.

Ammoniaak põleb hapnikus.

Katse 4. Soojendame kolbi ammoniaagi vesilahusega (joonis 74). Kui on tunda tugevat ammoniaagi lõhna, juhime klaasilindrisse hapniku ja süütame ammoniaagi. Hoiame leegi kohal külma klaasi. Mis toimub?

Ammoniaak põleb kahvaturohelise leegiga:



Nagu reaktsiooni võrrandist nähtub, ühinevad hapnikuga vaid ammoniaagi vesiniku aatomid. Lämmastik aga vabaneb. Ammoniaagi põletamiseks õhus tuleb teda kuumutada (joonis 75). Sel juhul täheldatakse kahte leeki — põleti leeki ja ammoniaagi leeki.

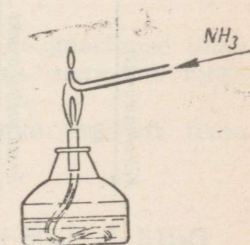
Kokkuvõte.

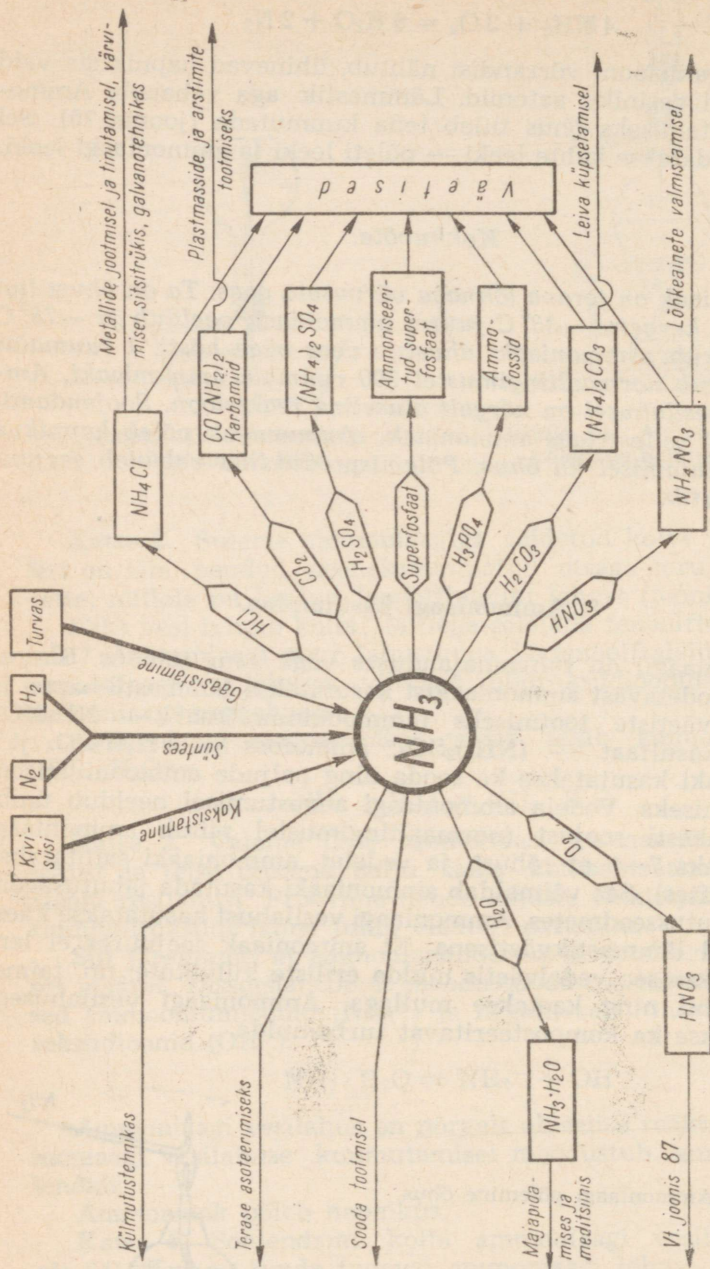
Ammoniaak on terava lõhnaga värvuseta gaas. Ta on õhust ligi kaks korda kergem. —33° C juures ammoniaak veeldub ja —78° C juures tahkub. Ammoniaak lahustub vees väga hästi. 1 ruumalas vees lahustub normaaltingimustel 700 ruumala ammoniaaki. Ammoniaagi vesilahusel on nõrgalt aluseline reaktsioon. Soojendamisel eraldub sellest taas ammoniaak. Ammoniaak põleb hapnikus ning kuumutamisel ka õhus. Põlemisproduktina vabaneb seejuures lämmastik.

2. Ammoniaagi kasutamine.

Ammoniaagil on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Suuremat osa toodetavast ammoniaagist kasutatakse lämmastikhappe ja lämmastikväetiste tootmiseks (ammooniumnitraat — NH_4NO_3 , ammooniumsulfaat — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ammofoss — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ jt.). Ammoniaaki kasutatakse ka sooda ning paljude ammooniumisoolade tootmiseks. Vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub ümberrusest rohkesti soojust (normaaltingimustel piisab ammoniaagi veeldamiseks 7—8 at rõhust ja vedelat ammoniaaki säilitatakse teraspudelites). See võimaldab ammoniaaki kasutada jahutusagendina külmutusseadmetes. Ammoniaagi vesilahust kasutatakse käesoleval ajal lämmastikväetisena. Et ammoniaak seejuures ei lenuks, viiakse see vedelväetis mulda eriliste külvikute, nn. taime-toitjate abil ning kaetakse mullaga. Ammoniaagi vesilahusega immutatakse ka komposteeritavat turbamulda.

Joonis 75. Ammoniaagi põlemine õhus.





Joonis 76. Ammoniaagi tähtsamad saamisviisid ja kasutusala.

Meditisiinis kasutatakse 10%-list ammoniaagi vesilahust nuuski-
piirituse nimetuse all ergutava vahendina ja väikeste verejook-
sude sulgemiseks. Ammoniaagi kasutamisest annab ülevaate skeem
joonisel 76.

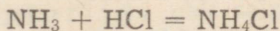
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Arvutada, kui palju kaalub 1 liiter ammoniaaki.
2. Võrrelda ammoniaagi ja lämmastiku füüsikalisi omadusi.
3. Mis on elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste? Kuidas dissotsieerub ammo-
niaakhüdraat?
4. Kuidas saab kindlaks teha veeauru teket ammoniaagi põlemispro-
duktides? Milline aine eraldub veel ammoniaagi põlemisel?
5. Milleks kasutatakse ammoniaaki?
6. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus ammooniumsulfaadis.
7. Ammoniaagi saamiseks segati 8 grammi ammooniumkloriidi ja nii-
sama palju kustutatud lupja. Mitu liitrit ammoniaaki eraldus?
8. Saada ammoniaagi vesilahusest lähtudes ammoniaaki ja demonst-
reerida ammoniaagi head lahustuvust vees. Teha kindlaks, et ammoniaagi
reageerimisel veega tekib ammooniumhüdrokksiid, mis on nõrk elektrolüüt.
9. Arvutada, kui suure ruumala võtab enda alla ammoniaak, mis
eraldub 60 g 25%-lise ammoniaagi vesilahuse kuumutamisel.
10. Kuidas saadakse ammoniaaki laboratoorselt?
11. Kui palju ammoniaaki võib saada 7,5 g tehnilise kustutatud lubja
reageerimisel ammooniumkloriidiga, kui kustutatud lubi sisaldab 98,2 prot-
senti kaltsiumhüdrokksiidi?
12. Milline järgmistest lämmastikuühenditest on lämmastikurikkaim:
 NH_4OH , NaNO_3 , NH_4NO_3 ?

3. Ammooniumisoolad.

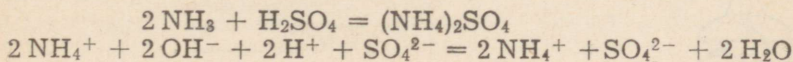
Katse 1. Võtame ühte silindrisse paar tilka ammoniaagi kont-
sentreeritud lahust ja teise paar tilka kontsentreeritud soolhapet.
Katame silindrid plaatidega ning asetame nad suudmetega teine-
teise vastu. Eemaldame nüüd plaadid ja pöörame silindreid, et
neis sisalduvad gaasid seguneksid.

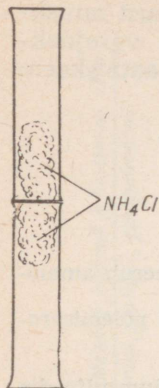
Mõlemad silindrid täituvad valge suitsuga — väikeste ammoo-
niumkloriidi osakestega (joonis 77):



Gaasilise ammoniaagi ning happe aurude reageerimise tõttu
kattuvad näiteks keemialaboratoriumides klaasemed ammoo-
niumisoolade hallikasvalge kihiga.

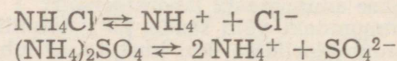
Ammooniumisoolad võivad tekkida ka ammoniaagi või tema
vesilahuse reageerimisel hapetega:





Joonis 77. Ammooniumkloriidi tekkimine ammoniaagi ja kloorvesiniku reageerimisel.

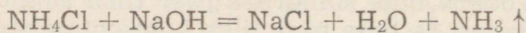
Samal viisil saadakse ka teiste hapete ammooniumisoolasid. Ammooniumisoolad on valged, vees hästi lahustuvad tahked ained. Vesilahustes dissotsieeruvad nad positiivselt ühevalentseks ammooniumioonideks (NH_4^+) ning happejääkioonideks. Näiteks:



Tutvume ammooniumisoolade tähtsamate keemiliste omadustega ammooniumkloriidi näite abil.

Katse 2. Lisame katseklaasi, milles on paar milliliitrit ammooniumkloriidi lahust, veidi naatriumhüdrosiidi lahust. Asetame katseklaasi suudme kohale märja punase lakmuspaberi ja soojendame katseklaasi. Jälgime lakmuse värvuse muutumist ning eralduva gaasi lõhna.

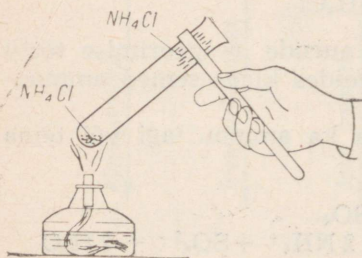
Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Miks tuleb katsel kasutada märga lakmuspaberit?

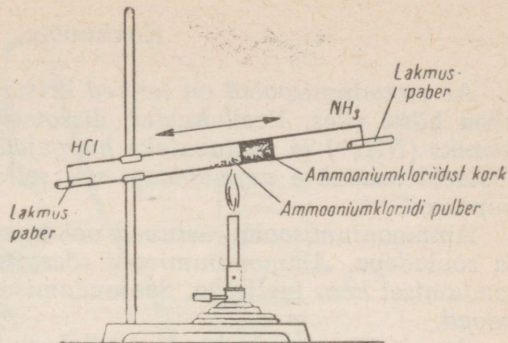
Kuna ammooniumisoolade soojendamisel leelistega eraldub ammoniaak, siis kasutatakse seda omadust ammooniumiooni avastamisel.

Kuumutamisel ammooniumisoolad lagunevad.



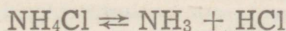
Joonis 78. Ammooniumkloriidi lagunemine.

Joonis 79. Ammooniumkloriidi lagunemine.



Katse 3. Soojendame katseklaasis ammooniumkloriidi. Eraldub valge suits ning katseklaasi ülaosa seintele koguneb ammooniumkloriidi kiht (joonis 78).

Soojendamisel laguneb ammooniumkloriid ammoniaagiks ja kloorvesinikuks. Jahtumisel ühinevad viimased taas ammooniumkloriidiks:



Hästi saab ammoniaagi ja kloorvesiniku eraldumist ammooniumkloriidi lagunemisel näidata ka katse abil, mis on kujutatud joonisel 79. Kuna ammoniaak difundeerub kiiremini läbi ammooniumkloriidist korgi, tekib toru ülemises osas ammoniaagi ja alumises osas kloorvesiniku ülehulk.

Nii lagunevad soojendamisel ka teised ammooniumisoolad. Juhul kui soola moodustav hape ei ole lenduv, eraldub soojendamisel vaid ammoniaak. Seda ammooniumisoolade omadust kasutatakse nende puhastamisel ning eraldamisel teistest sooladest.

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

Ammooniumnitraat ehk ammooniumsalpeeter (NH_4NO_3) kuulub paljude mineraalväetiste koostisse. Teda kasutatakse ka mõningate lõhkeainete valmistamisel.

Ammooniumkloriidi ehk salmiaaki (NH_4Cl) kasutatakse värvimistööstuses, sitsitrükkimisel, 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.

Ammooniumisoolad on tahked kristalsed ained, mis lahustuvad väga hästi vees. Vesilahustes dissotsieeruvad nad ammooniumiooniks (NH_4^+) ja vastavateks happejääkioonideks. Ammooniumisoolasid saadakse ammoniaagi või selle vesilahuse reageerimisel hapetega.

Ammooniumisoolad astuvad vahetusreaktsiooni hapete, leeliste ja sooladega. Ammooniumiooni tõestatakse uuritava lahuse soojendamisel koos leelise. Soojendamisel ammooniumisoolad lagunevad.

Ammooniumisoolasid kasutatakse peamiselt mineraalväetisena.

Küsimusi ja ülesandeid.

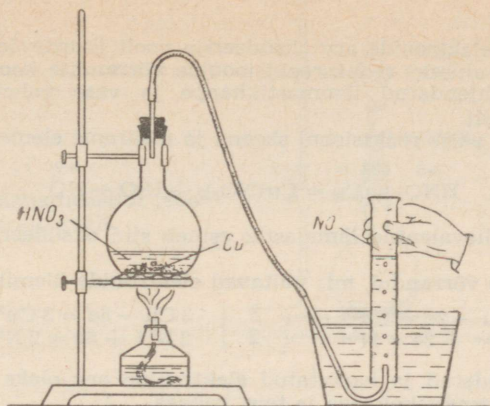
1. Tuua näiteid ammooniumkloriidi saamise kohta.
2. Kirjutada reaktsiooni võrrandid ammoniaagi reageerimise kohta sool-, lämmastik- ja väävelhappega.
3. Kirjutada ioonilised võrrandid ammooniumsulfaadi, ammooniumnitraadi ja ammooniumfosfaadi saamise reaktsioonide kohta, kus vastavaid happeid valati ammoniaagi vesilahusesse.
4. Nimetada tähtsamaid ammooniumisoolasid. Kus neid kasutatakse?
5. Mitu liitrit kloorvesinikku tekkis, kui 9 g ammooniumkloriidi reageeris 20 grammi 40%-lise väävelhappe lahusega?
6. Teha ammooniumkloriidi ja ammooniumsulfaadi kvalitatiivne määramine.
7. Tõestada, et ammooniumkloriid laguneb soojendamisel ammooniaagiks ja kloorvesinikuks.
8. Mitu protsenti lämmastikku sisaldub ammooniumnitraadis? Mitu kilogrammi seda väetist tuleb külvata 10 ha põllule, kui 1 ha lämmastikuvajadus on 20 kg?
9. Mitu kilogrammi ammooniumvesinikkarbonaati saadi, kui süsihappega reageeris 17 kg ammoniaaki ja saagise protsent oli 98?
10. Mitu grammi ammooniumkloriidi saadi, kui reaktsiooniks võeti 35 g ammoniaaki ja 73 g kloorvesinikku?
11. Mitu liitrit vesinikku ja lämmastikku vajatakse 1000 liitri ammoniaagi sünteesiks, kui saagise protsent on 85?
12. Põllule tuli külvata lämmastikväetisi, arvestades 30 kg lämmastikku ha kohta. Kui palju kulub ühele ha-le a) 90%-list kaaliumnitraati, b) 90%-list ammooniumnitraati?
13. Koostada ammooniumisoola valem, mille koostises on a) S — 24,24%; H — 6,06%; N — 21,2%; O — 48,5%; b) N — 35%; H — 5%; O — 60%.
14. Milline kogus soola tekkis, kui väävelhappega neutraliseeriti 40 g 20%-list ammoniaagi lahust?

§ 4. Lämmastiku oksiidid.

Lämmastik moodustab hapnikuga mitmeid okside:

N_2O_5 — dilämmastikpentoksiid on tahke kristalne aine, mis annab veega reageerimisel lämmastikhappe (HNO_3);

NO_2 — lämmastikdioksiid on punakaspruun gaas;



Joonis 80. Lämmastikoksiidi saamine vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega.

N_2O_3 — dilämmastiktrioksiidi tuntakse ainult madalal temperatuuril sinise vedelikuna. Temale vastab lämmastikhape (HNO_2);

NO — lämmastikoksiid on värvuseta gaas;

N_2O — dilämmastikoksiid on värvuseta gaas.

Milline on lämmastiku valents toodud ühendites?

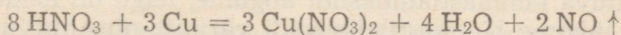
Lämmastiku oksiididest on tähtsamad lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid.

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

Laboratoorselt on lämmastikoksiidi võimalik saada lahjendatud lämmastikhappe toimet vasesse.

Katse 1. Asetame kolbi (joonis 80) vaselaaste ja valame neile lahjendatud lämmastikhapet. Suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning soojendame. Kui kolvis algab tugev gaasi eraldumine, kogume teda vee all. Silindrisse koguneb värvuseta gaas — see ongi lämmastikoksiid.

Toimunud reaktsiooni väljendame järgmise keemilise võrrandina:



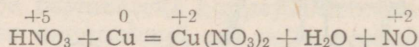
Nagu reaktsiooni võrrandist nähtub, redutseerub lämmastikhape lämmastikoksiidiks. Lämmastikhappes on lämmastik viievallentne, tekkivas lämmastikoksiidis aga kahevallentne. Vask aga oksüdeerub, muutudes positiivselt kahevallentseks vaskiooniks.

Kuna nimetatud reaktsioonil toimub elementide valentsi muutumine, on siin tegemist redutseerumis-oksüdeerumisreaktsiooniga ehk lühendatult redoksreaktsiooniga. Redoksreaktsioonidel võrdub redutseerija

poolt loovutatud elektronide arv oksüdeerija poolt juurdevõetud elektronide arvuga. See ongi aluseks redoksreaktsioonide võrrandite koostamisel.

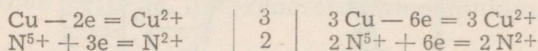
Koostame lahjendatud lämmastikhappe ja vase vahelise reaktsiooni võrrandi järgmiselt.

I. Kirjutame välja reaktsiooni skeemi ja määrame elementide valentsid:



Positiivselt viievalentne lämmastik esineb siin oksüdeerijana, vask aga redutseerijana.

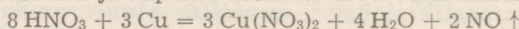
II. Koostame võrrandid, mis näitavad elektronide üleminekut:



Selleks, et liidetud ja loovutatud elektronide arv oleks võrdne, korrutame esimest võrrandit kolmega ja teist kahega.

III. Leiame koefitsiendid.

Elektronide arvu võrdsustamisest selgub, et kolme aatomi vase oksüdeerimiseks kulub kaks molekuli lämmastikhapet. Kolmest vase aatomist tekib aga ka kolm molekuli vasknitraati. Seega kulub vasknitraadi tekkeks omakorda kuus molekuli lämmastikhapet. Kokku kulub $2 + 6 = 8$ molekuli lämmastikhapet. Vee molekulide arvu leiame võrrandi vasakul ja paremal poolel olevate vesiniku ja hapniku aatomite arvu võrdlemisel.

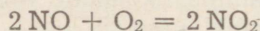


Millisel viisil võib veel saada lämmastikoksiidi?

Tutvume nüüd kogutud lämmastikoksiidiga.

Katse 2. Suleme silindri, millesse on kogutud NO, vee all ja võtame ta 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):



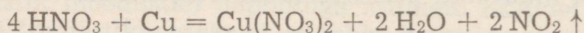
Lämmastikdioksiidi kasutatakse lämmastikhappe tootmisel.

Lämmastikdioksiid (NO_2). Laboratoorseteks katseteks saadakse lämmastikdioksiidi vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega.

Katse 1. Asetame kolbi mõned vaselaastud ning valame neile kontsentreeritud lämmastikhapet. Reaktsioon kulgeb soojendamiseta. Eralduva lämmastikdioksiidi kogume, nagu on näidatud joonisel 81. Jälgime lämmastikdioksiidi värvust ning tutvume kolbi asetatava vatitüki abil tema lõhnaga. (Ettevaatust! MürGINE!)

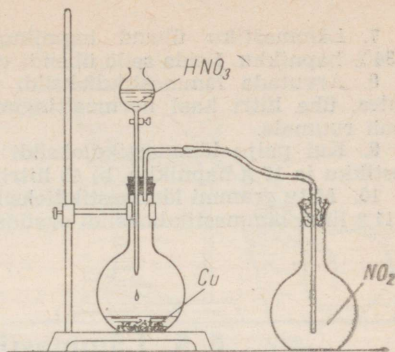
Mis võimaldab koguda lämmastikdioksiidi kolbi, mille suue on suunatud ülespoole?

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Vask oksüdeerub kontsentreeritud lämmastikhappes vask(II)-oksiidiks. Viimane moodustab lämmastikhappega vasknitraadi ja

Joonis 81. Lämmastikdioksiidi saamine laboratoorselt.



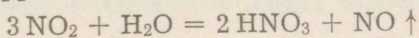
vee. Lämmastikhape redutseerub samal ajal aga lämmastikdioksiidiks. Nii nagu kontsentreeritud väävelhape, on ka kontsentreeritud lämmastikhape hea oksüdeerija ning oksüdeerib metalle.

Lämmastikdioksiidil on eriline terav lõhn. Ta on õhust raskem. Jahtumisel muutub lämmastikdioksiid kollakaks vedelikuks, mis tardub temperatuuril -10°C värvuseta kristalseks massiks.

Tutvume nüüd lämmastikdioksiidi keemiliste omadustega.

Katse 2. Valame kolbi, millesse kogusime lämmastikdioksiidi, vett ja loksutame. Kolvi sisu muutub värvusetuks. Paneme saadud lämmastikdioksiidi lahusesse lakmuspaberi — see värvub punaseks.

Järelikult lämmastikdioksiid, lahustudes vees, reageerib veega ja moodustab happe:



Toodud reaktsioon kulgeb tööstuses lämmastikhappe saamisel.

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

Katsed lämmastikdioksiidiga tuleb tema mürgisuse tõttu teha tõmbekapis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada kõigi lämmastiku oksiidide valemid ja määrata lämmastiku valents neis. Kuidas neid oksiide nimetatakse?
2. Nimetada lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi füüsikalisi omadusi.
3. Kuidas saadakse laboratooriumis lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Kuidas on võimalik lämmastikoksiidi eraldada lämmastikdioksiidist?
5. Millega seletate nähtust, et pärast äikest võib vihmavees vähesel määral esineda lämmastikhapet?
6. Milleks kasutatakse lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi?

7. Lämmastiku ühend hapnikuga sisaldab 46,66% lämmastikku ja 53,34% hapnikku. Leida selle ühendi valem.

8. Arvutada lämmastikdioksiidi tihedus vesiniku suhtes, tihedus õhu suhtes, ühe liitri kaal normaaltingimustel, ühe grammi ruumala ja kahe mooli ruumala.

9. Kui palju lämmastikdioksiidi tekib, kui reageerivad: a) 16 g lämmastikku ja 17 g hapnikku, b) 45 liitrit lämmastikku ja 44,8 liitrit hapnikku?

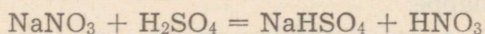
10. Mitu grammi lämmastikdioksiidi võib saada a) 2 mooli, b) 60 grammi, c) 11,2 liitri lämmastikdioksiidi oksüdeerimisel?

§ 5. Lämmastikhape (HNO_3).

Lämmastikhape on tähtsaimaks lämmastiku hapnikuühendiks. Teda tundsid juba alkeemikud.

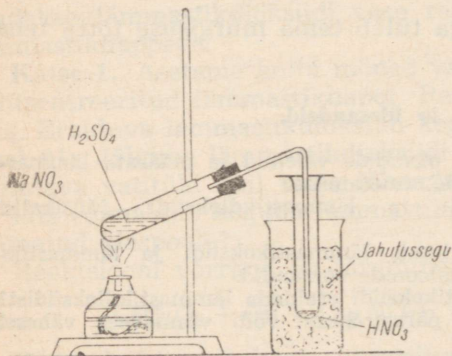
1. Lämmastikhappe saamine laboratooriumis.

Katse 1. Võtame katseklaasi naatriumnitraati ($\frac{1}{5}$ ruumalast) ning lisame sellele ettevaatlikult kontsentreeritud väävelhapet (joonis 82). Segame aineid klaaspulgaga nii, et kogu naatriumnitraat oleks happega niisutatud. Suleme nüüd katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Toru otsa juhime katseklaasi, mida jahutame lume või külma veega. Soojendame reageerivaid aineid ning jälgime lämmastikhappe tekkimist:



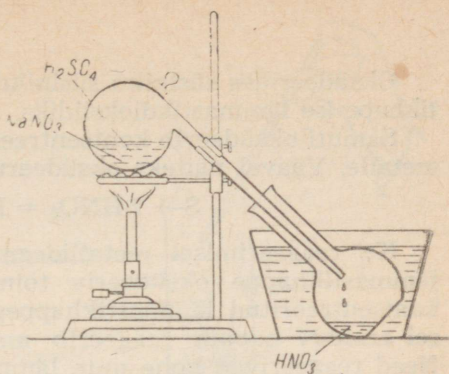
Kuna lämmastikhape on lenduv aine, eralduvad tema aurud ning liiguvad mööda gaasijuhtetoru kogujasse. Seal kondenseeruvad lämmastikhappe aurud vedelaks lämmastikhappeks.

Suurema koguse lämmastikhappe saamiseks tehakse katse retordis (joonis 83).



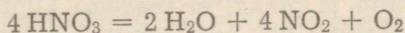
Joonis 82. Lämmastikhappe saamine väävelhappe toimetel naatriumnitraadisse.

Joonis 83. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis (suuremas koguses).



2. Lämmastikhappe omadused.

Katsel saadud lämmastikhape on kollaka värvusega, mis on tingitud happe lagunemisel tekkiva lämmastikdioksiidi värvusest. Lämmastikhappe lagunemist võib väljendada järgmiselt:



Siit ilmneb ka lämmastikhappe oksüdeerimisvõime. Kuidas?

Tööstustes välditakse lämmastikhappe lagunemist tema destilleerimisega madalamal rõhul. Siis keeb lämmastikhape madalamal temperatuuril ega lagune.

Kontsentreeritud lämmastikhapet säilitatakse pimedas kohas või tumedas pudelis, sest valguse toimele ta laguneb samuti nagu soojendamiselgi.

Puhas lämmastikhape on iseloomuliku terava lõhnaga värvusetu vedelik, erikaaluga 1,53. Ta keemispunkt on 86°C . Lähimapaistavaks kristalseks massiks tardub lämmastikhape -41°C juures. Veega seguneb lämmastikhape igasuguses vahekorras. Müügil on lämmastikhape 68%-lise lahuseana.

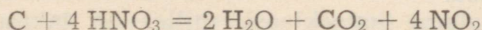
Lämmastikhappe dissotsiatsiooniate on 0,1 n lahuses 92%. Seega on lämmastikhape tugev hape.

Keemiliselt aktiivse (tugeva) happena reageerib lämmastikhappe aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega, moodustades seejuures lämmastikhappe soolasid — nitraate.

Lämmastikhape oksüdeerijana.

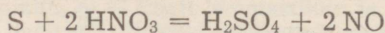
Lämmastikhappe kõige iseloomulikumaks omaduseks on tema oksüdeerimisvõime.

Katse 1. Soojendame katseklaasis laboratoorselt valmistatud kontsentreeritud lämmastikhapet kuni keemiseni ning viskame sellesse tükikese hõõguvat sütt. See põleb happes edasi, kusjuures eraldub pruuni lämmastikdioksiidi:



Oksüdeerides süsiniku süsinikdioksiidiks, redutseerub lämmastikhape ise lämmastikdioksiidiks.

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



Ka reageerimisel metallidega ilmneb hästi kontsentreeritud lämmastikhappe oksüdeeriv toime (näiteks vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega). Lämmastikhappe lagunemisel eralduv hapnik reageerib metallidega, moodustades oksiide. Need reageerivad kohe uute lämmastikhappe molekulidega, moodustades nitraate (vt. lk. 140).

Samuti reageerib kontsentreeritud lämmastikhape ka teiste metallidega, oksüdeerides neid. Seejuures tekivad nitraadid, lämmastiku oksiidid ja vesi. Erinevalt teistest hapetest ei teki lämmastikhappe reageerimisel metallidega vesinikku.

Ka lahjendatud lämmastikhape oksüdeerib metalle (näiteks vase reageerimine lahjendatud lämmastikhappega; vt. lk. 139).

Raud, alumiinium ja nikkel ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega. Oksiidikiht, mis tekib lämmastikhappe toimel nende metallide pinnale, on väga tihe ning kaitseb metalle happe edasise toime eest. Tänu raua ja alumiiniumi passiivsusele kontsentreeritud lämmastikhappe suhtes võib neist metallidest valmistatud aparatuuri ja nõusid kasutada kontsentreeritud lämmastikhappega töötamisel ning tema transportimisel ja säilitamisel.

«Metallide kuningas» kuld ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega. Küll aga «lahustub» kuld nn. kuningvees, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest. Kuningveega reageerib ka plaatina.

Lämmastikhape võib redutseeruda NO_2 , NO , N_2O ja NH_3 -ni, olenevalt happega reageerivatest ainetest ja happe kontsentratsioonist.

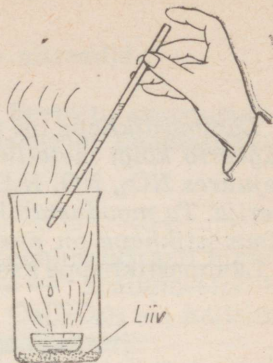
Lämmastikhappe toimet metallidesse selgitab üldjuhul järgmine skeem:

Reageerivad lämmastikhappega															Ei reageeri	
K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au																
kontsentreeritud HNO_3 toimel eraldub N_2O				lahjendatud HNO_3 toimel tekib NH_3				kontsentreeritud HNO_3 toimel eraldub NO_2				lahjendatud HNO_3 toimel eraldub NO				

Lämmastikhapet kui tugevat oksüdeerijat iseloomustavad veel järgmised katsed.

Katse 2. Valame katseklaasi, milles on lakmuse või indigo

Joonis 84. Tärpentiniõli süttimine lämmastikhappes.



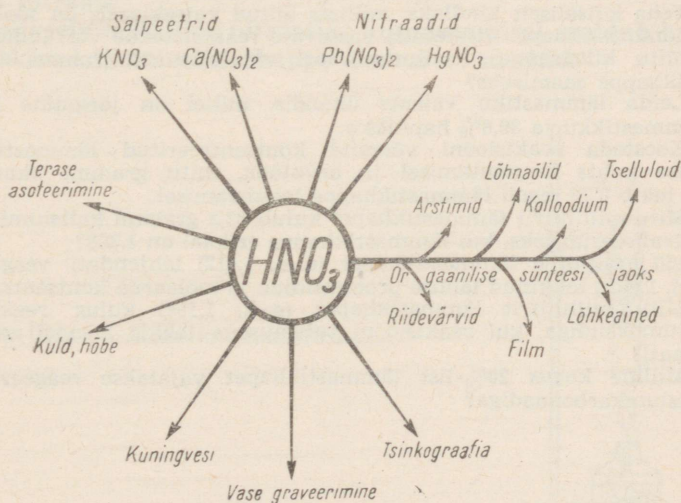
lahus, kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahus valastub. Viime nüüd paar tilka kontsentreeritud lämmastikhapet värvitud riide-tükile. Riide värvus kaob.

Katse 3. Valame tiiglisse veidi kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhapet (ruumalalises vahekorras 1 : 1). Asetame tiigli suu-remasse keeduklaasi, mille põhjas on liiva. Tilgutame nüüd hapete segusse sooja tärpentiniõli (joonis 84). Tärpentiniõli süttib ja põleb pika leegiga. Eraldub pruun gaas — lämmastikdioksiid.

Märkus. Katse läbiviimisel tuleb olla väga ettevaatlik. Ei tohi kum-marduda põleva tärpentiniõli kohale.

Katsetest järeldame, et lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Teda tuleb eemal hoida põlevatest ainetest (saepuru, puulaastud, õled jne.), et ei tekiks tulekahju.

Nahale sattudes tekitab kontsentreeritud lämmastikhape sellele kollase pleki. Mahapesemata hape võib tekitada aga haavu.



Joonis 85. Lämmastikhappe peamised kasutusalaad.

Lämmastikhape on värvuseta vedelik, mis laguneb kergesti. Ta reageerib kõigi metallidega peale kulla ja plaatina, redutseerudes seejuures NO_2 , NO , N_2O või NH_3 -ni. Lämmastikhape on hea oksüdeerija. Ta moodustab kergesti soolased, mis lahustuvad hästi vees. Lämmastikhape on erakordselt sööbiv.

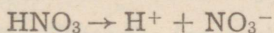
Lämmastikhape kasutamisest annab ülevaate skeem joonisel 85.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mitme protsendiline lämmastikhape saabub müügile laboratoorseks vajadusteks? Leida tabelist (lk. 251) sellise lämmastikhape erikaal.
2. Mitmealuseline hape on lämmastikhape?
3. Nimetada lämmastikhappe üldisi ja spetsiifilisi omadusi. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Kirjutada reaktsiooni võrrand lämmastikhappe dissotsieerumise kohta vesilahustes.
5. Kirjutada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid lämmastikhappe reageerimise kohta kaltsiumhüdrosiidi ja naatriumkarbonaadiga.
6. Vase reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega muutub tekkiv lahus roheliseks, vee lisamisel aga siniseks. Anda seletus ja kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
7. Miks lisatakse katses tärpentiniõli süttimise kohta kontsentreeritud lämmastikhappes viimasele kontsentreeritud väävelhapest?
8. On antud vask, vask(II)oksiid, lahjendatud lämmastikhape ning muud vajalikud vahendid. Saada kahe erineva reaktsiooni abil vasknitraati ning eraldada see tahke aine. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
9. Valada vaskplekile või mõnele vase sulamile paar tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Kirjeldada toimuvat ja kirjutada reaktsiooni võrrand. Kuidas saab kindlaks teha, kas ese on kullast?
10. Teha katseliselt kindlaks, millises antud katseklaasis on sool-, väävel- ja lämmastikhape. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
11. Mitu kilogrammi kaaliumnitraati vajatakse 30 grammi 63%-lise lämmastikhappe saamiseks?
12. Leida lämmastiku valents ühendis, millel on järgmine koostis: $63,2\%$ lämmastikku ja $36,8\%$ hapnikku.
13. Koostada reaktsiooni võrrand kontsentreeritud lämmastikhappe lagunemise kohta kuumutamisel ja arvutada, mitu grammi lämmastikdioksiidi tekib 0,75 mooli lämmastikhappe lagundamisel.
14. Mitu milliliitrit lämmastikhapet kulub 22,2 grammi kaltsiumhüdrosiidi neutraliseerimiseks, kui lämmastikhappe erikaal on 1,303?
15. 160 milliliitrit lämmastikhapet (e.-k. 1,412) lahjendati veega kuni 0,5 liitrini. Leida tekkinud lahuse protsendiline ja molaarne kontsentratsioon.
16. Mitu milliliitrit lämmastikhapet (e.-k. 1,198) kulus reaktsioonil magneesiumoksiidiga, kui reaktsiooni tulemusena tekkis 3 mooli magneesiumnitraati?
17. Milline kogus 20% -list lämmastikhapet vajatakse reageerimiseks 10 g kaltsiumkarbonaadiga?

3. Lämmastikhappe soolad — nitraadid.

Lämmastikhape on ühealuseline hape. Seetõttu moodustab ta vaid lihtsoolasid. Tugeva happena dissotsieerub lämmastikhape lahjendatud lahustes täielikult:



Kaalium-, naatrium-, kaltsium- ja ammooniumnitraati nimetakse sageli ka salpeetriteks (KNO_3 — kaaliumsalpeeter, NaNO_3 — naatrium- ehk tšiili salpeeter, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — kaltsium- ehk lubisalpeeter, NH_4NO_3 — ammooniumsalpeeter).

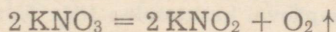
Enamik lämmastikhappe soolasid lahustub hästi vees (vt. tabel lk. 250). Tavalistel tingimustel on nitraadid püsivad. Kuumutamisel nad aga lagunevad.

Katse 1. Puistame katseklaasi kaaliumnitraati ja soojendame. Kui sula kaaliumnitraadi pinnale hakkab kerkima gaasimullikesi, viskame sinna hõõguva söetükikese. Süsi põleb sulas kaaliumnitraadis edasi, hüpeldes selle pinnal (joonis 86).

Väävel põleb sulas kaaliumnitraadis pimestava leegiga.

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

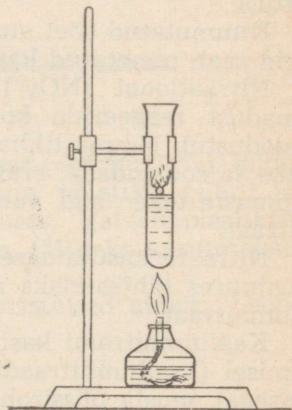
Katsetest järeldub, et kuumutamisel kaaliumnitraat laguneb, kusjuures eraldub hapnikku. Reaktsiooni võrrand on järgmine:



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

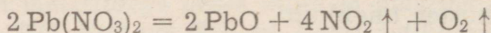
Aktiivsete metallide nitraatide kuumutamisel eraldub hapnikku ning tekivad lämmastikhappe soolad — nitritid.

Joonis 86. Söe põlemine kaaliumnitraadis.



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

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



Nagu katsest ja reaktsiooni võrrandist nähtub, ei eraldu pliiinitraadi kuumutamisel pliiinitrit, vaid pliioksiid. Ka siin eraldub kuumutamise tulemusena hapnikku.

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

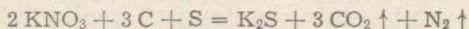
Vähemaktiivsete metallide nitraadid lagunevad kuumutamisel metalli oksiidideks, lämmastikdioksiidiks ja hapnikuks.

Kaaliumnitraat kuulub ühe vanima lõhkeaine — musta püssirohu koostisse. Musta püssirohtu hakati kasutama juba XVI sajandil.

Katse 3. Valmistame paar grammi musta püssirohtu. Segame eelnevalt peenestatud lähteaineid hoolikalt paberilehel. Viime nüüd püssirohu plekitükile ning süütame selle tõmbekapis pika pirru abil.

Püssirohu põlemine toimub vaid kaalumnitraadi lagunemisel eralduva hapniku arvel. Selles võib veenduda, kui süüdata püssirohi hõõguva traadiga või elektrisädemega süsihappegaasi atmosfääris. Püssirohi põleb süsihappegaasis samuti nagu õhus, kuigi süsihappegaas ei soodusta põlemist.

Musta püssirohu plahvatamist võib väljendada järgmise keemilise võrrandina:



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

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

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

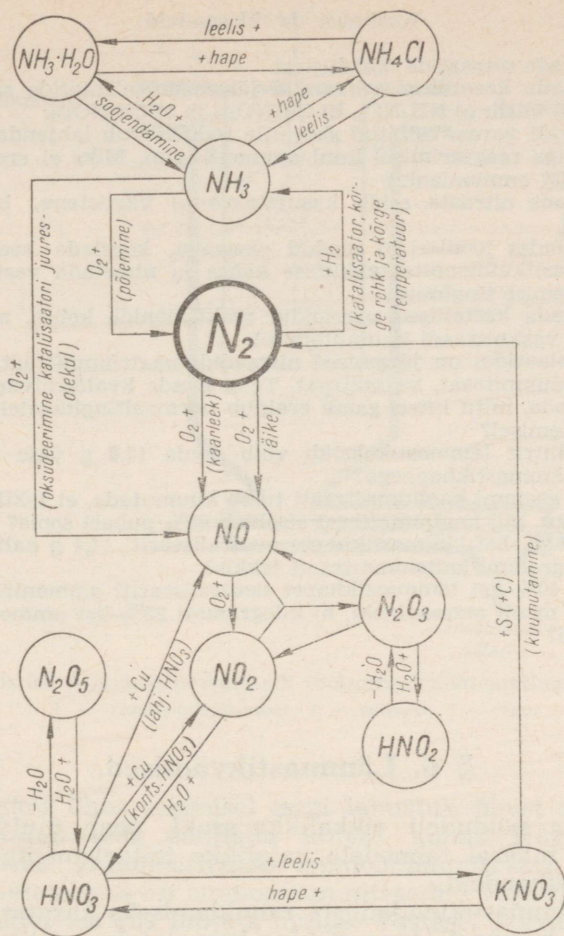
Katse 4. Puistame hõõguvale puusõetükile veidi mingit nitraati, mis on eelnevalt peenestatud. Täheldame väikseid plahvatusi.

Kuumutatud sõel annavad plahvatusi kõik nitraadid, mistõttu neid saab nimetatud katse abil tõestada.

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

Nitraate kasutatakse kõige enam väetistena põllumajanduses, kusjuures tähtsaimaks neist on ammoonium-, kaltsium- ja naatriumnitraat.

Kaaliumnitraati kasutatakse väetisena, liha ja kala konserveerimisel (kaalumnitraadiga soolatud lõhe on meeldiva roosa värvusega), musta püssirohu valmistamisel ja mujal.



Joonis 87. Lämmastiku ja tema ühendite seose skeem.

Tähtsamaks nitraadiks on veel hõbenitraat («põrgukivi»), mida kasutatakse meditsiinis peitsina limanahkade põletike puhul ja soolatüügaste «põletamiseks», fotoasjanduses, galvanoplastikas hõbetamiseks ning keemialaboratooriumides. (Milleks kasutatakse hõbenitraati keemialaboratooriumides?)

Enamik nitraate on valge värvusega kristalsed ained. Vask-nitraat moodustab siniseid kristalle.

1. Jutustada nitraatide omadustest.
2. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste nitraatide saamise kohta kahel erineval viisil: a) NH_4NO_3 , b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ja c) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
3. Vastavalt varem esitatud skeemile redutseerub lahjendatud lämmastikhape tsingiga reageerimisel kuni ammoniaagini. Miks ei eraldu aga seejuures gaasilist ammoniaaki?
4. Nimetada nitraate, mida kasutatakse a) väetistena, b) lõhkeainete valmistamisel.
5. Juhindudes joonisel 87 toodud skeemist, koostada keemilised võrrandid lämmastikuühendite tekkimise kohta ja nimetada vastavate reaktsioonide kulgemise tingimusi.
6. Kirjutada keemilised võrrandid reaktsioonide kohta, mis toimuvad naatrium- ja vasknitraadi kuumutamisel.
7. Katseklaasides on järgmised nitraadid: naatriumnitraat, kaaliumnitraat, ammooniumnitraat, vasknitraat. Teha nende kvalitatiivne määramine.
8. Arvutada, mitu liitrit gaase eraldub normaaltingimustel 100 g musta püssirohu põlemisel?
9. Mitu liitrit lämmastikoksiidi võib saada 12,8 g vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega?
10. Mitu grammi kaaliumnitraati tuleb kuumutada, et tekiks 5600 milli-liitrit hapnikku, kui kaaliumnitraat sisaldab 95% puhast soola?
11. 40 g 63%-list lämmastikhapet neutraliseeriti 14,4 g kaltsiumhüdrosiidiga. Mitu grammi kaltsiumnitraati tekkis?
12. 3 kg 40%-list lämmastikhapet neutraliseeriti ammoniaagi vesilahusega. Mitu a) mooli ammoniaaki, b) kilogrammi 25%-list ammoniaagi lahust neutraliseeriti?

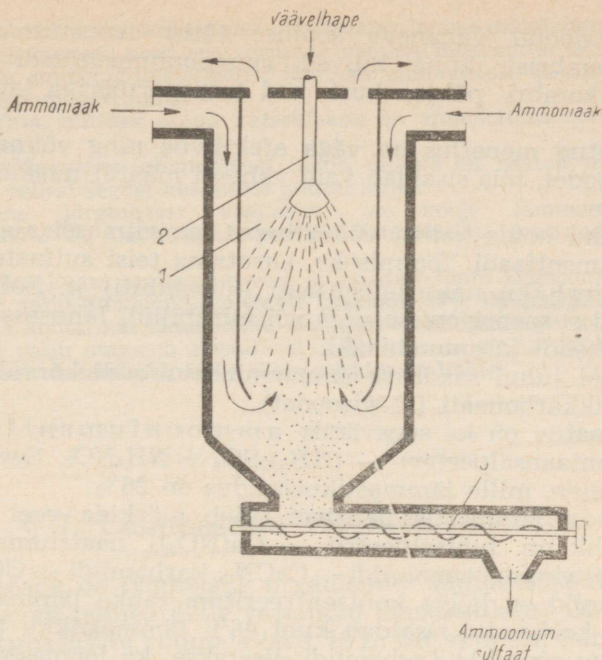
§ 6. Lämmastikväetised.

Et saada põldudel rikkalikku saaki, peab muld sisaldama küllaldaselt määral taimedele vajalikke toiteelemente ja eeskätt lämmastikuühendeid.

Mulla lämmastikuvajaduste rahuldamiseks kasutatakse sõnnikut, virtsa, komposti, turvast ning kasvatatakse ristikut. Produktiivse maaviljeluse juures ei piisa aga sellest, nn. bioloogilisest lämmastikust. Pealegi on bioloogilise lämmastiku mõju aeglane. Keemiatööstuses toodetavad lämmastikväetised seevastu mõjuvad kiiresti, neid on hea transportida ja põllule või karjamaale külvata (spetsiaalsed külvikud, taimetoitjad, külvamine lennukilt jne.). Selle nn. tehnilise lämmastiku küllus peabki tagama suured saagid põllumajanduses.

1965. aastal toodeti mineraalväetisi 31,3 miljonit tonni. See on ligi kolm korda enam kui 1958. aastal.

Tähtsaimaks lämmastikväetiseks on ammooniumnitraat — NH_4NO_3 . See on valge või kollakasvalge kristalne aine. Ammooniumnitraat on üks kontsentreeritumaid lämmastikväetisi. Tehniline produkt sisaldab 33—34% lämmastikku. Ammooniumnitraat on väga hügrooskoopne. Säilitamisel ta paatub ning pikema-

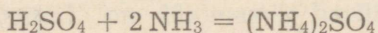


Joonis 88. Ammooniumsulfaadi tootmine kuivmenetluse teel:

1 — reaktsioonikamber, 2 — pihusti, 3 — tigu.

ajalisel niiskes õhus seismisel isegi lahustub õhust seotud vees. Seepärast tuleb teda säilitada kuivas kohas. Hügroskoopsuse vähendamiseks granuleeritakse ammooniumnitraati. Happeliste muldade väetamiseks on ammooniumnitraadile vaja lisada jahvatatud lubjakivi või siis lubjata mulda. Vastasel korral on väetise toime minimaalne.

Tähtsuselt teiseks lämmastikväetiseks on ammooniumsulfaat — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tehniline produkt sisaldab umbes 20% lämmastikku. Ammooniumsulfaat on valge või sinakashall peenekristalliline aine. Säilitamisel ta ei paatu. Selle väetise lihtsaim tootmise meetod seisneb väävelhappe neutraliseerimises ammoniaagiga:



Joonisel 88 on kujutatud ammooniumsulfaadi valmistamist nn. neutraliseerimiskambris. Selle meetodi kohaselt pihustatakse väävelhape kambri sisemisse ruumi, kuna kambri välimisse ruumi juhitakse samaaegselt gaasiline ammoniaak. Niisugustes tingimustes reageerib iga piisk väävelhapet silmapilkselt ammoniaagiga ning muutub ammooniumsulfaadiks. Neutralisee-

rumisreaktsioonil vabaneva soojuse tõttu aurustub vesi ning lahkub kambri, kuna kuivad ammooniumsulfaadi kristallid langevad kambri põhja, kust nad transportööriga lattu toimetatakse.

Nimetatud menetlus on väga efektiivne ning võimaldab valmistada toodet, mis sisaldab vaid vähesel määral niiskust ja vaba väävelhapet.

Et kokku hoida kallist väävelhapet, on viimasel ajal hakatud ammooniumsulfaadi tootmiseks kasutama teisi sulfaate, näiteks kipsi, looduslikku naatriumsulfaati (mirabiliiti) jt. Selleks juhitakse kipsi suspensioonisse vees või mirabiliidi lahusesse rõhu all süsinikdioksiidi ja ammoniaaki.

Viimasel juhul saadakse ammooniumsulfaadi kõrval ka naatriumvesinikkarbonaati (söögisoodat).

Mittepaatuv on ka segaväetis ammooniumsulfaat-nitraat (montaansalpeeter) — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$. See on valge kristalne aine, mille lämmastiksisaldus on 26 %.

Tahketest lämmastikväetistest tuleb märkida veel kaltsiumnitraati ehk nn. lubisalpeetrit — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, naatriumnitraati — NaNO_3 , kaltsiumtsüaanamiidi — CaCN_2 , karbamiidi — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jt.

Karbamiid on kõige kontsentreeritum tahke lämmastikväetis. Tehniline karbamiid sisaldab kuni 46 % lämmastikku (100 korda rohkem kui sõnnik). Karbamiidi lisatakse ka loomasöödale selle toiteväärtuse tõstmiseks.

Nimetatud lämmastikväetised lahustuvad kõik väga hästi vees. Sellest tingituna on nende toime kiire.

Vedelate lämmastikväetistena kasutatakse vedelat ammoniaaki (82 %-line lämmastiksisaldus). Vedelat ammoniaaki tuleb säilitada ja transportida kõrget survet taluvates paakides.

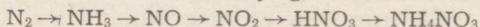
Viimastel aastatel suureneb aga pidevalt ammoniaagi 25 %-lise vesilahuse kasutamine lämmastikväetisena. Selle transpordiks pole vaja korrosioonikindlast terasest tsisterne, vaid võib kasutada tavalisi tsisterne.

Kuna vedelväetiste transport ja muldaviimine on ligi poole odavam kui tahkete väetiste puhul, on neil väetistel meie põllumajanduses suur tulevik. Vedelväetise (NH_3 25 %-lise vesilahuse) tootmine organiseeritakse ka Eesti NSV-s Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaadis.

Bakterväetistest kasutatakse kõige enam nitragiini ja asotogeeni.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamaid tahkeid ja vedelaid lämmastikväetisi.
2. Kuidas mõjutab lämmastik taimede kasvu?
3. Kuidas leida, kui palju ühte või teist lämmastikväetist on vaja antud põllu väetamiseks?
4. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:



5. On antud kaks katseklaasi erinevate lämmastikväetistega. Tehke kindlaks, mis väetised need on (kasutada väetiste määramise tabelit lk. 247).

6. Saada ammooniumsulfaadist lähtudes ammoniaaki ja kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.

7. Määrata, millises antud katseklaasis on ammooniumkloriid, millises kaaliumnitraat.

8. Katseklaasis on ammoniaagi lahus, millele on lisatud naatriumkloriidi. Saada sellest segust keedusool puhtal kujul.

9. Milline järgmistest väetistest on kõige lämmastikurikkam: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$? Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus neis.

10. Milline kogus karbamiidi võib asendada 1 tonni ammooniumsulfaati?

11. Kui palju ammooniumnitraati (sisaldab 35% lämmastikku) on vaja külvata 1 ha kohta, kui lämmastiku norm on 30 kilogrammi ha-le?

12. Kui palju ammooniumsulfaati tuleb külvata 40 ha põllule, et teravili saaks pealtväetamisega 15 kg lämmastikku ha kohta.

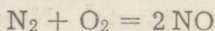
§ 7. Lämmastiku ringkäik looduses.

Nagu teada, on lämmastik organismide elutähtsaks elemendiks. Kuidas saavad taimed neile vajalikku lämmastikku? Õhus on teatavasti lämmastikku ruumalaliselt 78%. Suurem osa taimedest aga hukkub sellises lämmastiku külluses, kui põllule ei viida lämmastikuühendeid. Katsed on näidanud, et taimed võivad kasvada ja areneda vaid siis, kui mullas esineb lahustuvaid toitesoolasid, eelkõige aga nitraate $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NaNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ jt.}]$. Neid ja teisi soolasid, mis on tavaliselt mullavees lahustunud, omastavad taimed juurte abil ja töötavad nad ümber orgaanilisteks aineteks, sealjuures organismile spetsiifilisteks valkudeks.

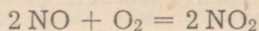
Väikestes kogustes leidub nitraate igas taimestikuga kaetud mullas. Millega see on seletatav? Kuidas satuvad nitraadid mulda, sest kui neid juurde ei tekiks, ei leiduks neid ka mullas? Järgnevalt käsitlemegi protsesse, mis annavad neile küsimustele vastused.

1. Atmosfäärsed protsessid, mille tulemusena muld rikastub lämmastikuga.

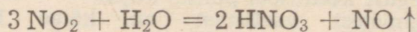
Nagu varem õpitud, on lämmastik harilikul temperatuuril inertne ning võib õhus püsida koos sellise reaktsioonivõimelise ainega nagu hapnik, ilma et nende vahel toimuks keemilist reaktsiooni. Olukord aga muutub kohe, kui tekivad vastavad tingimused. Äikese ajal moodustub lämmastikust ja hapnikust välgu toimele tohututes hulkades lämmastikoksiidi:



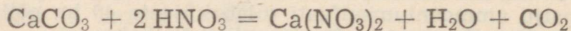
Lämmastikoksiid, puutudes kokku õhuhapnikuga, tekitab pruuni gaasi — lämmastikdioksiidi:



Lämmastikdioksiid aga tekitab vihmaveega reageerimisel lämmastikhappe:



Lämmastikhapet leidub äikese ajal vihmavees liitri kohta 0,2—2 milligrammi. Sattudes koos vihmaga mulda, reageerib lämmastikhape mullas leiduvate sooladega, moodustades nitraate. Näiteks:



Äike üksi muidugi ei suuda taastada lämmastiku kadusid mullas. Selleks aitavad kaasa mitmesugused bakterite tegevusega seotud protsessid mullas.

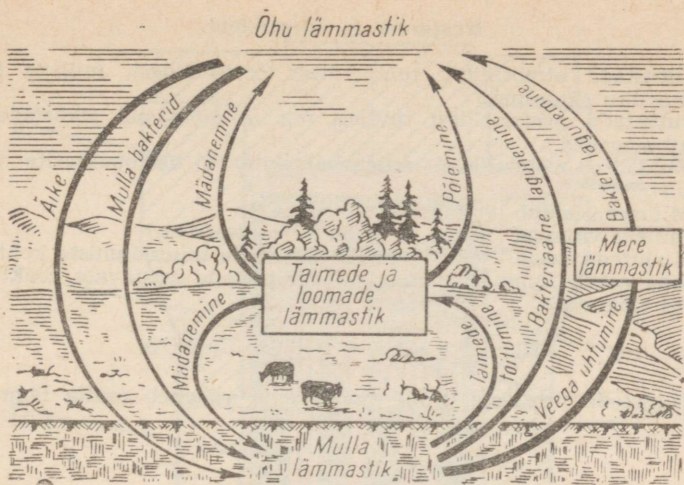
2. Protsessid, mis toimuvad mullas.

Pärast organismi surma valgud lagunevad. Selle väga keeruka kõdunemisprotsessi tulemusena tekib valkudest muu hulgas ka ammoniaak ja osaliselt vaba lämmastik. Sellest protsessist võtab aktiivselt osa mitu liiki baktereid (kõdubakterid). Peale valkude lagunevad ka loomorganismide jätmed, näiteks karbamiid $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, mis tekib valgu lagunemisel organismides. Bakterite toimel tekib karbamiidist ammoniaak. See on põhjuseks, miks tunneme lautades, käimlates ja mujal, kuhu on kogunenud loomade ja inimeste väljaheiteid, teravat ammoniaagi lõhna.

Protsesse, mille tagajärjel orgaanilistes ainetes leiduv lämmastik muutub lõpptulemusena ammoniaagiks, nimetatakse ammoniseerumiseks. Osa ammoniaagist, mis on ammoniseerumisel tekkinud, lendub, kuid suurem osa peetakse mullas kinni. Erilised bakterid, nn. nitrifitseerivad bakterid, oksüdeerivad mullas kinnipeetava ammoniaagi õhuhapniku osavõtul lämmastikhappeks. Nitrifitseerivad bakterid täidavad selle oksüdeerumisprotsessi juures katalüsaatori osa. Lämmastikhappega toimuvad mullas samasugused reaktsioonid nagu atmosfääriliste protsesside tulemusena tekkinud lämmastikhappega. Muld saab nii tagasi väärtuslikke lämmastikuühendeid — nitraate.

Mullas toimuvaid oksüdeerumisprotsesse, millest võtavad osa nitrifitseerivad bakterid, nimetatakse nitrifitseerumiseks. Nitrifitseerivate bakterite kaastegevusel on tekkinud ka kõik looduslikud nitraatide lademed.

Käsitledes mulla lämmastikuvaru rikastamist bakterite toimel, tuleb nimetada ka baktereid, mis asuvad liblikõieliste taimede (ristik, lupiin, hernes jt.) juurtel. Need bakterid põhjustavad



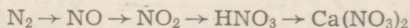
Toonis 89. Lämmastiku ringkäik looduses.

mügarate tekkimist nimetatud taimede juurtel, mistõttu neid nimetatakse mügarbakteriteks. Mügarbakterid saavad vahetult õhulämmastikust moodustada lämmastikuühendeid, mida liblikõielised taimed siis mügaratest omastavad. Heintaimede — ristiku ja lupiini kasvatamine on üheks teeks põldude rikastamisel lämmastikuga (bioloogiline lämmastik), sest nende taimede jäänused, küntuna mulda, rikastavad seda nitraatidega. Mügarbakterid avastas vene teadlane Voronin.

Mullas leidub ka teisi baktereid, mis suudavad otseselt õhulämmastikku siduda ning seega mulda lämmastikuga rikastada. Need on nn. mullabakterid ehk asotobakterid. Õhust seotud lämmastik satub mulda surnud asotobakteritest. Need bakterid avastas vene teadlane Vinogradski.

Nii täheldame looduses pidevat lämmastiku liikumist. Selles liikumises on nagu kaks suurt «vahejaama» — õhk ja muld. Neis esineb lämmastik kvalitatiivselt erinevana — õhus vaba inertse lämmastikuna, mullas aga seotult, ühenditena. Need kaks lämmastiku vastandlikku esinemisviisi moodustavad üldkokkuvõttes aga ühtse lämmastiku liikumise protsessi. Selles liikumises võib lämmastik sattuda vahetult õhust mulda (äike, asoto- ja mügarbakterid). Vahetult võib aga lämmastik sattuda ka mullast õhku. Viimane toimub nn. denitrifitseerivate bakterite tegevuse tulemusena, mis muudavad mullas olevaid nitraate vabaks lämmastikuks. Mullast uhub nitraate välja ka vesi, viies neid meredesse. Nende otseste protsesside kõrval viivad taimed osaliselt lämmastikku mullast atmosfääri (põlemisel, kõdunemisel), osa annavad nad aga mullale tagasi. Kokkuvõtlikult kujutab lämmastiku liikumist skeem joonisel 89.

1. Jutustada atmosfääris toimuvatest protsessidest, millega kaasneb õhulämmastiku sidumine.
2. Jutustada protsessidest mullas, mis võimaldavad rikastada mulla lämmastikuvarusid.
3. Kuidas on võimalik a) mügarbakterite, b) asotobakterite tegevust intensiivistada?
4. Millisena leidub lämmastikku looduses?
5. Milleks vajavad taimed ja loomad lämmastikku?
6. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta, mille tulemusena satub lämmastik mulda, ja nimetada vastavate reaktsioonide kulgemise tingimusi:



7. Nimetada protsesse, mille tulemusena väheneb mulla lämmastiksisaldus.

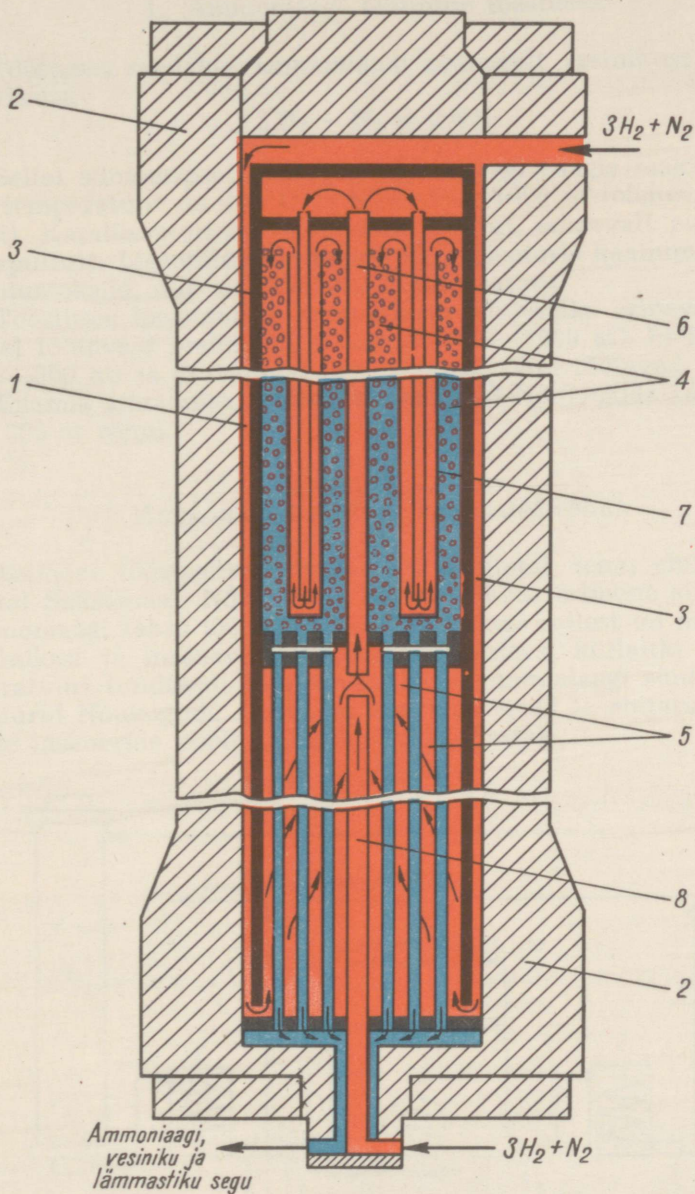
§ 8. Lämmastikuühendite tootmine.

Viimasel ajal pannakse ikka enam rõhku lämmastikuühendite tootmisele meie maal. Lämmastikuühendeid on ju vaja lämmastik- happe, mineraalväetiste, lõhkeainete, sünteetiliste värvide, arsti- mite, plastmasside ja paljude teiste ainete valmistamiseks.

NSV Liidus hakati lämmastikuühendeid tootma esimestel viis- aastakutel. See etendas tähtsat osa rahvamajanduse arengus ja riigi kaitsevõime kindlustamisel. Nii nagu väävelhapet, kasuta- takse ka lämmastikhapet väga paljudes keemiatööstuse harudes pooltootena teiste tarvilike ainete tootmisel. Keemiatööstust, mil- lel põhineb rida otseseid tarbeaineid (värvained, lõhkeained, seep, arstimid jne.) tootvaid tööstusi, nimetatakse kee m i a p õ h i- tööstuseks. Peale lämmastik- ja väävelhappe toodab keemia põhitööstus veel teisi happeid ning ka leelisi ja ammoniaaki. Kee- mia põhitööstus on seotud teiste tööstusharudega. Ta kasutab nende kõrvaltooteid ja jäätmeid. Nii kasutab väävelhappetööstus metallurgiatööstuse jääkaineid, lämmastikhappetööstus koksikee- miatööstuse ja naftatööstuse jääkaineid jne.

1965. aastaks suurenes lämmastikväetiste tootmine kolmekord- seks, võrreldes 1958. aastaga.

Järgnevalt käsitleme lähemalt lämmastikuühendite tootmise põhiharusid: ammoniaagi, lämmastikhappe ja nitraatide tootmist.

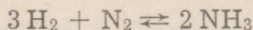


Joonis 91. Sünteesikolonnii skeem:

1 – ringkanal, 2 – kolonni korpus, 3 – katalüsaatori karbi sein, 4 – katalüsaatori karp, 5 – soojusvahetaja, 6 – toru, 7 – soojusvahetaja, 8 – toru.

1. Ammoniaagi tootmine tööstuses.

Tööstuses saadakse ammoniaaki peamiselt vesinikust ja lämmastikust:



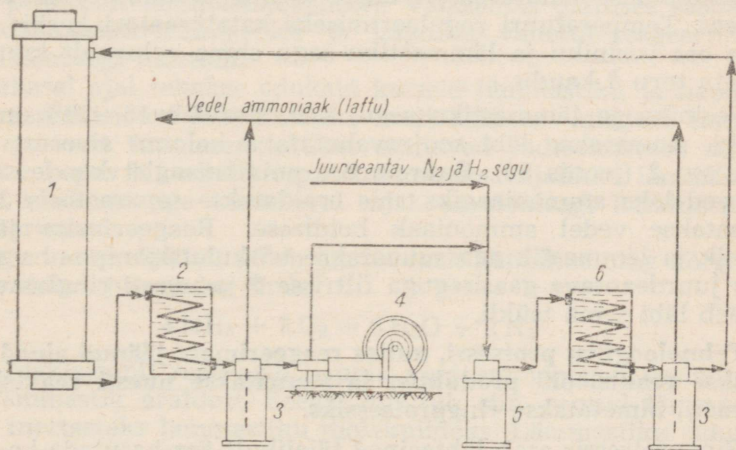
Sellel sünteesiprotsessil on ammoniaagi saagis maksimaalne, kui temperatuur on 400°C ja rõhk 200—1000 at (olenevalt sead-
mest). Katalüsaatorina kasutatakse odavat, eelnevalt puhastatud
rauapulbrit. Lisanditena esinevad katalüsaatoris kaalium- ja alu-
miiniumoksiid, mis aktiveerivad katalüsaatorit.

Tööstuses kasutatakse ammoniaagi sünteesiks erinevatel rõh-
kudel töötavaid seadmeid: a) kõrgel (700—1000 at), b) keskmisel
(200—300 at) ja c) madalal (80—100 at) rõhul töötavad seadmed.

Enamik ammoniaagi sünteesi seadmeid Nõukogude Liidus töö-
tab 300 at rõhul.

Ammoniaagi süntees keskmisel rõhul.

Esimene tööstusliku ammoniaagi sünteesi tehas ehitati 1913.
aastal Saksamaal. Nõukogude Liidus hakkas esimene sünteetiline
ammoniaagi tehas tööle 1927. aastal. Alates sellest on nõukogude
keemikud ja insenerid ammoniaagi sünteesi küllaltki keerukat
aparatuuri tunduvalt täiustanud. Kõik ammoniaagi sünteesi apa-
ratuurid Nõukogude Liidus on konstrueeritud ja ehitatud nõuko-
gude inseneride poolt ja nõukogude tehastes.



Joonis 90. Skeem ammoniaagi tootmise kohta keskmisel rõhul:

1 — sünteesikolonn, 2 — jahuti, 3 — separaator, 4 — pump,
5 — filter, 6 — jahuti.

Ammoniaagi sünteesiks saadakse lämmastikku vedela õhu järkjärgulisel destilleerimisel (fraktsioneerimisel), vesinikku aga veeaurust, koksi-, generaatori- või looduslikust gaasist. 1965. aastal moodustas loodusliku ja naftagaaside osa selles juba ligi 42%.

Et saada ülevaadet ammoniaagi sünteesi tööstuslikust protsessist, mis viiakse läbi keskmisel rõhul, jälgime skeemi joonisel 91.

Eelnevalt lisanditest puhastatud vesinik ja lämmastik segatakse nii, et ühe mooli lämmastiku kohta tuleks kolm mooli vesinikku ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$), ja surutakse kompressorites kokku kuni 300 at rõhuni. Kompressorist väljuvat gaasisegu ei juhitata vahetult sünteesikolonni 1, vaid koos juba süsteemis ringleva gaasiga filtrisse 5 ning jahutisse 6. Sellega vabanetakse süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi viimastest lisanditest, kuna need lahustuvad vedelas ammoniaagis, mis tekib jahutis. Vedel ammoniaak suunatakse separaatorisse 3, mis eraldab ta vesinikust ja lämmastikust ning juhib vedela ammoniaagi hoidlasse. Vesiniku ja lämmastiku segu aga suundub nüüd sünteesikolonni. Sinna juhitakse gaasisegu ülalt (joonis 91). Kolonni korpuse 2 ja katalüsaatori karbi seina 3 ning esimese soojusvahetaja 5 vahelise ringkanali 1 kaudu juhitakse gaasisegu edasi kolonni alaossa. Sellega hoitakse ära korpuse ülekuumenemine ning soojendatakse gaasisegu. Et anda gaasisegule vajalik temperatuur, on sünteesikolonni paigutatud kaks soojusvahetajat — alumine soojusvahetaja 5 ning ülemine soojusvahetaja 7. Viimane asub katalüsaatori karbis 4. Alumises soojusvahetajas tõstetakse gaasisegu temperatuur läbi soojusvahetaja 5 väljuvate reageerinud kuumade gaaside arvel 300—320° C-ni, siis suunatakse katalüsaatori karpi 4, kus toimubki ammoniaagi süntees. Temperatuuri reguleerimiseks katalüsaatori karbis juhitakse osa vesiniku ja lämmastiku segu sinna eelnevalt kuumen-damata toru 8 kaudu.

Vesiniku ja lämmastiku segu, mis sisaldab 15—20% ammoniaaki, suunatakse läbi soojusvahetaja 5 kolonni alaosast välja jahutisse 2 (joonis 90). Suurem osa ammoniaagist kondenseerub siin vedelaks ammoniaagiks, mis eraldatakse separaatoris 3. Siit suunatakse vedel ammoniaak hoidlasse. Reageerimata jäänud vesinik ja lämmastik aga suunatakse tsirkulatsioonipumba 4 abil koos juurdeantava gaasiseguga filtrisse 5 ja uuesti ringlusse, kus ta teeb läbi sama tsükli.

Tehnoloogilist protsessi, milles reageerimata jäänud ained eraldatakse reaktsiooni produktist ja suunatakse uuesti reaktsiooni-aparaati, nimetatakse ringprotsessiks.

Ringprotsessis saab lähteained täielikult ära kasutada ka pöörduvate reaktsioonide puhul.

Sünteesikolonni kujutab endast paksuseinalist (170—180 mm) eriterasest silindrit, mille kõrgus on 13—15 m ja diameeter

0,1—1 m. Selline sünteesikolonn võib aastas toota 30 000—70 000 tonni ammoniaaki. Käesoleval ajal aga projekteeritakse Nõukogude Liidus sünteesikolonnne diameetriga kuni 1,7 m, mis võivad toota kuni 200 000 tonni ammoniaaki aastas.

Küsimusi ja ülesandeid.

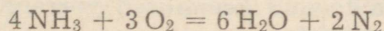
1. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi sünteesiks?
2. Seletada, kuidas leiab sünteesikolonnis rakendamist vastuvoolu printsiipi.
3. Miks ei juhita värsket vesiniku ja lämmastiku segu vahetult sünteesikolonnini ja miks suunatakse ringlev gaasisegu sünteesikolonnini ülalt?
4. Kuidas eraldatakse ammoniaak vesiniku ja lämmastiku segust?
5. Milleks kasutatakse ammoniaaki?
6. On antud kolm katseklaasi erinevate lahustega. Määrata, milline antud lahustest sisaldab ammooniumioone.
7. Kui palju lämmastikku ja vesinikku on vaja 6 tonni ammoniaagi saamiseks, kui lähteainete kadu moodustab 3%?
8. Milline kogus vesinikku on vaja ammoniaagi sünteesiks, kui lämmastikku on selleks varutud 7000 m³ (arvestades, et kogu lämmastik kasutatakse reaktsioonil ära ja protsess kulgeb normaaltingimustel)?
9. Ammoniaagi sünteesikolonnini tootlikkus on 80 tonni ööpäevas. Kolonnis on 3 m³ katalüsaatorit. Arvutada, kui palju ammoniaaki võib saada 1 m³ katalüsaatori kohta tunnis?
10. Sünteesikolonnist väljuv gaasisegu sisaldas 20% ammoniaaki (ruumala järgi). Mitu protsenti vesinikku ja lämmastikku oli selles segus (ruumala järgi)?

2. Lämmastikhape tootmine.

Kuni XX sajandi kahekümnendate aastateni saadi tööstuses lämmastikhapet tšiili salpeetrist. Tänapäeval saadakse lämmastikhapet peamiselt lämmastikoksiidist. Väiksemas ulatuses saadakse lämmastikoksiidi lämmastiku ja hapniku vahetul reageerimisel elektrihaarleegi meetodil.

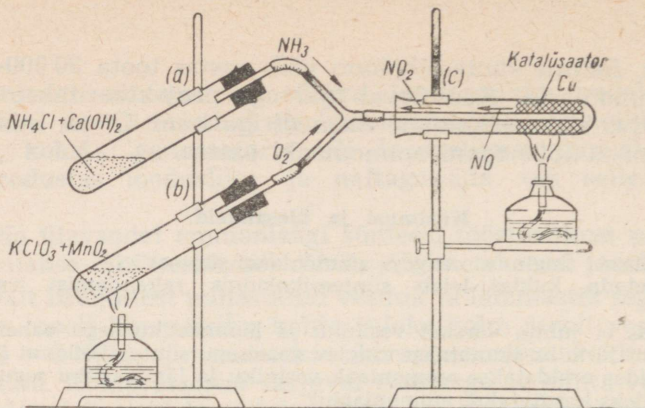
Viimasel ajal tehakse edukaid katseid lämmastiku ja hapniku ühinemisreaktsiooni läbiviimiseks radioaktiivse kiirguse toimetel, mida annavad tuumareaktoritest saadavad radioaktiivsed ained. Peamine kogus lämmastikhape tootmiseks vajalikku lämmastikoksiidi saadakse aga käesoleval ajal ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel.

Nagu varem õpitud, põleb ammoniaak hapnikus ning kõrgema temperatuuri juures ka õhus:



Sellel reaktsioonil reageerib hapnik vaid ammoniaagi vesinikuga ning lämmastik eraldub. Seega muutub siin seotud lämmastik uuesti inertseteks lämmastiku molekulideks. Lämmastiku sidumiseks on aga vaja palju energiat.

Et ammoniaagi oksüdeerumine võib ka teisiti kulgeda, näitab järgnev katse.

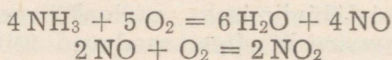


Joonis 92. Laboratoorne seadis ammoniaagi katalüütiliseks oksüdeerimiseks.

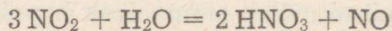
Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 92. Katseklaasi *a* puistame ammooniumkloriidi segu kustutatud lubjaga, katseklaasi *b* aga kaaliumkloriidi, millele on lisatud mangaandioksiidi. Katseklaasi *c* paigutame tükikese vaskvõrku. Sellesse katseklaasi suuname ka gaasijuhtetoru otsa. Algul soojendame vaskvõrku, siis aineid katseklaasis *b*. Kui hapniku eraldumine on alanud, soojendame kergelt katseklaasi *a* sisu, kuni märkame pruunide lämmastikdioksiidi aurude ilmunist (kui katseklaasi *c* satub ammoniaagi ülehulgas, tekib seal ammooniumnitraadi valge suits).

Katse näitab, et ammoniaagi oksüdeerumise reaktsioon võib olla lämmastikhappe tootmise aluseks, kui seejuures kasutada katalüsaatorit (vaskvõrk).

Reaktsiooni võrrandid on järgmised:



Lämmastikdioksiidi reageerimisel veega saadaksegi lämmastikhape:



Tehtud katse ja toodud keemilised võrrandid iseloomustavad lämmastikhappe tootmist.

Niisiis on katalüsaator selleks vahendiks, mis võimaldab ammoniaagi oksüdeerimisel saada lämmastikoksiidi. Tööstuses kasutatakse katalüsaatorina plaatina ja roodiumi sulamit.

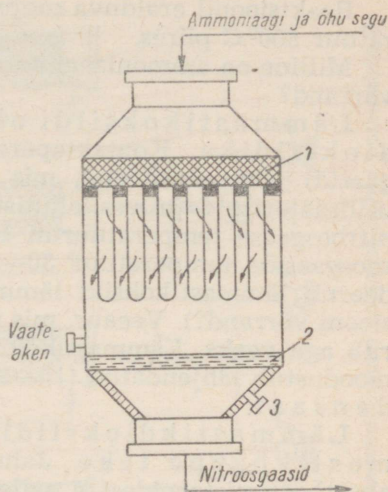
Kuna ammoniaagi katalüütilise oksüdeerumise reaktsioon on praktiliselt pöördumatu, võib protsessi läbi viia normaalarõhul (1 at). Optimaalseks temperatuuriks on seejuures 800°C. Sellel

temperatuuril saadakse 98—99% lämmastikdioksiidi, kusjuures lämmastikku tekib vaid 1—2%.

Oksüdeerimiseks kasutatav õhk tuleb tolmust ja teistest lisanditest eelnevalt hoolikalt puhastada. Vastasel korral vähendavad nad katalüsaatori aktiivsust või rikuvad selle (katalüsaatori mürgid). Ammoniaagi kontsentratsioon ammoniaagi ja õhu segus peab olema ruumalaliselt 10—11%. Need on tingimused, mis tagavad 98—99%-lise lämmastikoksiidi saagise ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel normaalarõhul.

Joonis 93. Kontaktparaadi skeem:

1 — keraamilised torud, 2 — katalüsaatori võrk, 3 — vesinikupõleti.



Sünteetilise lämmastikhappe tootmine normaalarõhul.

Käesoleval ajal leiavad lämmastikhappe saamisel kasutamist normaal- ning ka kõrgel rõhul töötavad seadmed. Normaalarõhul töötavad seadmed on lihtsamad ning nende teenindamine on kergem. Lämmastikoksiidi absorbeerimise süsteem on neil aga mahukas.

Tutvume normaalarõhul töötava lämmastikhappe tootmise seadmega järgmise skeemi (joonis 94) põhjal. Käsitleme lämmastikhappe sünteesi vastavalt protsessi kemismile kolme staadiumina.

Ammoniaagi oksüdeerumine. Puhastatud õhk juhitakse soojusvahetajasse 1, kus tema temperatuur tõuseb kuumade nitroosgaaside (NO , N_2 , O_2 ja veeauru segu) soojuse arvel 200—250°C-ni. Soojusvahetajast suunatakse soojendatud õhk segistisse 2. Sinna juhitakse samal ajal ka ammoniaaki. Ammoniaagi ja vesiniku segu, milles on umbes 10% ammoniaaki, pumbatakse vastava pumba abil kontaktparaati 3. Kontaktparaadis toimubki ammoniaagi katalüütiline oksüdeerumine ja tekib lämmastikok-

siid. Kontaktparaadi skeem on toodud joonisel 93. Kontaktparaadi ülaosas puhastatakse gaasisegu veel kord poorsetes keraamilistes torudes 1. Kontaktparaadi alaossa on paigutatud katalüsaator — plaatina ja roodiumi sulamist võrgud 2. Katalüsaatori pinna suurendamiseks on võrgud punutud väga peentest traatidest. Sellise võrgu 1 cm^2 suurusel pinnal on ligi 1000 ava.

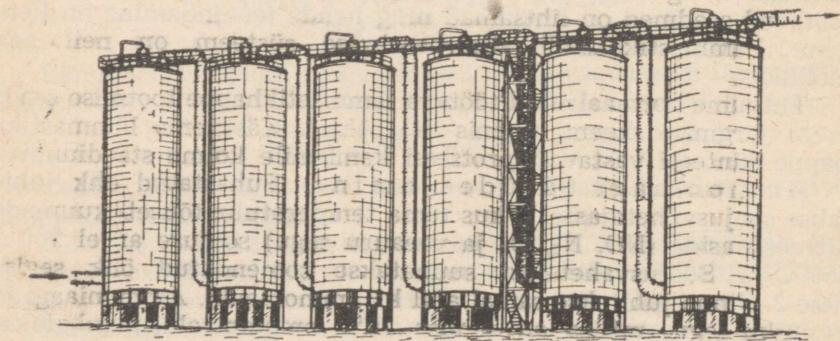
Selleks et algaks ammoniaagi oksüdeerumisreaktsioon, kuumutatakse algul katalüsaatoriks olevat võrku vesinikupõleti leegiga 3. Seejärel juhitakse aparati gaasisegu.

Reaktsioonil eralduva soojust arvel püsib katalüsaatori temperatuur 800°C piires.

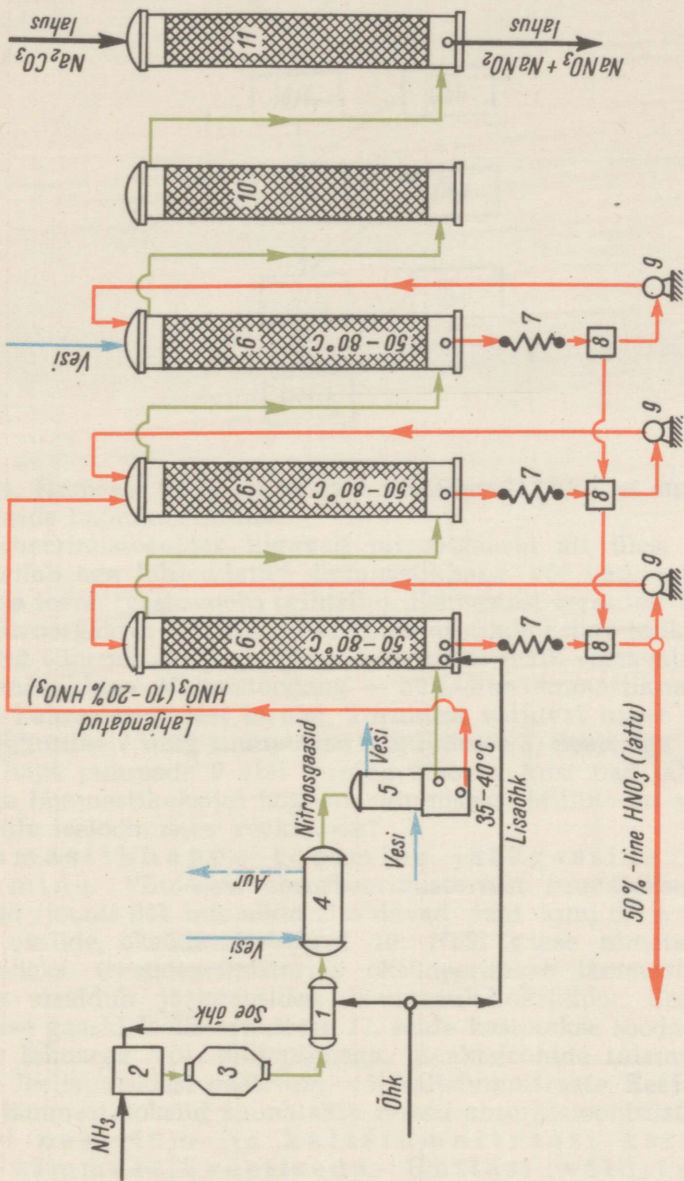
Milline on ammoniaagi katalüütilise oksüdeerumise reaktsiooni võrrand?

Lämmastikoksiidi oksüdeerumine lämmastikdioksiidiks. Kontaktparaadist suunatakse gaasid (nitroosgaasid) jahutussüsteemi, mis koosneb soojusvahetajast 1, katel-utilisaatorist 4 ja vesijahutist 5. Katel-utilisaatoris jahutatakse nitroosgaase temperatuurini $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Jahutis langeb aga nitroosgaaside temperatuur $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ -ni. Selliselt jahutatuna oksüdeerub lämmastikoksiid lämmastikdioksiidiks (milline on reaktsiooni võrrand?). Veeaur, mis sisaldub nitroosgaasides, kondenseerub aga veeks. Lämmastikdioksiidi reageerimisel tekkinud veega moodustub lahjendatud ($10\text{--}20\%$ -line) lämmastikhape, nn. kondensaat.

Lämmastikdioksiidi absorbeerimine ja lämmastikhappe teke. Jahutist 5 suunatakse kondensaat ühte absorbeerimistornidest 6 selle kastmiseks. Nitroosgaasid suunatakse samuti absorptsioonisüsteemi, mis koosneb 6—10 tornist (joonis 95). Absorbeerimistornide kõrgus on kuni 20 m, diameeter 5 m. Seest on nad täidetud keraamiliste rõngastega, et suurendada vee või lahjendatud lämmastikhappe kokkupuutepinda nitroos-

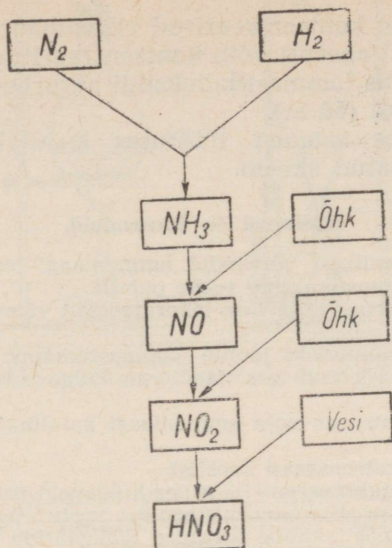


Joonis 95. Lämmastikhappetööstuse absorbeerimistornid.



Joonis 94. Skeem sünteetilise lämmastikhappe tootmise kohta normaalarhul:

1 – soojusvahetaja, 2 – segisti, 3 – kontaktparaat, 4 – katal-utilisaator, 5 – vesi jahuti, 6 – absorbeerimistorn, 7 – happe jahuti, 8 – koguja, 9 – pump, 10 – oksüdeerimistorn, 11 – leelistorn.



gaasidega. Esimesse torni suunatakse täiendavalt õhku, et suurendada gaaside hapnikusisaldust.

Absorbeerimistornides liiguvad nitroosgaasid alt üles, neile vastu voolab aga lahjendatud lämmastikhape või vesi, millega kastetakse torne (vastuvoolu printsiip). Esimestest tornidest suunduvad nitroosgaasid järgmistesse. Lämmastikdioksiidi hulk neis aga järjest väheneb ning igas järgnevas tornis tekib vastavalt lahjem lämmastikhape. Valmistoodang — 50%-line lämmastikhape — saadakse kahest esimesest tornist. Tornidest väljuvat hapet jahutatakse jahutites 7 ning suunatakse kogujatesse 8. Sealt aga pumpatakse hape pumpade 9 abil tornide ülaossa, kust nad lähevad jälle uute lämmastikoksiidi koguste sidumiseks. Milline on sellele staadiumile iseloomustav reaktsioon?

Lämmastikhappe tootmise jääkgaaside ära kasutamine. Viimasest absorbeerimistornist suunatakse nitroosgaasid (joonis 94), mis nüüd sisaldavad vaid kuni 0,8% lämmastiku oksiide, oksüdeerimistorni 10. Neid gaase nimetatakse jääkgaasideks. Oksüdeerimistornis oksüdeeritakse lämmastikoksiidid, mis sisaldub jääkgaasides, lämmastikdioksiidiks. Seejärel suunatakse gaasid leelistornidesse 11, mida kastetakse sooda 18–20%-lise lahusega või lubjapiimaga. Reaktsioonide tulemusena saadakse leelistornidest naatrium- või kaltsiumnitraate. Seejuures eralduv lämmastikoksiid suunatakse uuesti absorptsioonisüsteemi. Saadud naatrium- ja kaltsiumnitraati kasutatakse lämmastikväetisena. Ühtlasi välditakse ka õhu saastumist lämmastiku oksiididega. Kontsentreeritud lämmastikhappe saamiseks destilleeritakse lahjenda-

tud lämmastikhape kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva aine juuresolekul. Vahetult võib kontsentreeritud lämmastikhape saada tööstustes, kus lämmastikdioksiidi absorbeerimine vee poolt toimub kõrgel rõhul (50 at).

Lämmastikhape saamist tööstuses kujutab kokkuvõtlikult leheküljel 163 esitatud skeem.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada keemilised võrrandid ammoniaagi oksüdeerumise kohta a) lämmastiku, b) lämmastikoksiidi tekke puhul.
2. Millisel kahel erineval teel on laboratoorselt võimalik saada lämmastikhapet?
3. Millisteks staadiumideks jaotub lämmastikhape tootmise protsess? Kirjutada reaktsiooni võrrand igas staadiumis kulgeva keemilise reaktsiooni kohta.
4. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi katalüütiliseks oksüdeerimiseks normaalarhul?
5. Missugune on nitroosgaasi koostis?
6. Kirjeldada kontaktaparaati ja selles kulgevaid protsesse.
7. Miks kasutatakse absorbeerimistornides vastuvoolu põhimõtet?
8. Jutustada lämmastikhape tootmise jääkgaaside kasutamisest.
9. On antud kolm katseklaasi, milledes on vastavalt lahjendatud sool-, väävel- ja lämmastikhape. Teha kindlaks, millises katseklaasis on mingi hape.
10. Lämmastiku reageerimisel hapnikuga radioaktiivse kiirguse toimel tekkis 13,44 liitrit lämmastikoksiidi. Kui palju lämmastikku võttis reaktsioonist osa?
11. Mitu kilogrammi lämmastikoksiidi tekib kontaktaparaadis 510 kilogrammist ammoniaagi ja õhu segust, kui viimane sisaldab 10% ammoniaaki?
12. Mitu kilogrammi 63%-list lämmastikhapet võib saada ühest tonnist ammoniaagist, kui lämmastikhape saagis on 92%?
13. Mitu kilogrammi 100%-list lämmastikhapet võib saada 200 m³-st ammoniaagist, kui lämmastikhape saagis on 90%?

3. Nitraatide tootmine.

Suuremat osa toodetavatest nitraatidest kasutatakse lämmastikväetistena. Järgnevalt käsitleme tähtsamate nitraatide tootmist

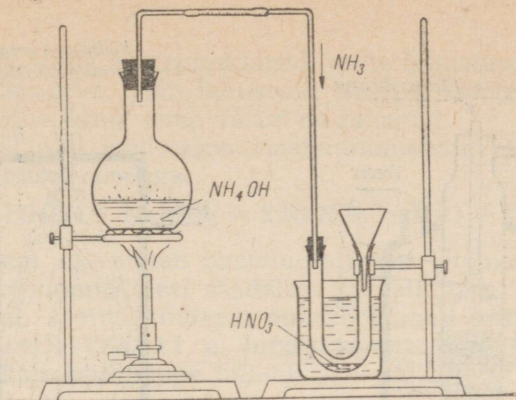
Ammooniumnitraadi tootmine.

Suurima tähtsusega lämmastikväetiseks Nõukogude Liidus on ammooniumnitraat (NH₄NO₃). Seda tingib tema suur lämmastiksisaldus (33 %).

Juba D. Mendelejev pidas ammooniumnitraati kõige väärtuslikumaks lämmastikväetiseks. Põhjalikult uuris ammooniumnitraadi agrokeemilisi omadusi nõukogude agrokeemik D. Prjanišnikov, pidades seda tulevikuväetiseks.

Selgitame ammooniumnitraadi tootmist järgmise katsega.

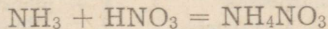
Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 96. Kolbi valame 10%-list ammoniaagi vesilahust (või paneme sinna am-



Joonis 96. Seadis ammooniumnitraadi saamiseks laboratooriumis.

mooniumkloriidi ja kustutatud lubja segu) ning suleme ta korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. U-kujulisse torusse, mida jahutame külma veega, valame 2—3 milliliitrit lahjendatud lämmastikhapet (1: 1). Seejärel soojendame kolbi nõrgalt, et ammoniaak eralduks pikkamööda.

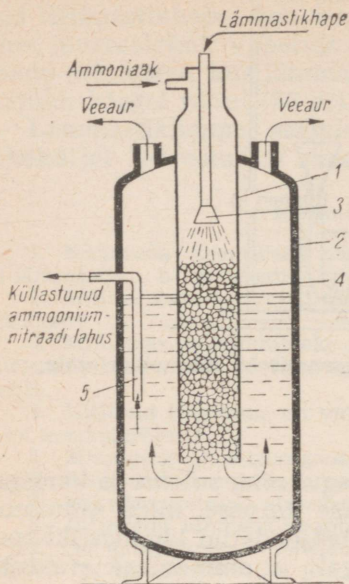
Eralduv ammoniaak, läbides lahjendatud lämmastikhapet, reageerib sellega, kusjuures tekib ammooniumnitraat:



Reaktsioonil eraldub palju soojust, mille tõttu jahutusvesi soojeneb. Kui lämmastikhape on neutraliseeritud, aurustame tekkinud lahusest mõne tilga klaasplaadil või portselankausis. Saadud kristalne aine ongi ammooniumnitraat.

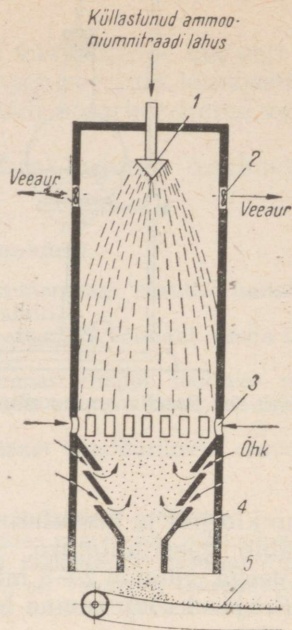
Tööstuses saadakse ammooniumnitraati samuti lahjendatud lämmastikhappe neutraliseerimisel ammoniaagiga. Neutraliseerimisaparaat koosneb kahest teineteisesse asetatud erineva läbimõõduga silindrist (joonis 97). Sisemine silinder ehk nn. reaktsioonikamber 1 täidetakse $\frac{3}{4}$ kõrguseni keraamiliste rõngastega 4, et sellega suurendada reageerivate ainete kokkupuutepinda. Reaktsioonikambrisse juhitakse ülevalt gaasilist ammoniaaki, samasse pihustatakse ka lämmastikhapet. Mõlemate ainete reageerimisel tekkinud ammooniumnitraadi lahus soojeneb keemiseni reaktsioonil vabaneva soojuse arvel ning voolab reaktsioonikambri põhjas olevate aukude kaudu välismisse silindrisse ehk nn. aurustamiskambrisse 2. Vee osalisel eraldumisel aurustamiskambris tekkinud küllastunud ammooniumnitraadi lahus (sisaldab kuni 98 % NH_4NO_3) juhitakse jahutamiseks ja kristalliseerimiseks nn. granuleerimistornidesse, kust saadakse juba granuleeritud, s. t. teraline toode.

Granuleerimisega hoitakse ära ammooniumnitraadi paatumine laos seismisel ning tagatakse hästi külvatava väetise saamine. Gra-



Joonis 97. Skeem neutraliseerimis-aparaadist, mida kasutatakse ammooniumnitraadi tootmiseks:

1 — reaktsioonikamber, 2 — aurustamiskamber, 3 — pihusti, 4 — keraamilised rõngad, 5 — hüdrauliline lukk.



Joonis 98. Skeem granuleerimistornist:

1 — pihusti, 2 — ventilaator, 3 — õhuavad, 4 — punker, 5 — linttransportöör.

nuleerimistorni tegevust selgitab joonisel 98 toodud skeem. Ültalt torni pihustatud kuum ammooniumnitraadi küllastunud lahus, puutudes kokku alt torni imetava õhuga, jahtub ning, kaotades niiskust, tahkub. Seejuures tekkivad ammooniumnitraadi tilgakujulised terakesed kogunevad torni põhjas olevasse punkrisse, kust nad toimetatakse transportööriga kuivatisse ning sealt lattu Valmistoodde pakitakse niiskuskindlatesse (bitumineeritud) kottidesse.¹

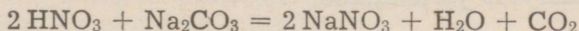
Teiste nitraatide tootmine.

Looduslikust tšiili salpeetrist, mis sisaldab naatriumnitraati segus naatriumkloriidi jt. ainetega, saadakse naatriumnitraati järgmiselt. Looduslik tšiili salpeeter peenestatakse ja lahustatakse kuumas vees. Jahutamisel kristalliseerub naatriumnitraat

¹ Granuleeritud ammooniumnitraadi hügroskoopsuse vähendamiseks kaetakse väetiseterad õhukese parafiinikihi. See aeglustab niiskumisprotsessi.

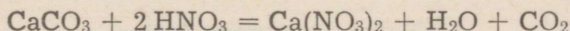
lahusest välja, kuna naatriumkloriid, mille lahustuvus sõltub väga vähe temperatuurist, jääb lahusesse. Tšiili salpeetrit kasutatakse tänapäeval vähe, kuna tema varud on piiratud.

Käesoleval ajal toodetakse naatriumnitraati lämmastikhappe neutraliseerimisel soodaga:



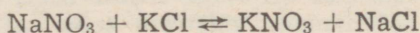
Kõige enam aga annab naatriumnitraati lämmastikhappetööstus, kus naatriumnitraati saadakse kõrvalainena leelistornidest. See võimaldab lämmastikhapet otstarbekamalt kasutada.

Kaltsiumnitraati e. lubisalpeetrit $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ saadakse lubjakivist lämmastikhappe toimel:



Kaaliumnitraati esineb vähesel määral looduslikult nagu naatriumnitraatigi. Nõukogude Liidus on tema leiukohaks Kesk-Aasia. Looduslik kaaliumnitraat on tekkinud nitrifitseerumisprotsessi tulemusena.

Tööstuslikult saadakse kaaliumnitraati kaaliumkloriidi reageerimisel naatriumnitraadiga:



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada õpitud lämmastikväetisi. Millised neist on nitraadid, millised mitte?
2. Kirjeldada ammooniumnitraadi laboratoorse tootmise katset ning kirjutada vastava reaktsiooni võrrand.
3. Kirjeldada ammooniumnitraadi tootmist tööstuses.
4. Mis on granuleerimine? Milleks granuleeritakse väetisi?
5. Teha ammoonium-, kaalium- ja naatriumnitraadi kvalitatiivne määramine.
6. Lähtudes kaaliumkarbonaadist saada kaaliumnitraati. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada, mitu kilogrammi puhast kaaliumkarbonaati kulub 26 kilogrammi kaaliumnitraadi saamiseks, kui saagise protsent teoreetiliselt on 94.
7. Arvutada kaltsiumnitraadi protsendiline koostis.
8. Mitu kilogrammi ammoniaaki kulub 1 tonni ammooniumnitraadi tootmiseks? Protsessi skeem on järgmine: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. Ammoniaaki kadu on 1,5%.
9. Mitu grammi ammooniumnitraati võib saada, kui 50 grammi 40%-lise lämmastikhappe neutraliseerimiseks kulutati 7,5 liitrit ammoniaaki (arvestades, et reaktsioonil ei ole kadusid)?
10. Mitu grammi ammooniumnitraati saadi, kui 200 g 60%-lise lämmastikhappega reageeris 44 liitrit ammoniaaki?
11. Pealtväetamiseks tuleb põllu igale hektarile anda 12 kilogrammi lämmastikku. Kui palju kulub selleks: a) naatriumnitraati, milles on 10% lisandeid, b) ammooniumnitraati, milles puuduvad muud lisandid?
12. Kolme vaali lämmastikhappe neutraliseerimiseks kulutati 150 grammi soodat. Mitu grammi naatriumnitraati ja mitu liitrit süsihappegaasi eraldus seejuures?

§ 9. Fosfor — *Phosphorus*.

Keemiline märk P.

Aatomkaal 31; järjenumber 15.

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

1. Valge ja punane fosfor.

Fosforil, samuti kui hapnikul, väävlil ja süsinikul, on mitu alltroopset teisendit. Tähtsamateks neist on valge ja punane fosfor.

Valge fosfor on tahke, valge või kollaka värvusega vaha-taoline läbipaistev aine. Seepärast nimetatakse teda vahel ka kollaseks fosforiks. Külma on valge fosfor rabe, toatemperatuuril muutub ta aga pehmemaks, mistõttu teda saab noaga lõigata. Valge fosfori erikaal on 1,8. Ta sulab 44°C ja keeb 280°C juures. Vees ta praktiliselt ei lahustu, küll aga piirituses, süsinikdisulfiidis (CS_2), bensiinis ja teistes orgaanilistes lahustites.

Valge fosfor võib süttida juba nõrgal hõõrdumisel tekkiva soojuste arvel (näiteks noaga kuivalt lõikamisel). Peenestatult võib ta aga süttida ka iseenesest (süttimispunkt 40°C). Kui näiteks kasta filterpabeririba fosfori lahusesse süsinikdisulfiidis ja lasta süsinikdisulfiidil seejärel aurustuda, süttib pabeririba. Seega on valge fosfor väga tuleohtlik ning teda hoitakse ja lõigatakse vee all. Pimedas valge fosfor helendub.

Valge fosfor on väga mürgine. Juba väikesed kogused (0,15 g) mõjuvad surmavalt. Vastumürgina kasutatakse lahjendatud vasksulfaadi või kaaliumpermanganaadi lahust. Fosforimürgistuse korral ei tohi haigele anda piima juua.

Põlev fosfor võib tekitada raskesti paranevaid haavu ning põhjustada vere üldist mürgistust. Seepärast tuleb valge fosfori käsitsemisel olla äärmiselt ettevaatlik. Teda tuleb võtta tangidega või pintsetiga, mitte mingil juhul aga käega. Fosfori tekitatud põletushaavu tuleb esmalt pesta kaaliumpermanganaadi (KMnO_4) lahusega ja alles siis loputada veega ning siduda.

Punane fosfor on tumepunane pulber. Punase fosfori erikaal on 2,2. Ta sulab ligi 600°C juures. Punane fosfor ei lahustu vees ega ka süsinikdisulfiidis. Võrdleme järgnevalt punase ja valge fosfori süttimistemperatuure.

Katse 1. Asetame metallplaadikesele teatud kaugusele teineteisest veidi valget ja punast fosforit ja kinnitame plaadi statiivi

külge. Soojendame nüüd plaadikese serva punase fosfori lähedalt (joonis 99). Millega seletada leegist kaugemal asuva valge fosfori süttimist varem?

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

Punane fosfor ei ole keemiliselt nii aktiivne nagu valge fosfor. Õhu käes oksüdeerub ta aeglaselt. Et võrrelda valge ja punase fosfori omadusi, täidame vihikusse järgmise tabeli.

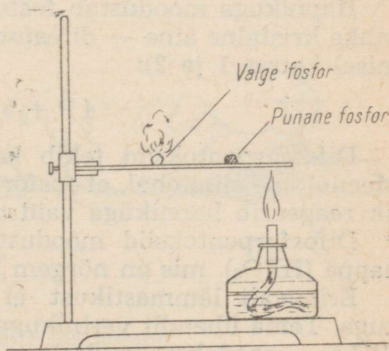
Omadused	Valge fosfor	Punane fosfor

Lahtrisse «Omadused» märgime: 1) erikaal, 2) mürgisus, 3) keemiline aktiivsus, 4) lahustuvus süsinikdisulfiidis ja vees, 5) süttimispunkt, 6) helendumine, 7) sulamispunkt.

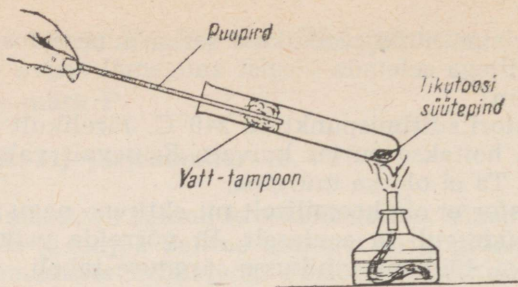
Nii valge kui ka punase fosfori põlemissaaduseks on difosforpentoksiid (P_2O_5). Teisi põlemisprodukte ei teki. Millise järelduse võib sellest teha?

Pikemaajalisel soojendamisel ($280\text{—}340^{\circ}\text{C}$) ilma õhu juurdepääsuta ning ka valguse kestval toimel muutub valge fosfor punaseks fosforiks. Punane fosfor võib omakorda valgeks fosforiks muutuda, kuigi punane fosfor on valgest fosforist püsivam.

Katse 2. Paneme kuiva katseklaasi poole hernetera suuruse koguse punast fosforit. Fosfori lähedal katseklaasis hoiame klaaspulka. Kuumutame nüüd katseklaasi kohalt, kus asub fosfor. Algul tekib valge suits (P_2O_5). Edasisel kuumutamisel tekivad katseklaasi seintele ja klaaspulgale kollakad valge fosfori piisakesed. Lõpetanud kuumutamise, võtame klaaspulga katseklaasist välja. Sellel



Joonis 99. Valge ja punase fosfori süttivuse võrdlemine.



Joonis 100. Valge fosfori saamine punase fosfori kuumutamisel.

olev fosfor süttib. Kraapides klaaspulgaga katseklaasi seintelt valget fosforit, võib see ka õhus süttida.

Katseks võib punase fosfori asemel kasutada tikutooside süütepinda (sisaldab punast fosforit) koos paberikihiga, kusjuures klaaspulga asemel võib kasutada puupirru ümber keeratud vatt-tampooni (joonis 100).

Mida võib täheldada, kui katse viiakse läbi pimedas ruumis?

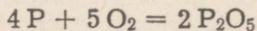
Millise järelduse võib teha valge fosfori muutumisest punaseks ja vastupidi?

Märkus. Valge fosfori kõrvaldamiseks asetada katseklaas ja klaaspulk mõneks päevaks kaaliumpermanganaadi lahusesse. Puupird ja vatt-tampoon tuleb aga kohe põletada.

2. Fosfori keemilised omadused.

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

Hapnikuga moodustab fosfor mitu oksidi, millest tähtsaim on tahke kristalne aine — difosforpentoksiid (valge suits fosfori põlemisel katkes 1 ja 2):

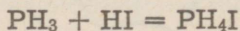


Difosforpentoksiid tekib ka fosfori aeglasel oksüdeerumisel. Meenutame siinkohal, et fosforiga samas rühmas paiknev lämmastik reageerib hapnikuga vaid teatud tingimustel. Millistel?

Difosforpentoksiid moodustab veega reageerimisel metafosforhappe (HPO_3), mis on nõrgem hape kui lämmastikhape.

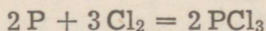
Erinevalt lämmastikust ei reageeri fosfor vahetult vesinikuga. Tema ühendit vesinikuga — fosfiini ehk fosforvesinikku (PH_3) — saadakse kaudselt.

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



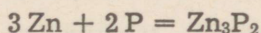
Fosfooniumisoolad sarnanevad koostiselt ammooniumisooladega. Nad on aga väga ebapüsivad ja lagunevad veega kokkupuutumisel tagasi halogeenvesinikuks ja fosfiiniks.

Energiliselt reageerib fosfor klooriga, süttides kloori atmosfääris iseenesest. Reaktsiooni tulemusena tekib fosfortrikloriid (PCl_3):



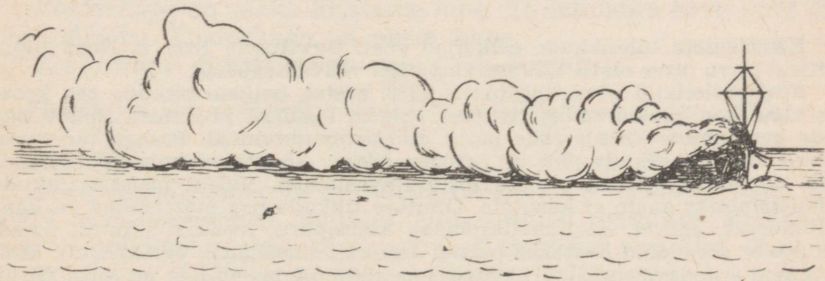
Fosfori keemilistest omadustest ilmneb, et tal on lämmastikust nõrgemad mittemetallilised omadused. Sedasama tuleb öelda, võrreldes fosforit väävliga (VI rühmas) ja klooriga (VII rühmas).

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

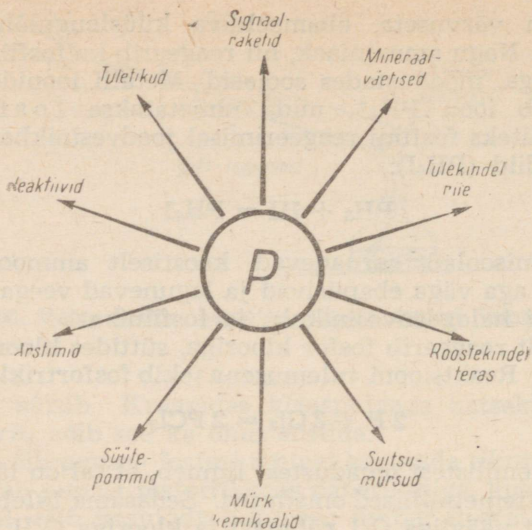


3. Fosfori ja selle ühendite kasutamine.

Punast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses. Sõjaasjanduses kasutatakse valget fosforit süütepommide ja -mürskude valmistamiseks ning suitsukatte tekitamiseks. Fosfori põlemisel tekkiva difosforpentoksiidi osakesed seovad ahnelt õhuniiskust ja moodustavad paksu valge udu (joonis 101). Peale selle kasutatakse fosforit veel kemikaalide ja arstimate valmistamiseks.



Joonis 101. Suitsukatte tekitamine.



Joonis 102. Fosfori ja tema ühendite kasutamine.

Fosfori ühendit tsingiga — tsinkfosfiidi (Zn_3P_2) — kasutatakse põllumajanduses näriliste — hiirte, rottide ja suslikute hävitamiseks.

Fosforhappe soolasid kasutatakse väga suurtes kogustes mineraalväetistena. Laialdaselt kasutatakse neid ka pesupulbrite valmistamisel (näiteks pesupulber trinaatriumfosfaat). Sellise pesupulbri kasutamisel sadenevad välja Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ioonid, mille tulemusena vesi pehmeneb. Järjest suurema ulatuse võtab fosforiühendite, eriti aga fosfororgaaniliste ühendite kasutamine taimekaitsevahenditena põllumajanduses (tiofossi ja karbofossi kasutatakse näiteks lehetäide, kapsa- ja peedikärbse vastsete tõrjeks).

Fosfori ja tema ühendite kasutamisest annab ülevaate joonis 102.

Kaasaegsete tuletikkude eelkäijad võeti tarvitusele 1805. a. Need tikud süttisid pirru otsas oleva tikupea kastmisel väävelhappesse.

Fosfortuletikud võeti kasutusele 1833. aastal. Selliste tikkude pea koosnes algul kaaliumkloraadist (KClO_3), valgest fosforist ja liimist. Nende tikkude kasutamine kutsus esile palju mürgistusjuhtumeid. Praegu tarvitusel olevad «ohutud tikud» ehk nn. «rootsi tikud» (hakati valmistama Rootsis 1855. a.) leiutati pärast punase fosfori avastamist. Valget fosforit tikkude valmistamiseks enam ei kasutata. Ohutute tikkude pea materjaliks on kaaliumkloraat, väävel, kaaliumdikromaat, klaasipuru, mennik, liim jt. ained. Tikukarbi süütepinna kaetakse punast fosforit, klaasipuru, tsinkoksiidi, liimi jt. aineid sisaldava massiga. Tikupea- ja süütepinna retsepte on väga palju.

Hõõrdumissoojuse toime, mis tekib tikupea hõõrumisel karbi süütepinna vastu, muutub punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib õhus ja süütab tikupea ning seejärel tiku.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks ei leidu fosforit looduses vabas olekus?
2. Nimetada fosfori tähtsamaid looduslikke ühendeid.
3. Mis on allotroopia?
4. Mis tõestab, et valge ja punane fosfor on sama keemilise elemendi allotroopsed teisendid?
5. Milliseid ohutustehnika nõudeid tuleb silmas pidada töötamisel valge fosforiga?
6. Millistel tingimustel muutub punane fosfor valgeks fosforiks ja vastupidi?
7. Koostada fosfori aatomi ehituse skeem ja näidata, kuidas ja millisteks ioonideks ta võib muutuda.
8. Missugune on fosfori valents järgmistes ühendites: P_2O_5 , P_2O_3 , PH_3 , Ca_3P_2 , HPO_3 , H_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$?
9. Arvutada, kui suures apatiidi $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2]$ koguses sisaldub 600 g fosforit.
10. Kui palju fosforit on 3 tonnis fosforiidis $[Ca_3(PO_4)_2]$, kui see sisaldab 40% aherainet (lisandeid)?
11. Kui palju fosforit oksüdeerus, kui tekkis 14,4 g difosforpentoksiidi ja lähteaine sisaldas 99% puhast fosforit?
12. Põleva fosfori toimel tekkinud põletushaavu pestakse ka 1%-lise hõbenitraadi lahusega. Kui palju hõbenitraati ja destilleeritud vett kulub 200 g sellise lahuse valmistamiseks?
13. Mitu kilogrammi fosforit sisaldub 50 kg kontides, milles on 58% $Ca_3(PO_4)_2$?

§ 10. Fosfori ühendid hapnikuga.

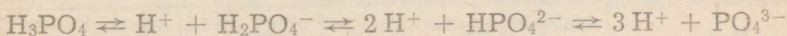
1. Fosforhapped.

Difosforpentoksiidi (P_2O_5) kõrval, mis tänu tema hügrokoop-susele leiab kasutamist vett siduva ainenä, on fosfori hapnikuühenditeks fosforhapped. Tutvume nendega.

Tähtsaimaks fosforhappeks on nn. ortofosforhape (H_3PO_4), mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt fosforhappeks.

Fosforhape on tahke kristalne aine. Ta lahustub hästi vees ega ole mürgine. Fosforhape on püsiv hape.

Fosforhape dissotsieerub vees järk-järgult:



Fosforhappe dissotsiatsiooniasste 0,1 n lahuses on 27%.

Fosforhape reageerib aluselistes oksiidides ja alustega nagu teisedki mineraalhapped. Metallid, mis asuvad metallides aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad fosforhapest vesiniku välja.

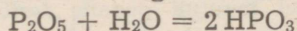
Tööstuses saadakse fosforhapet ta looduslike soolade — fosfo-riitides või apatiitides töötlemisel väävelhappega:



Fosforhape lahuse on kergesti eraldatav vees peaaegu lahustumatust kaltsiumsulfaadist. Lahjendatud happe kuumutamisel vesi aurustub ja saadakse kontsentreeritud hape.

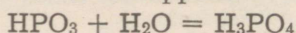
Fosforhapet kasutatakse väetiste ja fosforhappe soolade saamiseks.

Peale fosforhappe tuntakse veel metafosforhapet (HPO_3), mis tekib difosforpentoksiidi reageerimisel veega:



Metafosforhape on ühealuseline hape, mistõttu ta tekitab vaid lihtsoolasid — metafosfaate. Ta on tahke läbipaistev aine, mis lahustub hästi vees. Metafosforhape on väga mürgine. Praktistist tähtsust tal ei ole.

Metafosforhappe vesilahuse keetmisel või kauaaegsel seismisel liidab metafosforhappe molekul endaga ühe vee molekuli ja muutub kolmealuseliseks ortofosforhappeks:



Kuiva ortofosforhappe kuumutamisel tekib veel üks fosforhape — pürofosforhape ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Kuna fosforhappe dissotsieerumisel eralduvad divesinikfosfaatioonid (H_2PO_4^-), vesinikfosfaatioonid (HPO_4^{2-}) ja fosfaatioonid (PO_4^{3-}), siis on võimalikud ka nimetatud ioone sisaldavad soolad: fosfaadid ehk ortofosfaadid (lihtsoolad) ning vesinik- ja divesinikfosfaadid (happelised soolad). Näiteid fosforhappe soolade kohta on toodud tabelis 12.

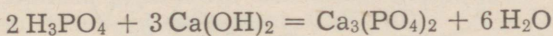
Kasutades soolade lahustuvuse tabelit (lisa 6), tutvume fosfaatide lahustuvusega. Millise seaduspärasuse võib leida fosfaatide lahustuvuses?

Võrdleme nüüd kaltsiumfosfaadi ja happeliste kaltsiumfosfaatide lahustuvust.

Tabel 12.

Happejääk- ioonid Katioonid	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Na^+	NaH_2PO_4 naatrium- divesinikfosfaat	Na_2HPO_4 naatrium- vesinikfosfaat	Na_3PO_4 naatriumfosfaat
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ kaltsium- divesinikfosfaat	CaHPO_4 kaltsium- vesinikfosfaat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kaltsiumfosfaat
NH_4^+	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ammoonium- divesinikfosfaat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ammoonium- vesinikfosfaat	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ammooniumfosfaat

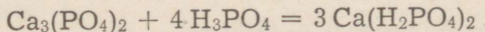
Katse. Viime katseklaasi paar tilka lahjendatud fosforhapet (1 : 10) ning niisutame sellega katseklaasi seinu. Happe ülejäägi eemaldame katseklaasist. Valame seejärel katseklaasi lubjavett, kuni tekib hägu — kaltsiumfosfaat $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$:



Millise järelduse võib teha kaltsiumfosfaadi lahustuvuse kohta?

Lisame nüüd mõned tilgad fosforhapet.

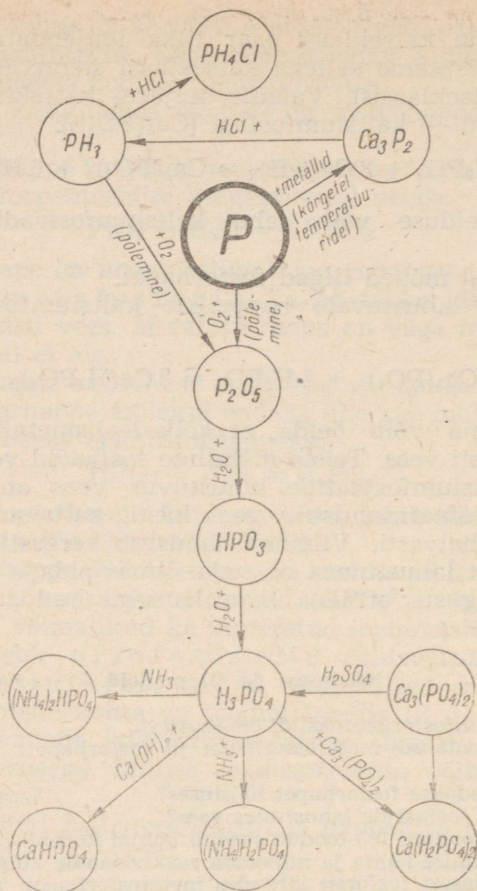
Hägu kaob lahustuvate happeliste kaltsiumfosfaatide tekke tõttu:



Kokkuvõttena võib öelda, et kõik leelismetallide fosfaadid lahustuvad hästi vees. Teiste metallide fosfaadid vees ei lahustu. Happeliste kaltsiumfosfaatide lahustuvus vees on erinev. Kaltsiumdivesinikfosfaat lahustub vees hästi, kaltsiumvesinikfosfaat (CaHPO_3) aga halvasti. Viimane lahustub kergesti hapetes. Fosfaatide erinevat lahustuvust on vaja silmas pidada nende kasutamisel mitmesuguste erineva happelisusega muldade väetamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada difosforpentoksiidi omadustest.
2. Kuidas saadakse metafosforhapet ja fosforhapet? Nimetada nende omadusi.
3. Kuidas saadakse fosforhapet tööstuses?
4. Milline on fosfaatide lahustuvus vees?
5. Koostada joonisel 103 toodud skeemi põhjal keemilised võrrandid fosforiühendite tekkimise kohta ja nimetada reaktsioonide kulgemise tingimusi.
6. Saada punasest fosforist lähtudes metafosforhapet. Tõestada katseliselt, et on tekkinud hape.
7. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus ammooniumvesinikfosfaadis ja ammooniumdivesinikfosfaadis.
8. 20 ml ühemolaarsele fosforhappe lahusele lisati 20 ml ühemolaarset naatriumhüdroksiidi lahust. Missugune on tekkinud lahuse reaktsioon?
9. Arvutada, kui palju fosforhapet tuleb võtta kahe liitri a) detsimolaarse, b) detsinormaalse lahuse valmistamiseks.
10. 25 ml fosforhappe lahuse tiitrimiseks kulub 20 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust. Leida fosforhappe lahuse normaalsus.
11. Mitu kilogrammi 45%-list fosforhapet võib saada 90 kg fosforiidist, mis sisaldab 60% kaltsiumfosfaati?
12. Kui palju difosforpentoksiidi reageeris veega, kui seejuures moodustus metafosforhapet a) 0,6 mooli, b) 230 g, c) 15 kg?
13. Lahusele, mis sisaldas 0,93 g fosforhapet, lisati 100 g 0,2%-list kaltsiumhüdroksiidi lahust. Mitu grammi sadet tekkis?
14. Kui palju kaltsiumfosfaati kulub a) 180 kg, b) 1,55 t fosfori saamiseks, kui fosfori saagis on 96% teoreetilisest?



Joonis 103. Fosfori ja tema ühendite seose skeem.

§ 11. Fosforvæetised.

1. Tooraine fosforvæetiste tootmiseks.

Tooraineks fosforvæetiste tootmisel on looduslikud fosforiühendid — fosforiidid ja apatiidid. Fosforiite ja apatiite võib väljendada ühesuguse valemiga $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Erinevus apatiidi ja fosforiidi vahel seisneb vaid nende geoloogilises tekkes. Kaltsiumfosfaadi molekul võib apatiidi puhul olla seotud kaltsiumfluoriidi või kaltsiumkloriidiga. Kõige enam on levinud nn. fluorapatiit —

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Harvem esineb kloorapatiiti. Apatiitid on looduses väga laialt levinud. Ligi 95% kogu maakoore fosforist esineb apatiitide näol.

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

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

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

Fosforiidid on paiguti anorgaanilise tekkega, paiguti aga orgaanilise tekkega. Viimaste hulka kuuluvad ka Eesti NSV-s esinevad fosforiidilademed. 400—500 miljonit aastat tagasi, kui praegune Eesti NSV territoorium oli mere all, hakkasidki kujunema fosforiidilademed mereloomakeste — ooboluste kodadest. Fosforiidi-maardlad paiknevad piki kogu Eesti põhjarannikut Paldiskist kuni Narvani. Põhjalikumalt on uuritud Maardu ja Aseri fosforiidi-maardlaid. Fosforiidivarud moodustavad meie vabariigis umbes 150 miljonit tonni, millest Maardu piirkonnas asub 50 miljonit tonni.

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

Väiksema tähtsusega tooraineteks fosforvæetiste tootmisel on metallurgia kõrvalsaadused ja loomade kondid, mis olid ajalooliselt esimeseks tooraineks fosforvæetiste tööstuse jaoks.

AKADEEMIK FERSMAN.

Aleksandr Jevgenjevits Fersman sündis 1883. a. Peterburis. Noort Fersmani huvitasid eriti mineraloogia ja geoloogia.

Lõpetanud 1901. aastal gümnaasiumi, astus Fersman Odessa ülikooli. Otsustava tähtsusega Fersmani edasisele tegevusele oli 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.

Pärast ülikooli lõpetamist oli Fersmani peamiseks uurimisalaseks geo-keemia, teadus, mis tegeleb maapõue keemiliste elementide uurimisega. Ta on selle uue teadusharu rajaja.

Tsaari isevalitsuse süingeil aastail puudusid noorel teadlasel nii ainelised vahendid kui ka võimalused veel uurimata Venemaa alade tundma-õppimiseks. Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni suutsid end täielikult avaldada Fersmani hiilgavad teaduslikud ja organisatoorsed võimed. Samuti teostusid tema unistused Venemaa loodusvarade igakülgsest uurimisest ja nende laialdasest praktilisest kasutamisest.



A. Fersman (1883—1945).

V. I. Lenini direktiividel hakkas Teaduste Akadeemia 1918. a. süstemaatiliselt uurima maavarasid. Aastal 1919 valiti 36-aastane Fersman akadeemikuks.

Korraldati rida suuri ekspeditsioone Fersmani vahetul juhtimisel. Ta jõudis viibida nii Koola poolsaare tundras, Kesk-Aasia kõrbetes, Taga-Baikali taigas 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. Kirovi toetusel. Põhjas avastati rikkaimad apatiidi-, niklimaagi-, nefeliini- ja teiste maavarade lademed, mille baasil algas keemia suurkäitiste ehitamine.

1925. a. käis Fersman Kesk-Aasia väävlileiukohtades, kuhu seejärel rajati NSV Liidu esimene väävli tehase.

Fersman oli meie kodumaa maavarade väsimatu otsija ning uurija, väljapaistev teadlane, organisaator ja ühiskonnategelane, suurepäraste geoloogia-alaste populaarteaduslike raamatute autor. Ta jättis teadusele rikka pärandi. Tema poolt koostatud teaduslike ja populaarteaduslike tööde arv ületab 1000. Tema töödest on eesti keeles ilmunud näiteks «Huvitav geokeemia» ja «Lugusid mineraalidest».

Väsimatu ja pingeline töö laostasid tema tervise. 1943. a. haigestus Fersman tõsiselt, kuid ei suutnud end lahti kiskuda teaduslikust tööst. Ta suri aastal 1945.

2. Tähtsamad fosforväärtised.

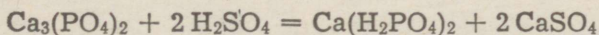
Fosforiidi- ja apatiidijahu on hästi peeneks jahvatatud fosforiit või apatiit. Kuid looduslikud fosforiidid on vähe kõlblikud väetisteks, sest nad sisaldavad fosforit vees raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina $[Ca_3(PO_4)_2]$. Fosforiitides sisalduva fosfori omastatavuse määr sõltub nii taimeliigist kui ka mullast.

Lupiin, tatar ja hernes omastavad fosforiidis oleva fosfori hästi, kuna teraviljadel tavaliselt puudub võime omastada fosforiidist fosforit. Taimede erinev võime omastada fosforit vees raskesti lahustuvast fosforiidist on seletatav taimejuurte eritiste erineva happelisusega. Mustmuldadel kasvavad teraviljad ei suuda omastada fosforiidist fosforit, kuna happelistel turvas- ja soomuldadel ning leetmuldadel kasvavad taimed omastavad seda hästi. Selle põhjuseks on asjaolu, et turvasmullas muutub fosforiit orgaaniliste hapete toimel lahustuvateks ühenditeks.

Fosforiidijahu saadakse kaevandatava fosforiidi rikastamisel ja rikastatud fosforiidi jahvatamisel. Maardus kasutatakse nii kuivrikastamist kui ka märgrikastamist ehk floteerimist. Viimane meetod võimaldab tunduvalt tõsta taimedele kasuliku aine sisaldust fosforiidis. (See viis võimaldab fosforiidijahu P_2O_5 -sisalduse tõsta 20%-lt 30%-le.) Põllumajandusele antava rikastatud fosforiidijahu toodang kasvab Eesti NSV-s seitseaastaku jooksul 650 000 tonnini.

Selleks et fosforiitides sisalduv fosfor viia paremini lahustuvasse ja taimedele kättesaadavasse olekusse, töödeldakse neid keemiatööstuses superfosfaadiks, topeltsuperfosfaadiks ja pretsipitaadiks.

Superfosfaat on tähtsaim fosforvæetis. Superfosfaadi saamiseks töödeldakse fosforiidi- või apatiidijahu lahjendatud (64—68%) väävelhappega. Väävelhappe toimel muutub fosforiidi kaltsiumfosfaat $[Ca_3(PO_4)_2]$ vees lahustuvaks kaltsiumdivesinikfosfaadiks $[Ca(H_2PO_4)_2]$, millest kultuurtaimed on võimelised kiiresti fosforit omastama:

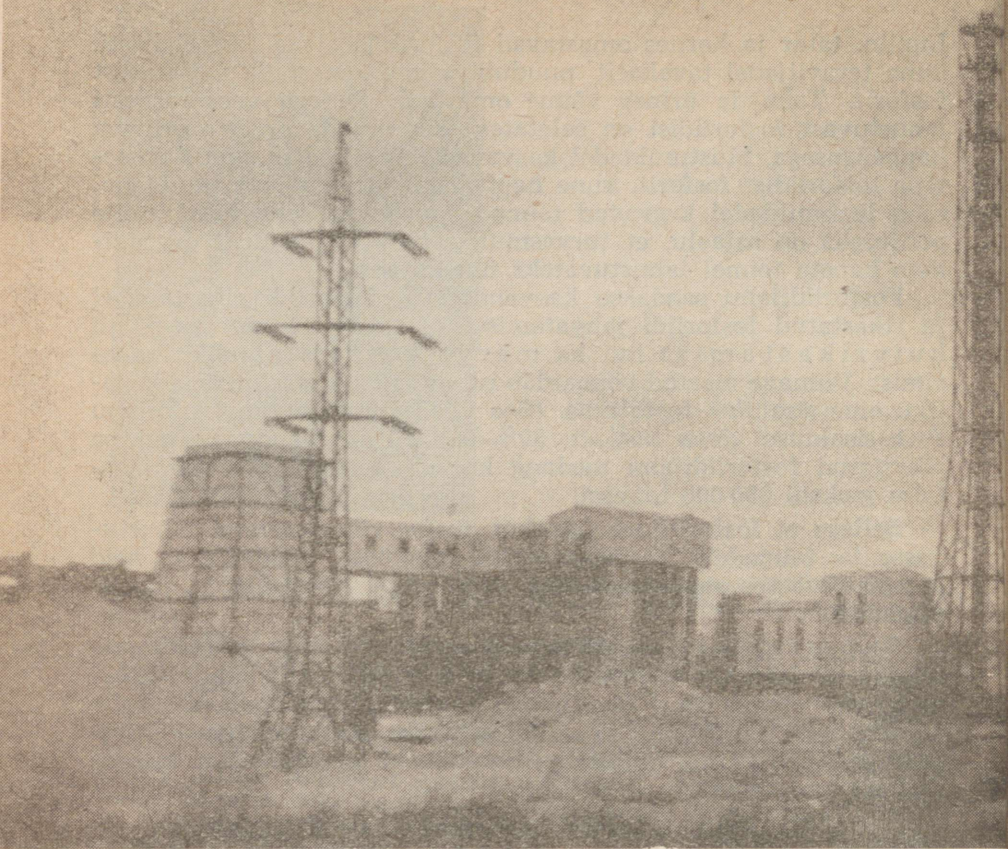


Saadud kaltsiumdivesinikfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi ($CaSO_4$) segu nimetataksegi superfosfaadiks. Lisandite tõttu on superfosfaadis 16—18% P_2O_5 (teoreetiliselt peaks ta sisaldama 23,8% P_2O_5). Superfosfaadis olev kips on siin ballastiks (ta on taimedele tarbetu, vähendab vætise P_2O_5 -sisaldust ning suurendab vætise veokulusid).

Maardu Keemiakombinaadis toodetakse superfosfaati Koola poolsaarelt sisseveetava rikastatud ja peenestatud apatiidi, nn. apatiidikontsentraadi baasil, mis sisaldab kuni 40% P_2O_5 . Superfosfaaditehas lasti Maardus käiku 1956. aastal.

Peale fosforiidijahu ja superfosfaadi toodab Maardu Keemiakombinaat veel nn. segafosfaati. Selleks lisatakse superfosfaadile võrdne kogus fosforiidijahu ja segatakse. Happelistel muldadel annab selle vætise kasutamine superfosfaadiga võrreldes paremaid tulemusi. Seitseaastaku lõpuks toodab Maardu Keemiakombinaat segafosfaati koguses, milleks kasutatakse ära ligi üks viiendik kombinaadi kogu superfosfaaditoodangust.

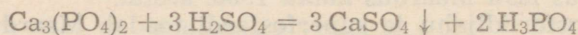
Et superfosfaati oleks võimalik külvata koos viljaseemnega,



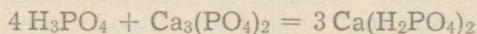
Joonis 104. Maardu superfosfaaditehas.

granuleeritakse teda. Granuleeritud superfosfaadi eelis seisneb veel selles, et ta säilitamisel ei paatu.

Topeltsuperfosfaat.¹ Kaltsiumsulfaadist vaba fosforväetise saamiseks toimitakse fosforiidijahusse lahjendatud väävelhappega, mida võetakse aga sedavõrd rohkesti, et tekib fosforhape. Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Reaktsioonil tekkiv kaltsiumsulfaat sadestub ning eraldatakse filtreerimisega fosforhapest. Aurustamisega kontsentreeritud fosforhappe lahusele lisatakse seejärel fosforiiti sellises koguses, et tekiks kaltsiumdivesinikfosfaat:

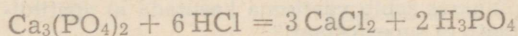


¹ Varem nimetati rikastatud superfosfaadiks.

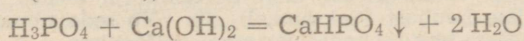


Seda kaltsiumsulfaadist vaba fosforvæetist nimetatakse topeltsuperfosfaadiks. See on vees lahustuv fosforvæetis, mis sisaldab 45—50% P_2O_5 .

Pretsipitaat. Topeltsuperfosfaadi valmistamise teeb suhteliselt kalliks fosforhappe lahuse aurustamine. Seda ei pruugi teha näiteks pretsipitaadi tootmisel. Selle vâetise valmistamiseks vajaliku vaba fosforhappe saamiseks toimitakse fosforiidijahusse soolhappega:



Reaktsiooni tulemusena saadakse lahus, mis koosneb kaltsiumklooriidist ja fosforhapest. Soolhappes lahustumatud aherained, nagu liiv, savi jt., setivad põhja. Sademest eraldatud lahusele lisatakse lubjapiima. Viimase reageerimisel fosforhappega tekib kaltsiumvesinikfosfaat ($CaHPO_4$), mis sadestub:



Tekkinud kaltsiumvesinikfosfaat, mida nimetatakse pretsipitaadiks, eraldatakse lahusesse jäänud kaltsiumkloriidist filtrite abil.

Pretsipitaat on väga hea fosforvæetis, mis sisaldab 30—35% P_2O_5 . Kuigi pretsipitaat on vees lahustumatu (selle tõttu ei uhuta teda mullas sügavamale), omastavad taimed pretsipitaadist kergesti fosforit. See on tingitud taimejuurte happeliste eritiste toimest væetisesse.

Toomasjahu saadakse metallurgiatööstuses kõrvalainena fosforirikaste malmide töötlemisel teraseks (toomasmenetlus). Toomasjahus 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 sobib happeliste soo- ja leetmuldade väetamiseks.

Termofosfaadid. Toomasmenetlusel vabaneva räbu kasutamine væetisena näitas, et ka kõrgel temperatuuril saadud fosforiühendid on taimede poolt omastatavad. Seetõttu saigi võimalikuks nn. termofosfaatide tootmine. Termofosfaate saadakse näiteks apatiidi või fosforiidi kokkusulatamisel naatriumsulfaadi või soodaga. Saaduseks on peenike pulber, mis sisaldab ligi 30% P_2O_5 . Leeliselise iseloomu tõttu sobib see væetis eriti happelistele muldadele. Eriti tulus on termofosfaatide valmistamine apatiidijahust, sest viimasele piisab apatiidi floteerimisel saadavate jääkide lisamisest. Need lisandid sisaldavad nii naatrium- kui ka kaaliumkarbonaati.

Kondijahu koosneb peamiselt kaltsiumfosfaadist. Teda on soovitatav kasutada happelistel muldadel.

Mitmekülgsed (kombineeritud) væetised. Paljudel juhtudel vajatakse väetamiseks mitte ainult fosforit, vaid samuti kaaliumi ja lämmastikku. Seepärast on hakatud viimasel ajal valmistama væetisi, mis sisaldavad mitut taimedele tarvilikku toiteelementi. Tähtsamad nendest on: ammofoss ($NH_4H_2PO_4$), diammofoss [$(NH_4)_2HPO_4$], leunafoss¹ [$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$] ja ammofoska [$(NH_4)_2HPO_4$, KCl ja NH_4NO_3 segu]. Ammofoskat on võimalik valmistada erineva toiteelementide (N, P ja K) sisaldusega.

Baktervæetisena annab häid tulemusi nn. fosforbakteriin, mis muudab mullas olevad fosforiühendid taimedele kättesaadavaks. Fosforbakteriini kasutatakse koos mineraalvæetistega.

Küsimusi ja ülesandeid.

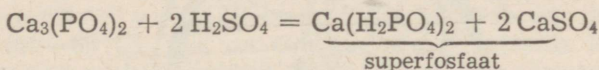
1. Nimetada tooraineid, millest valmistatakse fosforvæetisi.
2. Näidata kaardil Nõukogude Liidu tähtsamad fosforiidi leiukohad.
3. Milles seisneb fosforiidi rikastamine?
4. Kuidas hinnatakse taimedele kasuliku aine sisaldust fosforvæetistes?
5. Millises pinnases sobib væetisena kasutada a) apatiidi- või fosforiidi-jahu, b) segafosfaati, c) superfosfaati?
6. Kirjutada reaktsiooni võrrandid superfosfaadi, topeltsuperfosfaadi ja pretsipitaadi saamise kohta.
7. Mis ühist on toomasjahul ja termofosfaatidel?
8. Nimetada tähtsamaid mitmekülgsed væetisi.
9. Milles seisnevad granuleeritud superfosfaadi eelised?

¹ Et leunafossi valmistatakse meil Berezniki ja teistes kombinatsioonides ning ei veeta sisse Leunast (Saksamaal), siis võib seda nimetada «ammooniumfosfosulfaadiks» ehk lühendatult «ammofossiks».

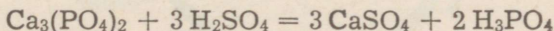
10. Teha katseliselt kindlaks, kas antud fosforvætis sisaldab lahustu-
vat fosfaati.
11. Arvutada lämmastiku ja fosfori protsendiline sisaldus leunafossis.
12. Kui palju superfosfaati saadi 15,5 kg kaltsiumfosfaadi reageerimisel
vajaliku väävelhappe kogusega?
13. Kui palju pretsipitaati võib saada 39,2 kg fosforhapest?
14. Põllumajanduses on tavaks avaldada vätiste fosforisisaldust ümber-
arvutatuna difosforpentoksiidile (P_2O_5). Arvutada P_2O_5 -sisaldus protsentides
fosforhappes, superfosfaadis, topeltsuperfosfaadis ja pretsipitaadis.

3. Superfosfaadi tootmine.

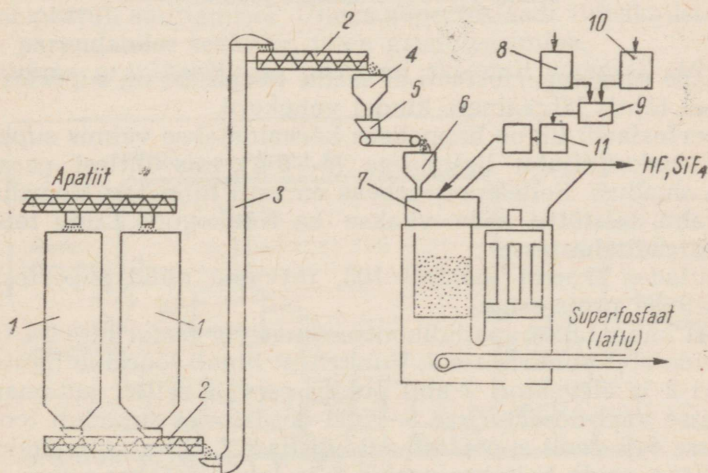
Superfosfaadi tooraineks on eelnevalt jahvatatud ja rikastatud fosforiit või apatiit (nn. kontsentraat), mida töödeldakse väävel-
happega. Nagu juba varem märgitud, kulgeb superfosfaadi tekke-
protsessis järgmine reaktsioon:



On aga teada, et superfosfaadil on alati happeline reaktsioon,
mis on tingitud fosforhappe sisaldusest. Kõrvuti kaltsiumdi-
vesinikfosfaadiga tekib ka fosforhappet:

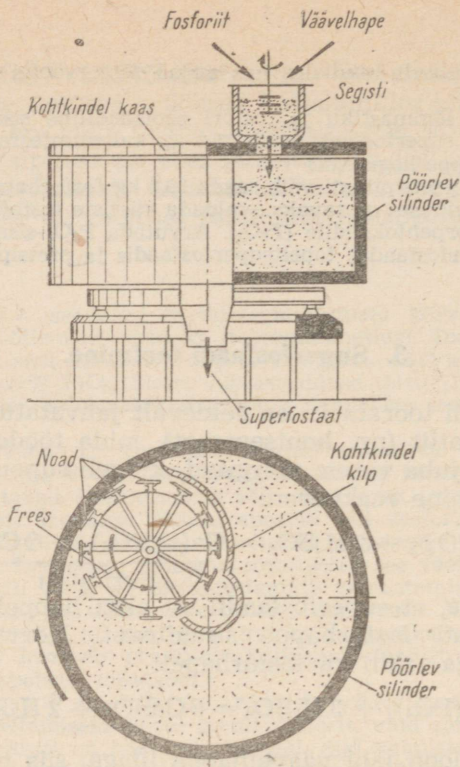


Kui viia reaktsioon läbi väävelhappe liiaga, siis moodustub vaid



Joonis 105. Superfosfaadi tootmise skeem:

- 1 — punker, 2 — tigutransportöör, 3 — elevaator, 4 — punker,
5 — kaal-dosaator, 6 — punker, 7 — segisti, 8 — väävelhappe
paak, 9 — segisti, 10 — veepaak, 11 — kontsentratomeeter.



Joonis 106. Superfosfaadi tootmine.

fosforhappe ning superfosfaati ei saada. Seepärast on superfosfaadi tootmisel tähtis lähteainete kindel vahekord.

Superfosfaadi liigne happelisus kõrvaldatakse valmis superfosfaadile fosforiidijahu lisamisega (5—6%), mis ühtlasi parandab väetise omadusi. Selleks otstarbeks on eriti hinnatav Maardu fosforiidijahu, mistõttu seda viiakse ka Nõukogude Liidu teistesse superfosfaaditehastesse.

Kasutades skeemi joonisel 105, tutvume nüüd superfosfaadi vooltootmise protsessiga.

Laost suunatakse apatiidikontsentraat või fosforiidijahu transportööride abil punkritesse 1. Punkritest liigub tooraine tigutransportööri 2 ja elevaatori 3 abil punkrisse 4 ja sellest automaatselt töötavasse kaal-dosaatorisse 5. Kaal-dosaatorist suundub tooraine punkrisse 6 ja sealt superfosfaadisegistisse 7. Sinna suunatakse ka väävelhape, mida hoitakse paagis 8 ja lahjendatakse veega segistis 9. Vett hoitakse paagis 10. Saadud väävelhappe lahuse kontsentratsiooni kontrollitakse aga nn. kontsentratomeetris 11. Seejärel doseeritakse vajalik kogus umbes 67—68%-list väävelhapet

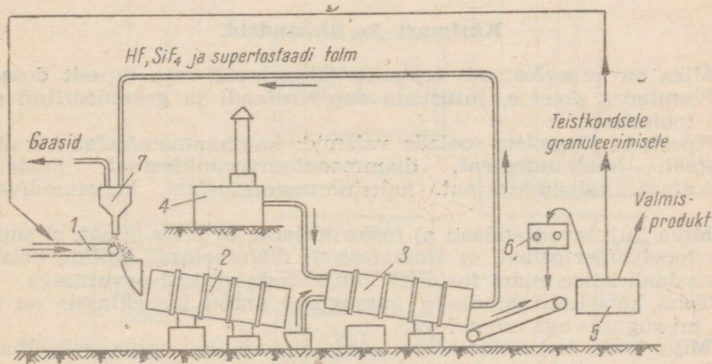
superfosfaadisegistisse 7. Viimases tõuseb segu, nn. pulbi temperatuur kuni 120°C -ni. Apatiidi kasutamise korral eraldub reaktsioonil fluorvesinikku (HF), mis on lähteaineks väärtusliku taimekaitsevahendi — naatriumfluorosilikaadi (Na_2SiF_6) ja muude produktide tootmisel.

Pulp kujutab endast püdelat massi, mis sisaldab reageerimata kaltsiumfosfaati, kipsi (CaSO_4) ja fosforhapet. Pulp viibib segistis paar minutit ning lastakse seejärel aeglaselt pöörlevasse silindrisse (joonis 106), kus jätkub superfosfaadi tekkimise protsess. Silindri seinad ja põhi on valmistatud raudbetoonist. Silindris paikneb karussellfrees, mis on varustatud nugadega ja mis pöörleb silindrile vastupidises suunas. Kõrge temperatuuri tõttu vesi aurustub, kips ja kaltsiumdivesinikfosfaat aga kristalliseeruvad. Selle tulemusena tahkestub valmis superfosfaat. Karussellfreesi noad löikavad tardunud superfosfaadi massist õhukesti laaste. Spetsiaalsed kraapijad viivad need kergesti pulbristuvad laastud linttranspordile ja sealt lattu. Laos toimub 15—20 ööpäeva jooksul superfosfaadi nn. järelvalmimine. Seda takistab aga kõrge temperatuur ($50\text{--}60^{\circ}\text{C}$), mis on tingitud superfosfaadis kulgevatest mitmesugustest reaktsioonidest. Selle vältimiseks tõstetakse superfosfaadikuhilad laos iga 3—4 päeva järel vastava sildkraana abil ümber. Järelvalmimise lõpul lisatakse fosforiidijahu ($5\text{--}6\%$). Miks?

Superfosfaadi granuleerimine.

Suhteliselt suure niiskuse ja fosforhappe sisalduse tõttu superfosfaat paatub säilitamisel. Üheks superfosfaadi füüsikaliste omaduste parandamise teeks on tema granuleerimine.

Jälgime granuleerimise protsessi skeemilt joonisel 107. Lint-



Joonis 107. Superfosfaadi granuleerimise seadme skeem:

- 1 — linttransporditöö, 2 — granulaator, 3 — kuivatustrummel, 4 — ahi, 5 — sõel, 6 — purusti, 7 — puhastussüklon.

transportöör 1 viib superfosfaadi granulaatorisse 2, mis kujutab endast kaldu asetsevat pöörlevat trumlit. Pulbrilist superfosfaati piserdatakse granulaatoris veega (15—17%). Pulbriline superfosfaat juhitakse koos tekkinud graanulitega kuivatustrumlis 3, kuhu suubub ahjust 4 kuum õhk. Nüüd juhitakse superfosfaat sõelte 5. Graanulid läbimõõduga alla 2 mm suunatakse uuesti granulaatorisse 2. Graanulid läbimõõduga üle 4 mm lähevad purustisse 6 ja seejärel uuesti sõelte 5. Valmisprodukt läheb pakimisele ja lattu.

Kuivatustrumlist väljuvad gaasid suunatakse puhastustsüklo-nisse 7, kus neist eraldatakse superfosfaaditorm. Seejärel juhitakse gaasid pesemistorni, et püüda kinni fluorvesinik ja ränitetetrafluoriid (SiF₄).

Granuleeritud superfosfaadi kasutamine võimaldab muu hulgas tunduvalt väetist kokku hoida, teda on parem kottidesse pakkida ja transportida.

4. Topeltsuperfosfaadi tootmine.

Topeltsuperfosfaadi tootmine sarnaneb tavalise superfosfaadi tootmisega. Fosforhape segatakse peenestatud fosforiidiga. Tahkestunud segu peenestatakse pärast väetise valmimist ning granuleeritakse. Vaba fosforhappe neutraliseerimiseks lisatakse lupja, fosforiidijahu või ammoniaaki. Saaduseks on suurema P₂O₅-sisaldusega (45—50%) vees hästi lahustuv ja hea külvatavusega väetis. Topeltsuperfosfaadi toime sarnaneb tavalise superfosfaadi toimega.

Topeltsuperfosfaadi, pretsipitaadi ja ammofossi valmistamiseks kulub enamik tööstuses toodetavast fosforhapest.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks on superfosfaadi tootmise lähteaineid vaja täpselt doseerida?
2. Kasutades skeeme, jutustada superfosfaadi ja granuleeritud superfosfaadi tootmisest.
3. Koostada järgmiste soolade valemid: kaaliummetafosfaat, kaltsiummetafosfaat, kaaliumfosfaat, diammooniumvesinikfosfaat, naatriumdive-sinikfosfaat, kaltsiumfosfaat, kaltsiumvesinikfosfaat, kaltsiumdive-sinikfosfaat.
4. Mida kujutavad endast: a) fosforiidijahu, b) pretsipitaat, c) superfosfaat, d) topeltsuperfosfaat, e) ammofoss, f) diammofoos? Milline neist väetistest sisaldab kõige enam fosforit? Põhjendada vastust arvutusega.
5. Teha katseliselt kindlaks, missuguses antud katseklaasis on superfosfaat, missuguses aga ammofoss.
6. Mitu tonni kaltsiumfosfaati töödeldi vajaliku hulga väävelhappega, kui sealjuures saadi 10,12 tonni superfosfaati?
7. Mitu kilogrammi superfosfaati saadi 32 kg kaltsiumfosfaadi reageerimisel väävelhappega, kui superfosfaadi saagis oli 85%?
8. Arvutada, mitu kilogrammi kipsi sisaldub viies tonnis superfosfaadis.

9. Kui palju topeltsuperfosfaati võib saada, lähtudes a) 0,5 t, b) 930 kg kaltsiumfosfaadist, kui võtta topeltsuperfosfaadi saagiseks 100%?

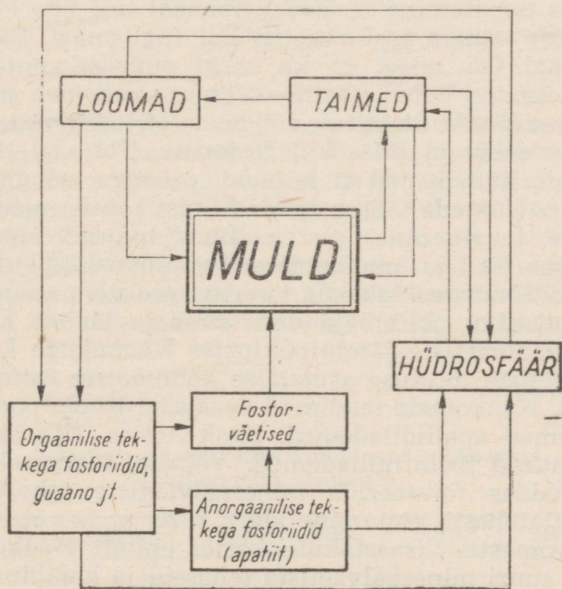
10. Kui palju topeltsuperfosfaati võib saada, lähtudes a) 1 t, b) 200 kg kaltsiumfosfaadist, kui produkti saagis on 92% teoreetilisest?

11. Kui palju kaltsiumfosfaati ja 80%-list fosforhapet vajatakse 3 t topeltsuperfosfaadi saamiseks, kui selle saagis on 98% teoreetilisest.

12. Pretsipitaadi saamiseks kasutati 49 kg fosforhapet. Kui palju kulus reaktsiooniks tahket kaltsiumhüdroksiidi, milles oli 2% lisandeid?

§ 12. Fosfori ringkäik looduses.

Organismide eluprotsesside tulemusena on looduses esinevad fosforiühendid pidevas ringluses. Elusorganismide rakutuuma plasma on keeruline fosforit sisaldav aine. Selle ainega on seotud rakkude pooldumine ja kasvamine. Fosforiühendid kuuluvad nii närvikoe kui ka luukoe koostisse. Loomsed organismid ei ole võimalised mineraalset fosforit omastama. Küll aga assimileerivad mineraalset fosforit taimed. Loomsed fosforiühendid ehitatakse üles peamiselt taimsetest fosforiühenditest. Bakteritel on aga võime orgaanilisi ühendeid uuesti mineraliseerida. Nii tekkinud mineraalseid ühendeid saavad jälle kasutada taimed.



Joonis 108. Fosfori ringkäik looduses.

Intensiivsel kultuuride kasvatamisel ei piisa taimedele neist mineraalainetest, mis on tekkinud looduslike protsesside tulemusena. Iga-aastase viljasaagiga kõrvaldatakse mullast ka palju fosforisoolasid, mille tagajärjel muld muutub järjest fosforivaesemaks. Fosforipuudusel kannatab peamiselt taimede arenemine — ei valmi viljad ja seemned. Mineraalsete fosforvæetiste tarvitamisel suureneb põllukultuuride saak tunduvalt ning paraneb ühtlasi ka saagi kvaliteet (kõrsviljades suureneb valgusisaldus, peedis suhkruisaldus jne.).

Fosfori ringkäiku looduses kujutab näitlikult joonisel 108 toodud skeem.

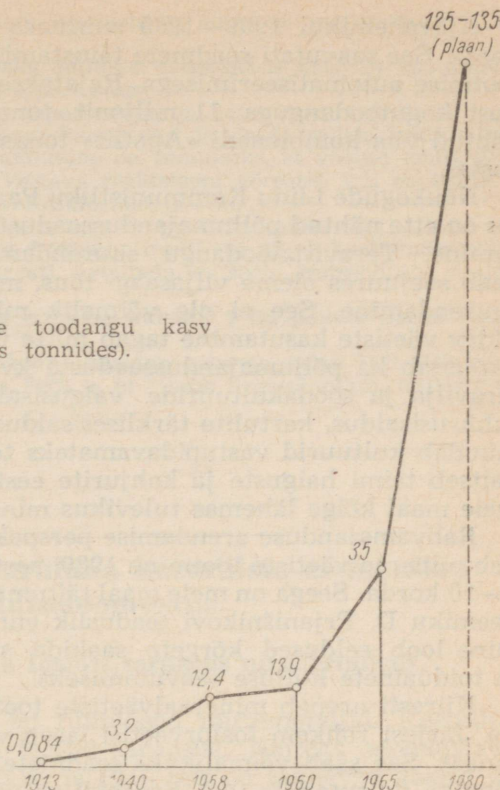
§ 13. Mineraalvæetiste tootmise arenguperspektiivid Nõukogude Liidus.

Kuni Oktoobrirevolutsioonini oli mineraalvæetiste tööstus Venemaal täiesti mahajäänud seisundis. Tsaari-Venemaal kasutati mineraalvæetisi ainult mõisnike ja kulakute põldudel ja sealgi harva. Algelises talupoja majandis ei kasutatud neid peaaegu üldse. Kõikide Venemaa mineraalvæetiste tehaste kogutoodang oli 1913. aastal kõigest 21 000 tonni. Tähtsusetu oli ka fosforvæetiste tootmine ja tarvitamine. Tsaari-Venemaal tuli ühe elaniku kohta 40—50 korda vähem fosforvæetisi 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 mineraalvæetiste tarvitamine, sest põllumajanduses algas üleminek industrialiseeritud ja mehhaniseeritud sotsialistlikule majandusele. Eesrindliku agrobioloogia ja eriti agrokeemia saavutusi kasutava sotsialistliku põllumajanduse suur ja järjest kasvav nõudmine mineraalvæetiste järele põhjustas Nõukogude Liidus võimsa mineraalvæetiste tööstuse asutamise kodumaiste fosforiidileiukohtade baasil. Nõukogude teadlased avastasid Koola poolsaarel maailma suurimad apatiidilademed. Kesk-Aasias (Karatau mägedes) avastati suured fosforiidilademed. Võimsa toorainebaasi avastamine võimaldas forsseerida mineraalvæetiste tehaste ehitamist. Uute keemiatehaste ehitamine algas 1925. a. ja võttis kohe suure ulatuse. Esimeste viisaastakute kestel ehitati Nõukogude Liidus terve rida suuri mineraalvæetiste tehaseid ja kombinäate.

1931. a. oli meie superfosfaaditööstus järele jõudnud ja möödunud reast kapitalistlikest maadest, nende hulgas ka Inglismaast.

Joonis 109. Mineraalväetiste toodangu kasv
Nõukogude Liidus (miljonites tonnides).



Viisaastakute kestel arenes mineraalväetiste tootmine eriti jõudsasti. Käesoleval ajal on Nõukogude Liit fosforväetiste toodangult Euroopas esikohal. Mineraalväetiste toodangu kasvu Nõukogude Liidus demonstreerib ilmekalt diagramm joonisel 109. Võrreldes 1959. aastaga kasvas fosforväetiste tootmine 1965. aastaks 2,6 korda. Ilmekaks näiteks, mis demonstreerib Nõukogude Liidu mineraalväetiste tööstuse tohutu suurt arenemist, on Hibiini apatiitide baasil töötava mäeakeemiakombinaadi «Apatiit» võimsuse pidev kasv.

Tabel 13.

Apatiititoodangu kasv kombinaadis «Apatiit»
(tuhandetes tonnides).

1931	1935	1938	1940	1946	1950	1955	1958
416	1533	2300	950	486	1400	2600	3450

Ajavahemikul 1959—1965 suurenes kombinaadi toodang 2,5 korda. See saavutati seadmete täiustamise ja apatiidikontsentraadi tootmise automatiseerimisega. Rajatakse juurde kaks uut kaevandust kogutoodanguga 11 miljonit tonni apatiiti aastas. On ette nähtud viia kombinaadi «Apatiit» toodang 15—17 miljoni tonnini aastas.

Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei XXIII kongressi otsustes on ette nähtud põllumajandussaaduste tootmise oluline suurendamine. Teraviljatoodangu suurendamise tähtsamaks teguriks peab seejuures olema viljasaagi tõus, mitte aga ainult külvi pinna suurendamine. See ei ole võimalik mineraalväetisi kasutamata. Pidev väetiste kasutamine tagab mitte üksnes suured saagid, vaid parandab ka põllumajandussaaduste kvaliteeti. Näiteks suureneb teravilja ja söödakultuuride valgusisaldus, juur- ja puuviljade suhkrusisaldus, kartulite tärklisesisaldus jne. Väetiste kasutamine muudab kultuurid vastupidavamateks temperatuuri kõikumistele, kaitseb taimi haiguste ja kahjurite eest. Seepärast forsseeritakse meie maal kõige lähemas tulevikus mineraalväetiste tootmist.

Rahvamajanduse arendamise perspektiivplaani kohaselt suureneb mineraalväetiste tootmine 1980. aastal võrreldes 1960. aastaga 9—10 korda. Seega on meie maal täitumas kuulsa nõukogude agrokeemiku D. Prjanišnikovi teaduslik ennustus, et väetiste kasutamine loob eeldused kõrgete saakide saamiseks põllumajanduses ja toiduainete külluse saavutamiseks.

Kiiresti areneb mineraalväetiste tootmine ka Nõukogude Eestis. Järjest rohkem fosforväetisi laseb välja Maardu Keemiakombinaat. See saab võimalikuks seadmete rekonstrueerimise ja uue tehnika juurutamise teel. Edaspidi on planeeritud ka termofosfaatide tootmine. Küllalt suurte oobolus-fosforiidi varude olemasolu tõttu on võimalik meie vabariigi fosforiiditööstust arendada niivõrd, et ta varustaks fosforväetistega mitte üksnes Eesti NSV-d, vaid ka lähemaid vennasvabariike.

Lämmastikväetisi ja esmajoones vedelväetist — ammoniaagi vesilahust — hakatakse Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaadis tootma põlevkivigaasist. Kaaliumväetiste tootmiseks Eesti NSV-s on võimalusi seoses fosforiidi kaevandamisel eemaldatava glaukoniitliivakivi ja diktüoneema kiltkivi ärakasutamisega. Eriti väärtuslikuks kaaliumväetiseks on diktüoneema kiltkivituhk. Kaaliumväetise varusid meie vabariigis hakkab oluliselt täiendama ka Kunda tsemenditehase tootmisjääk — tsemendiklinkri põletamisel tekkiv tolm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas mõjub taimedele a) kaaliumi-, b) lämmastiku- ja c) fosforiühendite puudus?
2. Kuidas täienevad mulla fosforiühendite varud?
3. Kuidas rahuldatakse loomorganismide fosforivajadust?

4. Millega saavutatakse teraviljatoodangu suurenemine vastavalt NLKP otsustele?

5. Teha katseliselt kindlaks, millises katseklaasis asub a) kaaliumkloriid, b) ammoniumnitraat, c) superfosfaat.

6. Võtta katseklaasi veidi superfosfaati ja lisada vett. Loksutada tugevasti. Saadud lahus valada teise katseklaasi ja lisada sellele kriidipulbrit. Süsihappegaasi mullikeste eraldumine on tunnuseks, et võetud lahus sisaldas superfosfaati. Kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, kui on teada, et seejuures tekib veel kaltsiumvesinikfosfaat ja vesi.

7. Toitelahuse valmistamiseks taimede pealtväetamisel võeti 1 liitri destilleeritud vee kohta a) 2,5 g kaaliumnitraati, b) 2,5 g kaaliumdivesinikfosfaati ja c) 10 g kaltsiumnitraati. Arvutada iga soola protsendiline sisaldus saadud lahuses.

8. Kui palju pretsipitaati on vaja külvata 5 ha põllule normi juures 40 kg P_2O_5 ühele ha-le?

9. Milline superfosfaadi kogus sisaldab niisama palju P_2O_5 kui a) 11 tonni sõnnikut, milles on 0,2% P_2O_5 ja b) 1 tonn linnusõnnikut, milles sisaldub 1,5% P_2O_5 ?

§ 14. Lämmastikurühma keemiliste elementide üldiseloostus.

1. Lämmastiku ja fosfori sarnasus ning erinevus.

Lämmastik ja fosfor on tüüpilised mittemetallid. Keemiliste omaduste poolest on neil teatud sarnasus. Näiteks moodustavad nad vesinikuga ühendid NH_3 ja PH_3 , mis on lõhnavad gaasid. Nii lämmastik kui ka fosfor on neis kolmevalentsed. Halogeenvesinikega annavad NH_3 ja PH_3 ammoniumi- ja fosfooniumisoolasid. Lämmastik ja fosfor moodustavad hapnikuga molekuli koostiselt sarnaseid oksiide. Oksiidides N_2O_5 ja P_2O_5 on lämmastik ja ka fosfor viievalentsed. Nimetatud oksiidid annavad veega analoogilisi happeid (HNO_3 ja HPO_3).

Järgnevalt peatume lämmastiku ja fosfori erinevustel.

Lämmastik esineb looduses vabas olekus, fosforit leidub aga tema suurema keemilise aktiivsuse tõttu ainult ühendites. Lämmastik reageerib hapnikuga väga raskesti ja ainult kõrgel temperatuuril, fosfor reageerib hapnikuga kergesti juba nõrgal soojendamisel. Lämmastik on vabas olekus gaas, fosfor aga tahke aine. Lämmastik ei ole mürgine, valge fosfor aga on mürgine.

2. Lämmastikurühm.

Lämmastiku ja fosforiga sarnasteks elementideks on veel arseen, antimon ja vismut. Koos moodustavad nad sarnaste keemiliste elementide rühma. Nimetatud elementide sarna-

sus seisneb 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 14.

Tabel 14.

	Lämmastik	Fosfor	Arseen	Antimon
Sümbol	N	P	As	Sb
Aatomkaal	14,006	30,97	74,92	121,75
Erikaal	0,885 (vedel)	1,83 (valge)	5,72 (metall)	6,69 (metall)
Sulamispunkt (°C)	—210	+44	+817	+630
Keemispunkt (°C)	—195,8	+280	+630	+1635
Agregaatolek	gaas	tahke	tahke, nõrga metalse läikega	tahke, metalse läikega
Valents vesiniku suhtes	3	3	3	3
Ühend 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
Happelised oksiidid	N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅
Happed	HNO ₂ HNO ₃	H ₃ PO ₃ HPO ₃	H ₃ AsO ₃	H ₃ SbO ₃ HSbO ₃
		H ₃ PO ₄	H ₃ AsO ₄	

Lämmastikurühma kuuluvate keemiliste elementide füüsikalised ja keemilised omadused on seaduspärases sõltuvuses aatomkaalu muutumisest. Aatomkaalu kasvades suureneb erikaal, kõrgenevad keemis- ja sulamispunktid, nõrgenevad mittemetallilised omadused, tugevnevad metallilised omadused. Lämmastiku ja fosforiga võrreldes suurema aatomkaaluga keemilised elemendid arseen ja antimon on metalliliste omadustega: neil on metalne läige, nad juhivad elektrit ja soojust.

Ülaltoodust 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.

Lämmastikurühma kuuluvatel keemilistel elementidel on vähem mittemetallilised omadused kui hapnikurühma elementidel. Nii näiteks leiame juba antimonil kõik metallilisuse tunnused.

Vaadeldes tundmaõpitud elementide keemilisi omadusi rühmade viisi, näeme, et need omadused on tihedas seoses elementide aatomkaaluga ja muutuvad pidevalt aatomkaalu suurenemise suunas.

V peatükk.

SÜSINIK JA RÄNI.

Süsinik on looduses väga levinud element. Teda leidub peaaegu kõigi ainete koostises, millega me igapäevases elus kokku puutume. Kõik organismid sisaldavad peamisena süsinikuühendeid.

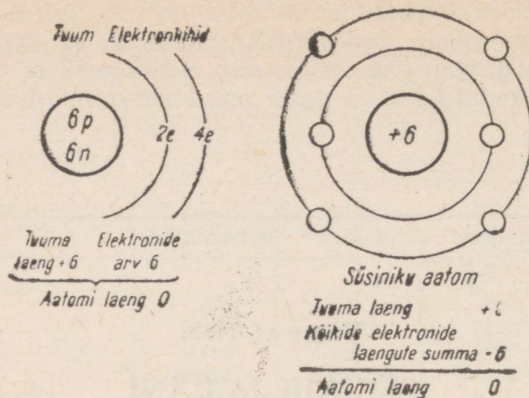
Vesteldes süsinikust, märgib geokeemia rajaja akadeemik A. Fersman raamatus «Huvitav geokeemia» järgmist: «Kujutlege sekundiks, et ei oleks mitte ühtegi rohelist lehte, ei puud ega rohuliblet. Samuti ei oleks ka loomi. Ainult mitmesuguste kivimite paljad rünkad kerkiksid Maa elutu liiva ja hääletute kõrbete keskel. Ei oleks sütt ega naftat. Veed oleksid samuti surnud. Ei oleks ei marmorit, ei lubjakive, mis oma valkja värvusega ehivad meie maastikke.»

Süsinikku on kõigi orgaaniliste ainete koostises. Ka räniühendeid leidub nii loom- kui ka taimorganismides. Räni põhjustab paljude mineraalide, kivimite ja ehitusmaterjalide mitmekesisuse.

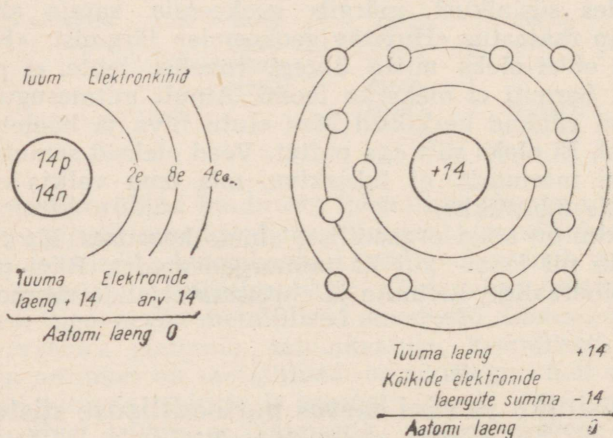
§ 1. Süsiniku ja räni asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus.

Süsinik ja räni on mittemetallilised keemilised elemendid. Nad paiknevad perioodilisuse süsteemis IV rühma peaaalarühmas. Süsiniku järjenumber on 6 ja ta asetseb II perioodis. Räni järjenumber on 14 ja ta asetseb III perioodis. Süsiniku ja räni aatomite ehitust kujutavad skemaatiliselt joonised 110 ja 111.

Nagu toodud elektronilistest skeemidest nähtub, on nii süsiniku kui ka räni aatomi väliskihil neli elektroni. Süsinik ja räni paiknevad perioodilisuse süsteemis negatiivseid ja positiivseid ioone tekitavate elementide vahel. Võiks oletada, et nad moodustavad võrdselt nii positiivselt kui ka negatiivselt neljavalentseid ioone.



Joonis 110. Süsiniku aatomi elektroniline skeem.



Joonis 111. Räni aatomi elektroniline skeem.

Sõltuvalt aatomi ehitusest süsinik ja räni aga ioone ei moodusta, s. t. ei anna elektrone ära ega võta neid ka juurde. Teiste elementidega ühinevad nad kovalentsete sidemete abil. Kuna süsinik ja räni on neljavalentsed (neli valentselektroni), siis võib neil esineda neli elektronpaari. Tuntakse ka ühendeid, milles süsinik ja räni on kahevalentsed (CO, SiO).

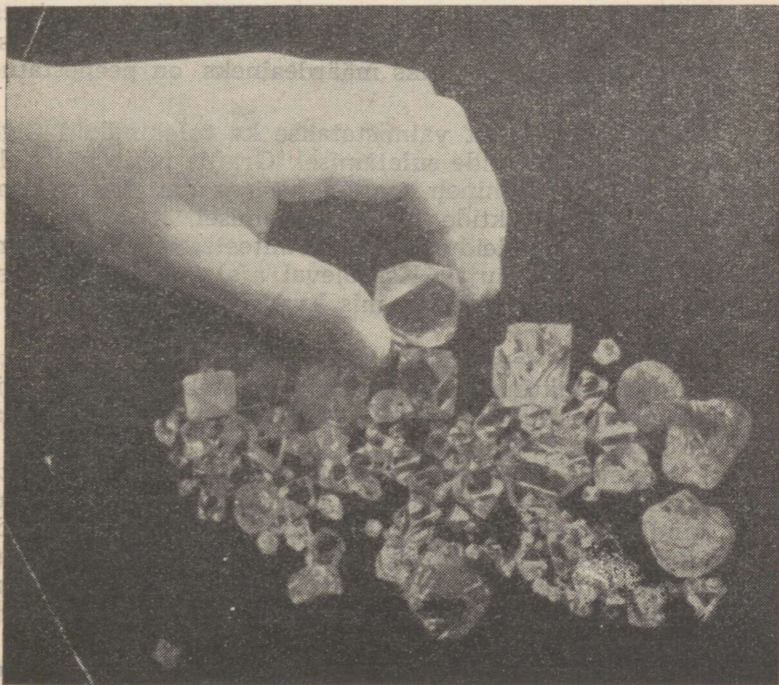
§ 2. Süsiniku allotroopia.

Süsinikku leidub looduses kahe lihtainena — teemandi ja grafiidina.

Teemant on värvuseta kristalne aine, erikaaluga 3,5. Ta murrab tugevasti valguskiiri.

Tuntud ainetest on teemant kõige kõvem. Kuid sealjuures on ta ka väga rabe. Teemandi erandlik kõvadus võimaldab teda kasutada klaasilõikamisel, kõvade kivimite ja metallide ning teiste materjalide töötlemisel. Teemantpuurimisel, mida tänapäeval rakendatakse väga laialdaselt naftatootmisel, kasutatakse torupuure, mille otsa on kinnitatud rida teemante. Teemanditolmu kasutatakse vääriskivide ja ka teemandi enda lihvimiseks.

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



Joonis 112. Jakuudi teemandid.

Teemante leidub looduses võrdlemisi harva, tavaliselt väikeste kristallidena kas kivimites või uhtliivas. Teemantide peamiseks leiualaks oli seni Aafrika. Nüüd on rikkalikud teemantide leiukohad avastatud ka Nõukogude Liidus Jakuudi ANSV-s.

Harva on looduses puhtaid ja värvuseta teemante, neid hinnatakse kõrgelt. Kõige sagedamini leidub kollase, roosa ja musta värvinguga teemante. Teemantidel ilmub pärast lihvimist ja poleerimist neile iseloomulik sära. Korrapärase kujuga lihvitud teemante nimetatakse briljantideks. Suure valguseimurdmise ja sellest tingitud «värvidemängu» tõttu kasutatakse briljante ehete valmistamisel. Teemantide kaalu avaldatakse karaatides. Üks karaat on ligikaudu 0,2 g.

Grafiit on tumehall, nõrga metalliläikega kristalne aine. Tema erikaal on 2,1—2,3. Õhus ei sütti grafiit isegi väga tugeval kuumutamisel, kuid hapnikus põleb ta süsinikdioksiidiks.

Vastandina teemandile on grafiit väga pehme ja katsudes rasvane. Ta lõhestub kergesti väga õhukesteks libledeks. Kui tõmmata grafiiditükiga üle paberi, siis jätab ta tumeda jälje. Sellel põhineb grafiidi kasutamine pliiatsite valmistamisel. Pliiatsi südamikud tehakse grafiidi ja savi segust, mille savisisaldus vähenemisega suureneb pliiatsi pehmus. Grafiidipulbrit tarvitatakse määrdeõlide asemel kõrgetel temperatuuridel töötavate masinade määrimiseks. Väga heaks määrdeaineks on peenestatud ja õliga segatud grafiit.

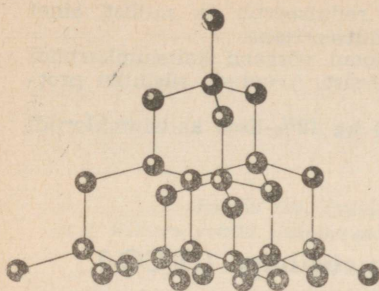
Grafiidi ja savi segust valmistatakse ka tulekindlaid tiigleid, mida kasutatakse metallide sulatamisel. Grafiit juhib hästi elektrit. Sellel-omadusel põhineb grafiidi kasutamine elektrotehnikas elektroodide, liugkontaktide jm. valmistamisel.

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

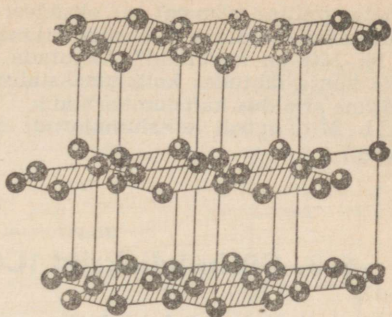
Asjaolu, et nii teemandi kui ka grafiidi põletamisel tekib ainsa põlemisproduktina süsinikdioksiid, tõestab, et meil on nimetatud lihtainete puhul tegemist element süsiniku kahe allotroopse teisendiga.

Järsk erinevus teemandi ja grafiidi omadustes on seletatav nende sisemise ehituse erinevusega. Röntgenikiirte abil on õnnestunud kindlaks teha süsiniku aatomite paigutus teemandi ja grafiidi kristallides. Selgub, et teemandi kristallides asetsevad kõik süsiniku aatomid võrdsel kaugusel üksteisest. Seetõttu on ka kõik aatomitevahelised sidemed teemandi kristallides ühesuguse tugevusega (joonis 113).

Hoopis teistsugune ehitus on grafiidi kristallidel. Seal asetsevad süsiniku aatomid korrapärase kuusnurga tippudes. Mainitud kuusnurgad paiknevad paralleelsetes kihtides (joonis 114). Ühtlasi



Joonis 113. Süsiniku aatomite paigutus teemandi kristallis.



Joonis 114. Süsiniku aatomite paigutus grafiidi kristallis.

on selgunud, et kaugus naabruses olevate kihtide vahel on suurem kui kuusnurgas asetsevate süsiniku aatomite vahel. Seetõttu on aatomitevahelised sidemed kuusnurgas asetsevatel süsiniku aatomitel tugevamad kui aatomite kihtidevahelised sidemed. Kihtidevahelise nõrga seosega ongi seletatav, mispärast grafiit lõhestub kergesti õhukesteks libledeks.

Sõeks nimetatakse mitmesuguseid süsinikurikkaid tahkeid aineid, mida leidub vabalt looduses (näiteks kivisüsi) või saadakse kunstlikult orgaaniliste ainete söestamisel (näiteks puidusüsi). Peaaegu puhtaks süsinikuks on koks ja tahm, mis tekivad kütuste mittetäielikul põlemisel või utmisel. Neid võib vaadata kui vaba süsinikku. Kõikides söelliikides sisaldub suuremal või vähemal määral mitmesuguseid anorgaanilisi aineid, mis jäävad söe põlemisel järele tuhana.

Süsi on väga raskesti sulav aine (sulab 3500°C juures). Sulanud süsi muutub jahtumisel grafiidiks. Süsi ei lahustu tavalistes lahustites, küll aga paljudes sulametallides (rauas, niklis jt.). Struktuurielt on süsi sarnane grafiidiga. Ta koosneb vaid väga väikestest grafiidikristallidest.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millist nähtust nimetatakse allotroopiaks?
2. Millega on seletatav süsiniku allotroopia?
3. Tuua näiteid tahkete, vedelate ja gaasiliste kütuste kohta.
4. Sõe põlemisel tekib süsinikdioksiid ja jääb järele tuhk. Millise järel-duse võimaldab see asjaolu teha söe koostise kohta?
5. Kuidas saadakse aktiveeritud sütt ja milleks seda kasutatakse?
6. Jutustada varemõpitu põhjal teemandi ja grafiidi kasutamisest.
7. Mis on a) adsorptsioon, b) adsorbent? Milleks kasutatakse söe adsorpt-sioonivõimet?
8. Milline gaas tekib söe a) täielikul, b) mittetäielikul põlemisel? Kir-jutada vastavate reaktsioonide võrrandid. Jutustada, mille poolest on need reaktsioonid tähtsad ja miks tegelikult elus tuleb nende reaktsioonide kul-gemise tingimusi silmas pidada.
9. Kõrgel temperatuuril on süsinik hea redutseerija. Ta redutseerib rauda, vaske, tsinki ning teisi metalle nende oksiididest. Seda kasutatakse nimetatud metallide saamisel. Kirjutada vastavad keemilised võrrandid ja

näidata, milline element a) oksüdeerub, b) redutseerub ja millist ainet kasutatakse seejuures a) oksüdeerijana, b) redutseerijana.

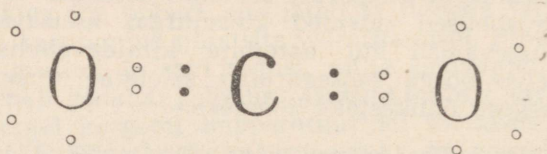
10. Mis on karbiidid? Kirjutada reaktsiooni võrrand kaltsiumkarbiidi tekke kohta lähtudes kaltsiumoksiidist ja koksist. Arvutada süsiniku protsendiline sisaldus kaltsiumkarbiidis.

11. Mitu mooli kaltsiumkloriidi on 1,850 kg 12%-lises kaltsiumkloriidi lahuses?

§ 3. Süsinikdioksiid (CO_2) ja süsihape (H_2CO_3).

Süsinikdioksiidi leidub õhus ruumalaliselt 0,03%. Ta tekib hingamisel, põlemisel, kõdunemisprotsessidel, käärimisel, vabaneb vulkaanilistel pursetel, sisaldub mineraalvee allikates jm.

Tänu neljale valentselektronile võib süsinik moodustada neli kovalentset sidet. Ta võib esineda maksimaalselt neljavalentsena. Süsinikdioksiidis ongi süsinik neljavalentne (joonis 115).



Joonis 115. Süsinikdioksiidi molekuli skeem.

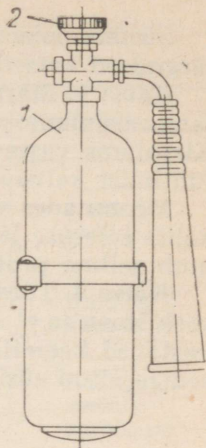
Süsinikdioksiid on värvusetu ja lõhnata gaas. Õhust on ta raskem (kasutades valemit $d = \frac{M}{29}$ arvutada, mitu korda). Süsinikdioksiid veeldub tavalisel temperatuuril 60 at rõhul. Ta ei põle ega toeta enamiku ainete põlemist.

Sellel omadusel põhineb süsinikdioksiidi kasutamine tulekahju kustutamisel. Tulekustutid on kas täidetud ainetega, mille reageerimisel tekib süsinikdioksiid (näiteks sooda lahus ja väävelhape), või sisaldavad vedelat süsinikdioksiidi. Balloonist või tulekustutist (joonis 116) väljumisel vedel süsinikdioksiid aurustub. Seejuures neeldub nii palju soojust, et süsinikdioksiid tahkub tekkiva madala temperatuuri toimel. Tahkena on süsinikdioksiid kohane eriti plahvatuse tagajärjel tekkinud tulekahjude kustutamisel (keemiatööstuses, garaazides, lennukites ja teistes transpordivahendites). Vedela süsinikdioksiidiga täidetud tulekustuteid kasutatakse ka raamatukogude, muuseumieksponaatide jne. kustutamisel, et mitte rikkuda kustutatavaid esemeid.

Kokkupressitud tahket süsinikdioksiidi nimetatakse «kuivaks jääks». Seda kasutatakse kiiresti riknevate toiduainete transportimisel, jäätise hoidmisel jm. Alates 1964. aastast toodetakse «kuiva

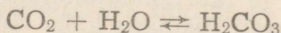
Joonis 116. Tulekustuti:

1 — balloon vedela süsinikdioksiidiga, 2 — ventiil.



jääd» ka Rakvere Piiritusetehases käärimisel tekkivast süsinikdioksiidist.

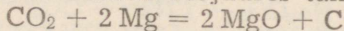
15° C juures lahustub ühes ruumalas vees umbes üks ruumala süsinikdioksiidi. Lahustumisel reageerib viimane veega, moodustades süsihappe. Süsihape dissotsieerub väga vähesel määral, mistõttu tema lahuses on väga vähe vesinikioone. Seepärast kuulub süsihape nõrkade hapete hulka. Kuna süsihape on ebapüsiv, on reaktsioon



pöörduv.

Happelise oksiidina reageerib süsinikdioksiid alustega ja aluseliste oksiididega.

Süsinikdioksiid on väga püsiv ühend. Seepärast kustubki temas enamik põlevaid aineid. Kuid mõned metallid, näiteks leelismetallid ja magneesium, põlevad süsinikdioksiidis edasi temas sisalduva hapniku arvel. Süsinik eraldub seejuures tahmana.



Süsinikdioksiid ei ole mürgine, kuid esinedes õhus suuremates kogustes mõjub ta siiski inimesele ja loomadele, põhjustades peapööritust, hingeldamist, kohinat kõrvades ja unisust. Süsinikdioksiidi suure sisalduse puhul õhus (üle 20%) hakkab inimene või loom hapnikupuudusel lämbuma.

Kaevudesse ja koobastesse võib mitmesugustel põhjustel koguneda süsinikdioksiidi. Seepärast ettevaatust sinna laskumisel! Kaevu või süvendisse tuleb lasta esmalt põlev küünal. Kui küünal kustub või halvasti põleb, tuleb neid kohti enne allaminekut tuulutada, vastasel korral võib allalaskuja lämbuda. Kehtestatud töökaitse eeskirjade kohaselt ei tohi süsinikdioksiidi sisaldus tööruumides tõusta üle 0,5% (ruumalaliselt).

Palju süsinikdioksiidi vajatakse sooda ja suhkru tootmisel, gaseeritud jookide valmistamisel jm.

Süsinikdioksiidi saamise ja omadustega tutvumiseks teeme järgmised katsed.

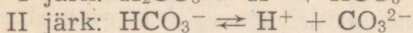
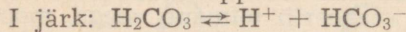
Katse 1. Marmorit ja lahjendatud soolhapet kasutades valmistame süsinikdioksiidi. Tõestame, et saadud gaas on süsinikdioksiid. Kirjutame vastava reaktsiooni võrrandi. Jätkame süsinikdioksiidi juhtimist kaltsiumhüdroksiidi lahusesse, kuni hägu kaob.

Meenutades varemõpitut (kaltsiumiühendid), anname toimuva kohta seletuse ja kirjutame vastava reaktsiooni võrrandi. Kus toimub selline protsess looduses?

Katse 2. Tõestame, et süsinikdioksiidi vesilahusel on happeline reaktsioon ja et süsihape laguneb lahuse soojendamisel. Kirjutame vastavad keemilised võrrandid. Miks ei ole võimalik saada kontsentreeritud süsihapet?

§ 4. Karbonaadid.

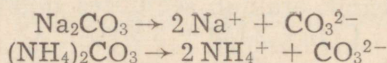
Kahealuselise happena dissotsieerub süsihape järkjärguliselt:



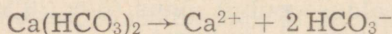
Dissotsiatsiooni teine järk kulgeb minimaalses ulatuses, mistõttu CO_3^{2-} -ioone esineb süsinikdioksiidi vesilahuses vähe.

Vesinikkarbonaat- ja karbonaatioonide sisalduse tõttu süsihappe lahuses moodustab süsihape kaks rida soolasid: vesiniksoolasid (happelisi soolasid) — vesinikkarbonaate ja lihtsoolasid — karbonaate. Neil esinevad kõik sooladele iseloomulikud keemilised omadused.

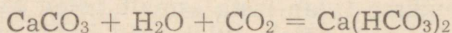
Kõigist karbonaatidest lahustuvad vees vaid leelismetallide karbonaadid ja ammoniumkarbonaat. Vesilahustes dissotsieeruvad nad järkmiselt:



Vesinikkarbonaadid lahustuvad kõik vees, dissotsieerudes ioonideks (HCO_3^-):



Looduses tekib kaltsiumvesinikkarbonaat süsinikdioksiidi ja vee toimel lubjakivisse:



Kaltsiumvesinikkarbonaat on üheks vee karedust põhjustavaks aineks.

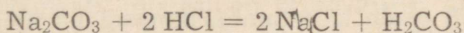
Kõigi süsihappe soolade iseloomulikuks omaduseks on nende reageerimine hapetega. Süsinikdioksiidi eraldumine seejuures on kindlaks tunnuseks, mis näitab karbonaatide olemasolu. Seepärast

Süsihappe soolad.

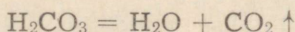
Soola valem	Happejääk soola molekulis	Soola struktuuri- valem	Soola nimetus
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	$\begin{array}{c} \text{Na} - \text{O} \\ \text{Na} - \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{O}$	Naatrium- karbonaat
CaCO_3	CO_3^{2-}	$\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C} = \text{O}$	Kaltsium- karbonaat
NaHCO_3	HCO_3^-	$\begin{array}{c} \text{Na} - \text{O} \\ \text{H} - \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{O}$	Naatrium- vesinik- karbonaat
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	HCO_3^-	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{O} \\ \text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C} = \text{O} \\ \text{H} - \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{O}$	Kaltsium- vesinik- karbonaat

kasutatakse seda reaktsiooni süsihappe soolade tõestamiseks ja karbonaatide kindlakstegemiseks mullas.

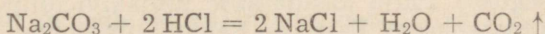
Naatriumkarbonaadi reageerimist soolhappega võib näiteks kujutada järgmiselt:



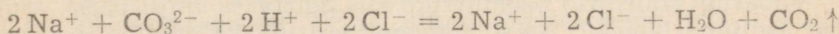
Ebapüsiv süsihape laguneb:



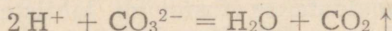
Mõlema võrrandi liitmisel saame:



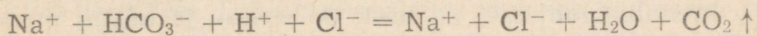
Reaktsiooni kulgemisel vesilahuses võime reaktsiooni võrrandi kirjutada ioonilisel kujul:



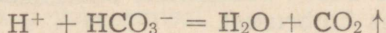
ehk taandatud kujul:



Analoogiliselt reageerib ka naatriumvesinikkarbonaat soolhappega. Reaktsiooni võrrand ioonilisel kujul:



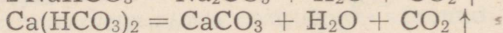
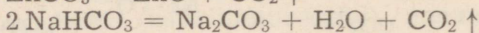
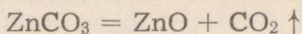
ehk taandatud kujul:



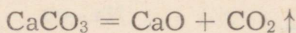
Katse 1. On antud kolm nummerdatud katseklaasi naatriumkloriidi, naatriumhüdrosiidi ja naatriumkarbonaadi lahusega.

Määrata, millise numbriga katseklaasis on iga nimetatud aine.

Süsihappe soolad (välja arvatud leelismetallide karbonaadid) lagunevad kuumutamisel. Näiteks:



Sellel karbonaatide (ja vesinikkarbonaatide) omadusel põhineb mitmete metallide oksiidide saamine, sealhulgas lubja tootmine lubjaahjudes:



Kuna leelismetallide karbonaadid kuumutamisel praktiliselt ei lagune, nende vesinikkarbonaadid aga lagunevad, on neid võimalik selle põhjal eristada.

Katse 2. On antud kaks katseklaasi. Ühes neist on sooda (Na_2CO_3), teises söögisooda (NaHCO_3).

Määrata, kummas katseklaasis on karbonaat, kummas vesinikkarbonaat.

Süsihappe sooladest on tähtsamad järgmised.

Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3). Looduses esineb kaltsiumkarbonaat peamiselt lubjakivi, dolomiidi, marmori ja kriidi koostises. Lubjakivi nimetatakse rahvasuus paeks. Paas moodustab Eesti NSV põhjaosa ja saarte aluspõhja ning on meil üheks levinumaks maavaraks. Dolomiit erineb lubjakivist oma koostiselt. Ta sisaldab peale kaltsiumkarbonaadi ka magneesiumkarbonaati ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Lubjakivi aga, milles sisaldub rikkalikult savi, nimetatakse merglikuks.

Murtud paasi kasutatakse vundamentide ja müüride ladumiseks. Paekillustikku vajatakse teede ehitamiseks ja täitematerjaliks betoonisegusse. Palju kasutatakse lubjakivi lubja tootmiseks. Suurimaks lubjatehaseks Eestis on Rakke Lubjatehas. Selle tehase aastatoodang on üle 125 000 tonni lubja. Tehas kasutab lähikonnas leiduvat lubjapõletamiseks sobivat lubjakivi.

Vabariigi suurimad paemurrud, kus murtakse ehituspaasi, asuvad Tallinna lähedal. Neist mehhaniseeritumaks on Väg paekarjäär. On kindlaks tehtud, et ehituspae nõuetele vastab ka Maardu lubjakivi, mis eemaldatakse fosforiidi lahtiste karjääride rajamisel.

Puhtamaid lubjakive (s. t. väga suure kaltsiumkarbonaadi sisaldusega) leidub Saaremaal, Vasalemmas ja Kalanal. Vasalemmas esinev kristalne lubjakivi on hästi poleeritav ja nägus, mistõttu kannab «vasalemma marmori» nimetust.

Dolomiiti leidub Eestis rikkalikult Saaremaal (Kaarma, Tagavere ja Liigalaskma ümbruses).



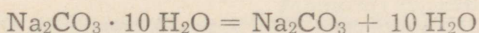
Joonis 117. Dolomiidikihid Kaarma paemurrus.

Lubjakivi ja ka dolomiiti kasutatakse seinakatteplaatide, karniiside, trepiastmete, mälestus- ja hauasammaste jm. valmistamiseks.

Merglit leidub Rakvere ümbruses Alaveres.

Kaltsiumkarbonaati, mis esineb kriidi kujul, saadakse allikate ja praeguste ning endiste järvede põhjast. (Järvekriiti leidub Eestis näiteks Vajangul.) See sobib suurepäraselt happeliste muldade lupjamiseks. Eesti NSV kolhoosid ja sovhoosid kasutavad seda põlevkivituha kõrval laialdaselt.

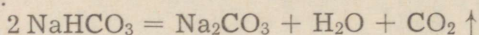
Naatriumkarbonaat ehk sooda (Na_2CO_3). Looduses leidub soodat mõnede soodajärvede vees (Siberis Kulunda stepis jm.). Vesilahustest kristalliseerub ta kristallhüdraadina — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, mida nimetatakse kristallsoodaks ehk pesusoodaks. Kristallsooda kaotab osa kristallveest kergesti juba toatemperatuuril. Tema kuumutamisel tekib aga veevaba naatriumkarbonaat, mida nimetatakse kaltsineeritud soodaks:



Veevaba naatriumkarbonaat on valge pulbriline aine, mis lahustub hästi vees. Lahustumisel lahus soojeneb hüdraatide tekke tõttu. Soodat toodetakse tööstuses peamiselt naatriumkloriidist.

Soodat kasutatakse klaasi, seebi ja paberi tootmisel ning koduses majapidamises pesupesemisel.

Naatriumvesinikkarbonaat ehk söögisooda (NaHCO_3). Naatriumvesinikkarbonaat on valge pulbriline aine, mis lahustub vees halvemini kui naatriumkarbonaat. Soojendamisel ta laguneb:



Söögisoodat, nagu nimetus näitab, kasutatakse koduses majapidamises ja toiduainete tööstuses (taigna kergitamiseks). Naatriumvesinikkarbonaat on vajalikuks aineks ravimite valmistamisel ja meditsiinilises praktikas. Naatriumvesinikkarbonaadi lahusega täidetakse ka tulekustuteid.

Soodatööstus on keemiatööstuse üheks tähtsamaks haruks. Klaasi, pesupulbrite, seebi ja muude rahvamajandusele tähtsate produktide külluse loomiseks suurendatakse sooda tootmist.

Sooda tootmise kasvu NSV Liidus iseloomustavad andmed tabelis 16 (toodang tuhandetes tonnides).

Kaaliumkarbonaat ehk potas (K_2CO_3). Potast leidub taimede tuhas (puutuhk), kust teda varem toodetigi. Ta on valge pulbriline aine, mis lahustub hästi vees. Kaaliumkarbonaati kasutatakse kuumuskindla klaasi valmistamisel, fotograafias jm.

Tabel 16.

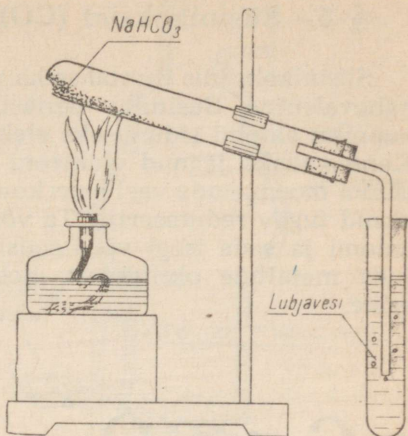
Sooda tootmise kasv Nõukogude Liidus.

1913. a.	1940. a.	1958. a.	1963. a.	1965. a.
160	536	1692,4	2544,7	3500

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada süsinikdioksiidi füüsikalistest ja keemilistest omadustest. Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.
2. Milleks kasutatakse süsinikdioksiidi? Kuidas saadakse teda a) laboratoorselt, b) tööstuses? Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.
3. Milliseid järgmistest ainetest saab kasutada süsinikdioksiidi kuivatamiseks veeaurust: H_2SO_4 ; NaOH ; CaO ; CaCl_2 ; P_2O_5 ? Põhjendada vastust.
4. Kuidas määratakse karbonaatide sisalduvust mullas? Millisele keemilisele reaktsioonile see määramine baseerub?
5. Kirjutada reaktsiooni võrrandid süsihappe soolade keemiliste omaduste kohta, mis vastavad soolade üldistele omadustele.
6. Tuua näiteid süsihappe soolade spetsiifilistest omadustest. Kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.
7. Millel põhineb söögisooda kasutamine küpsetamisel? Kirjutada vastav reaktsiooni võrrand.
8. Söögisoodat kasutatakse ka kunstliku mineraalvee valmistamisel. Millega seletada seda, et sidrunhappe lahus hakkab söögisooda lisamisel kihisema ja vahutama?
9. Saada süsinikdioksiidi ja tõestada kahel erineval viisil, et saadud gaas on süsinikdioksiid. Milline sool ja milline hape valitakse süsinikdioksiidi saamiseks? Millega seda seletada?

Joonis 118. Naatriumvesinikkarbo-
naadi lagundamine.



10. Teha katseliselt kindlaks süsinikdioksiidi vesilahuse happeline reaktsioon. Milliseid anioone esineb selles lahuses? Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

11. Koostada seade, nagu on näidatud joonisel 118. Tõestada katsetega, et söögisooda kuumutamisel tekivad naatriumkarbonaat, vesi ja süsinikdioksiid.

12. On antud naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi lahused. Ühtegi reaktiivi kasutamata teha kindlaks, kummas antud katseklaasis on naatriumvesinikkarbonaadi lahus.

13. Kuumutada põleti leegis õhukest lubjakivikildu. Tõestada, et kivi-killu servadel tekkinud valge aine on aluseline oksiid. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

14. Lähtudes lubjaveest saada kaltsiumvesinikkarbonaadi lahus (kare vesi) ja kõrvaldada vee karedus kahel erineval viisil.

15. Leida süsinikdioksiidi molekulkaal ja arvutada tema tihedus a) vesiniku, b) õhu ja c) lämmastiku suhtes.

16. Arvutada, mitu protsenti hapnikku sisaldub ruumis, milles söe põlemise tagajärjel süsinikdioksiidi ruumalaline sisaldus on tõusnud $1,5\%$ -ni.

17. Hapete neutraliseerimiseks kasutatakse ka soodat. Kui palju kristallsoodat kulub $39,2$ g väävelhappe neutraliseerimiseks?

18. Sepikojas põletati 40 kg sütt, milles oli 10% mittepõlevaid lisandeid. Mitu kilogrammi õhku vajati selle söekoguse põletamiseks?

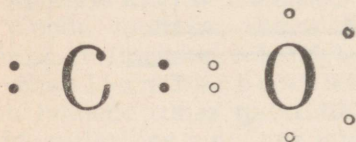
19. Milline kogus 8% -list naatriumkarbonaadi lahust on vaja 200 g 5% -lise väävelhappe lahuse neutraliseerimiseks?

20. Milline on naatriumvesinikkarbonaadi lahuse protsendiline kontsentratsioon, kui iga naatriumvesinikkarbonaadi mooli kohta tuleb 200 mooli vett?

21. Lahusele, milles on 22 g kaltsiumkloriidi, lisati teine lahus, mis sisaldas 22 g naatriumkarbonaati. Millised ained jäid lahusesse? Kui palju saadi sadet?

§ 5. Süsinikoksiid (CO), generaatori- ja veegaas.

Süsinikoksiidis (tuntakse ka vingugaasi nimetuse all) on süsinik kahevalentne. Süsiniku neljast valentselektronist moodustavad hapniku aatomi sidumiseks elektronipaare vaid kaks (joonis 119). Kahe vabaks jäänud elektroni abil võib süsinikoksiidi süsiniku aatom moodustada veel kaks kovalentset sidet. Seetõttu on süsinikoksiid tugev redutseerija. Ta võib siduda endaga kergesti hapniku aatomi ja seda isegi võrdlemisi püsivatest ühenditest, nagu paljude metallide oksiididest. Seepärast looduses süsinikoksiidi ei esine.



Joonis 119. Süsinikoksiidi molekuli skeem.

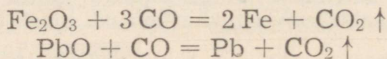
Süsinikoksiidil (nii nagu süsinikdioksiidilgi) puudub värvus ja lõhn. Just viimane asjaolu on ohtlik, sest süsinikoksiid on väga mürgine gaas ja lõhna järgi me teda ära ei tunne. Küll aga võib arvata, et kui ruumis on vingu (lõhnavad põlemisproduktid), siis on seal ka süsinikoksiidi.

Vastavalt kehtivatele eeskirjadele ei tohi tööruumides sisalduda üle 0,02 % süsinikoksiidi. Õhk, mis sisaldab ruumala järgi 0,06 % süsinikoksiidi, on juba mürgine. 0,1 % süsinikoksiidi sisaldusega õhu sissehingamine on aga eluohtlik.

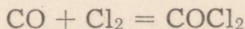
Kuna süsinikoksiid tekib kütuse mittetäielikul põlemisel, siis tuleb eriti silmas pidada õiget kütterežiimi. Garaažides peab aga olema hea ventilatsioon.

Süsinikoksiid ei reageeri vee, aluste ega hapetega. Ta ei kuulu seega aluseliste ega happeliste oksiidide hulka, vaid nn. indiferentsete oksiidide klassi (soola mittetekitavad oksiidid).

Tugeva redutseerijana kasutatakse süsinikoksiidi metallurgias metallide tootmisel maakidest. Näiteks:

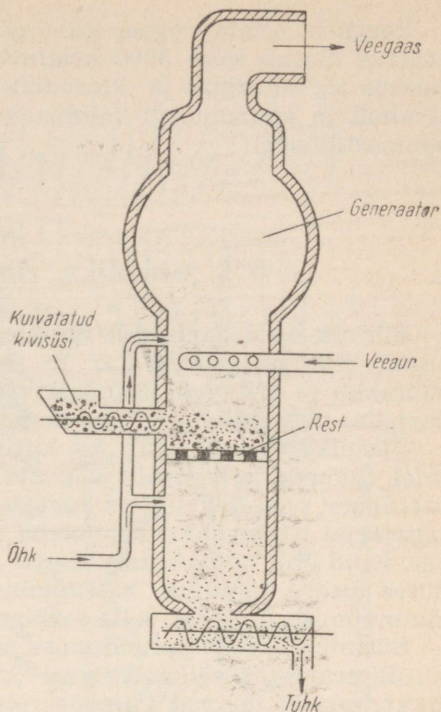


Klooriga moodustab süsinikoksiid mürgise gaasi fosgeeni (COCl_2), mida kasutatakse laialdaselt värvainete tööstuses:

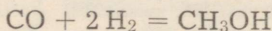


Kõrgel temperatuuril ja rõhul ning katalüsaatorite juures-

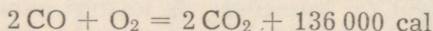
Joonis 120. Gaasigeneraator vee-
gaasi valmistamiseks.



olekul reageerib süsinikoksiid vesinikuga ja moodustab metüül-alkoholi:

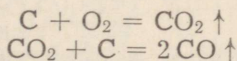


Süsinikoksiidi põlemisel eraldub palju soojust:



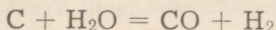
Sellel põhineb tema kasutamine küttegaaside — generaatori- ja veegaasi koostises.

Generaatorigaasi saadakse gaasigeneraatorites (joonis 120) õhu juhtimisel läbi hõõguva söekihi:



Generaatorigaas koosneb peamiselt süsinikoksiidist ja lämmastikust. Teda kasutatakse klaasi- ja terasesulatamisahjude kütteks, kivisöe ning põlevkivi utmiseks jm. Generaatorigaasi kütteväärtus on 800—1000 kcal/m³.

Veegaasi saadakse veeauru juhtimisel läbi hõõguva antratsiidi- või koksikihi:



Seega koosneb veegaas kahe põleva gaasi segust. Tema kütteväärtus ulatub kuni 3000 kcal/m³. Veegaasi kasutatakse küttegaasina metallurgias ja klaasitööstuses ning toorainena metüülalkoholi ja ammoniaagi valmistamisel. Viimasest saab omakorda lämmastikhapet.

§ 6. Süsiniku ringkäik looduses.

Süsinik on organismide elutähtsaks koostiselemendiks. Elavad organismid, nii taimed kui ka loomad, tarvitavad hingamiseks hapnikku ja eritavad süsinikdioksiidi. Süsinikdioksiid tekib organismides orgaaniliste ainete oksüdeerumisel.

Süsinikdioksiidi tekib ka kütuste põlemisel, käärimisprotsessidel, taimede ja loomade jäänuste kõdunemisel ning eraldub vulkaanilistel pursetel suurtes kogustes atmosfääri. Nende protsesside tagajärjel peaks õhku kogunema süsinikdioksiidi tohutuis hulka. Kuid õhk säilitab oma alatise koostise, tähendab, kusagil looduses peab toimuma vastupidine protsess — süsinikdioksiidi muundumise protsess, selle tarbimine.

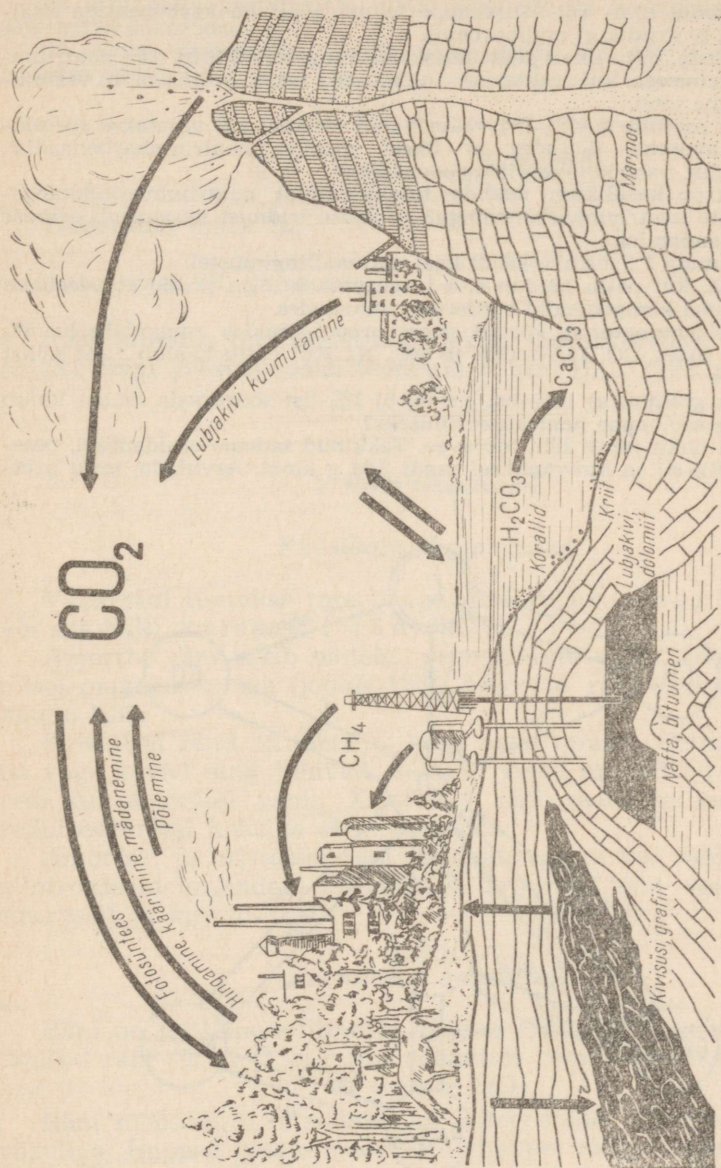
Süsinikdioksiidi muundumise protsess leiab aset taimede klorofülliterakestes päikesevalguse ja vee osavõtul. Süsinikdioksiidi muundumisel tekivad taimede rohelistes organites mitmesugused orgaanilised ühendid (näiteks suhkur, tärklis jt., mis koosnevad peamiselt süsinikust, vesinikust ja hapnikust). Seejuures eritub hapnikku. Seda protsessi nimetatakse fotosünteesiks. Fotosünteesi uurimisel on suuri teeneid kuulsal vene botaanikul K. Timirjazevil (1843—1920). Praktikas on andnud häid tulemusi katmikkultuuride kasvatamine süsinikdioksiidiga rikastatud õhus.

Loomad toituvad kas taimedest või teistest loomadest, kes omakorda on toitunud taimedest. Seega satuvad taimedes tekkinud orgaanilised ühendid toiduga loomadesse, kus mainitud ühendites sisalduv süsinik hingamisprotsessil saadud hapniku toimel oksüdeerub süsinikdioksiidiks ja rikastab sellega atmosfääri.

Selgub, et looduses esineb pidev süsiniku ringkäik (joonis 121).

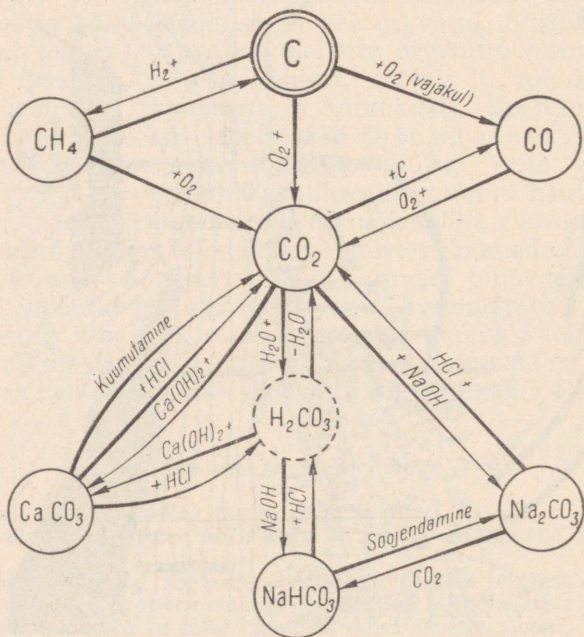
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada, miks süsinikoksiidi ei leidu looduses.
2. Jutustada, kuidas tuleb ahju kütta ja millal on õige aeg siibri sulgemiseks.
3. Milliseid abinõusid võetakse kasutusele linnade ehitamisel ja liikluses, et vähendada õhu mürgistamist mootorites tekkiva süsinikoksiidiga?
4. Koostada süsiniku ja selle ühendite seose skeemi (joonis 122) põhjal keemilised võrrandid ning nimetada nende kulgumise tingimusi.
5. Milline on a) generaatorigaasi ja b) veegaasi koostis? Milleks neid gaase kasutatakse?



Joonis 121. Süsiniku ringkäik looduses.

6. Tuua näiteid süsinikdioksiidi tekkimise kohta looduses ja tööstuses.
7. On antud neli katseklaasi järgmiste ainete lahustega: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja CaCl_2 . Lisada antud lahustele sooda lahust ja teha kindlaks, millisel juhul toimub reaktsioon, millisel mitte. Kirjutada ioonilised võrrandid nende reaktsioonide kohta.
8. Kasutades sool- või äädikhape lahust, tõestada karbonaatide sisaldus a) tuhas, b) kriidis, c) mullaproovis.
9. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi reageerib 2 liitri 0,5n naatriumhüdroksiidi lahusega, kui reaktsiooni tulemusena tekib a) lihtsool, b) vesiniksool (happeline sool).
10. Mitu milliliitrit 87%-list väävelhapet (erikaal 1,8) vajatakse süsinikdioksiidi saamiseks, lähtudes a) ühest moolist naatriumkarbonaadist, b) ühest moolist naatriumvesinikkarbonaadist?
11. Miks on kasulikum laadida tulekustutajat naatriumvesinikkarbonaadi ja mitte naatriumkarbonaadiga? (Vastuse leidmist kergendab eelmise ülesande lahendamine.)
12. Arvutada 1 l süsinikoksiidi kaal normaaltingimustel.
13. Leida, kui palju kaalub 4,48 l veegaasi, kui on teada, et veegaasis sisalduvad tema komponendid võrdsetes ruumalades.
14. Gaasigeneraatorist võetud gaasi proov sisaldas ruumalaliselt: 6% CH_4 , 6% H_2 , 20,5% CO , 12,5% CO_2 ja 55% N_2 . Kui palju kaalub 1 m³ sellist gaasi?
15. Mitu grammi a) 10%-list sooda, b) 1%-list söögisooda lahust kulub 60 g 30%-lise soolhappe neutraliseerimiseks?
16. 100 l õhku juhiti läbi lubjavee. Tekkinud sademe eraldamisel, pesemisel $[\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-st}]$ ja kuivatamisel saadi 2,68 g ainet. Arvutada, mitu prot-



Joonis 122. Süsiniku ja selle ühendite seose skeem.

sentü süsinikdioksiidi sisaldub selles õhus. Kas selline süsinikdioksiidi sisaldus on töökaitse eeskirjade kohaselt lubatud?

17. Mitu protsenti kaltsiumkarbonaati lagunes, kui 25 g selle aine kuumutamisel jäi järele 18 g tahket ainet?

18. Kui palju kustutamata lupja saaks 600 kg lubjakivist, milles on 90% kaltsiumkarbonaati?

19. Mitme protsendiline sooda lahus saadi, kui 150 g kristallsoodat lahustati 300 g vees?

§ 7. Räni — *Silicium*.

Keemiline märk Si.

Aatomkaal 28; järjenumber 14.

Räni nimetus on tuletatud tulekivi ladinakeelsest nimetusest (*silex*). Räni avastas rootsi teadlane J. Berzelius 1823. a.

1. Räni omadused.

Füüsikalised omadused.

Vaba räni tuntakse tumepruuni pulbri, nn. amorfse räni või siis halli kristalse räni kujul.

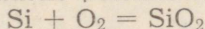
Amorfne räni tekib näiteks peenestatud valge liiva hõõgutamisel magneesiumiga (joonis 123). Amorfse räni erikaal on ligikaudu 2,35.

Kristalsel ränil on metalne läige nagu terasel. Tema kristallid on väga kõvad ning juhivad elektrit. Tema erikaal on veidi suurem kui amorfset ränil. Kristalset räni saadakse ränidioksiidi redutseerimisel koksiga elektriühjades.

Amorfset ja kristalset räni vaadeldi varem kui räni erinevaid allotroopseid teisendeid. Tegelikult erinevad nad vaid osakeste suuruselt ja kujult.

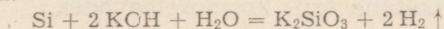
Keemilised omadused.

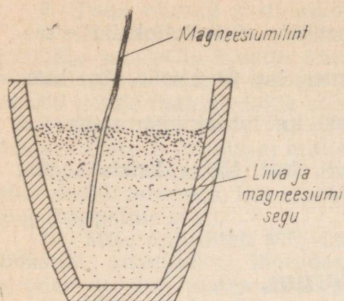
Räni on mittemetalliline keemiline element. Tugeval kuumutamisel räni süttib ja muutub põlemisel ränidioksiidiks:



Räni moodustab ühendeid ka halogeenide, lämmastiku ning väävliga. Happed (peale fluorvesinikhape) räniga ei reageeri.

Leelised reageerivad aga räniga kergesti, kusjuures tekib vastav silikaat ja eraldub vesinik:



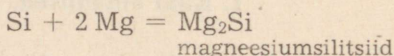


Joonis 123. Räni saamine.

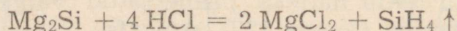
Süsinikuga moodustab räni nn. ränikarbiidi (SiC), mida tehnikas nimetatakse karborundiks. Karborund on tänu tema suurele kõvadusele (lähedane teemandi kõvadusele) väärtuslikuks abrasiivseks aineks (peeneteraline kõva aine). Teda kasutatakse metallide, klaasi, puidu, vääriskivide jm. lihvimiseks ning luiskude ja käiade valmistamiseks.

Metallidega moodustab räni silitsiide.

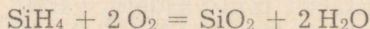
Näiteks:



Räni reageerib vesinikuga vaid elektrihaarleegi temperatuuril, tema ühendeid vesinikuga saadakse ka mõnede silitsiidide (Mg_2Si jt.) reageerimisel hapetega.



Räni ühendeid vesinikuga nimetatakse silaanideks. Neist lihtsaim on monosilaan (SiH_4), mida harilikult nimetatakse lihtsalt silaaniks. Silaan on süsiniku ja vesiniku ühendeist — metaanist (CH_4) — palju ebapüsivam. Õhuga kokku puutudes süttib ta iseenesest:



Silaanidest valmistatakse ränioorgaanilisi ühendeid, mida kasutatakse ilmastikukindlate ning kuumuskindlate värvide ja materjalide tootmiseks.

Amorfne räni on kristalsest ränist keemiliselt aktiivsem ning reaktsioonid temaga kulgevad energilisemalt.

Räni kasutatakse peamiselt mitmesuguste sulamite tootmiseks. Räni ja raua sulamit, nn. ferrosiliitsiumi kasutatakse transformaatorite valmistamiseks ning happekindla keemilise aparatuuri tootmiseks.

Kristalset räni kui pooljuhti kasutatakse raadiotehnikas. Temast valmistatakse ka päikesepatareisid, mis on vajalikud elektrienergia allikatena eriti kosmoselaevades.

1. Koostada süsiniku ja räni aatomite elektronilised skeemid. Mille poolest sarnaneb ja mille poolest erineb nimetatud aatomite ehitus?
2. Jutustada räni füüsikalistest omadustest.
3. Millega seletada amorfse räni suuremat aktiivsust võrreldes kristalse räniga?
4. Kuidas saadakse räni ühendeid vesinikuga? Milleks neid kasutatakse?
5. Jutustada räni kasutamisest.
6. Vaba räni said esmakordselt 1811. a. Gay-Lussac ja Thénard, juhtides ränifluoriidi (SiF_4) aurusi üle kuuma kaaliumi (nad ei teinud kindlaks, et seejuures tekkis senitundmatu lihtaine). Mitu grammi räni võib sel viisil saada, kui reaktsiooniks võtta 6,24 g kaaliumi?
7. Kui hõõgutada kindlas vahekorras võetud liiva ja koksi segu elektri-ahjus, saadakse ränikarbiid. Tuletada tema valem, kui on teada, et ta sisaldab 70% räni ja 30% süsinikku. Kirjutada ränikarbiidi tekkereaktsiooni võrrand, võttes arvesse, et reaktsioonil eraldub süsinikoksiid.
8. Mitu grammi soolhapet (erikaal 1,163) on vaja reaktsioonil magneesiumsilitsiidiga, et tekiks 8,96 l silaani (SiH_4)?
9. Arvutada, mitu kilogrammi õhku (õhus on kaalu järgi 23% hapnikku) kulub 336 l silaani põlemiseks.
10. Mitu grammi räni reageeris naatriumhüdroksiidiga, kui seejuures tekkis 11,2 l vesinikku (möödetud normaalingimustel)?
11. Kui palju ränidioksiidi saab redutseerida 3,6 grammaatomi süsinikuga?
12. Mitu grammi magneesiumi kulub 0,25 mooli ränidioksiidi redutseerimiseks? Arvutada reaktsioonisaaduste kaalulised kogused.

2. Räni leidumine looduses.

Räni on looduses üks levinumaid elemente. Ta moodustab maakoores ligi 26 kaaluprotsenti. Seega seisab ta levikult hapniku järel teisel kohal.

Räni leidub looduses vaid ühenditena, peamiselt ränidioksiidi (SiO_2) ja mitmesuguste silikaatide näol.

Ränidioksiidi esineb looduses liiva, tulekivi, kvartsi, mäekristalli, ametüsti jm. kujul.

Silikaatidest esineb rohkesti eriti leelis- ja leelismuldmetallide, raua ning alumiiniumi silikaate.

Räniühendeid leidub ka mõnede taimede vartest (kõrrelised ja osjad). Ränidioksiidi sisaldavad näiteks ka nõgeste kõrvekarvakesed. Linnusulgede tuhk sisaldab aga kuni 75% ränidioksiidi.

3. Ränidioksiid.

Räni peamiseks hapnikuühendiks on ränidioksiid (SiO_2). Teda on looduses nii kristalsel kui ka amorfasel kujul. Ränidioksiid esineb mitmete erinevate mineraalide ja kivimite koostises. * Kõige

* Geokeemik akadeemik A. Fersman käsitleb mineraali kui keemiliste elementide keemilist ühendit, kus ühinemisreaktsioon on toimunud loomulikul teel, inimese osavõtuta. Liitunud moodustavad mineraalid kivimi. Mineraalid kvarts, pöldpaku ja vilgukivi moodustavad näiteks kivimi — graniidi.

levinuma rändioksiidist koosneva mineraalina on tuntud kvarts. Kvarts leidub paljude kivimite (graniit, gneiss, porfüür jt.) koostises. Kvarts on hallikasvalge kõva mineraal (kõvadus 7, kriimustab klaasi pinda). Hõõrudes pimedas kvartsitükke teineteise vastu, hakkavad nad helendama ning võib tunda iseloomulikku lõhna. Värvusest läbipaistvat ja korrapärase kujuga kvarts nimetatakse mäekristalliks.

Lisandid annavad mäekristallile sageli mitmesuguseid erinevaid värvusi. Lillat mäekristalli tuntakse ametüsti, pruunikat — suitsutopaasi nimetuse all. Neid kasutatakse poolväärisividena mitmete tarbeesemete ja ehete valmistamiseks. Piimvalgete tükkidena esinevat kvarts nimetatakse piimkvartsiks, roosa värvusega kvarts — roosakvartsiks jne.

Ka tavaline liiv koosneb peenikestest kvartsiterakestest. Puhas liiv on valge värvusega, harilikult on ta aga rauaühendite sisalduse tõttu värvunud kollakaks või punakaks.

Kristalse rändioksiidi kõrval on looduses levinud, kuigi tunduvalt vähem, ka amorfne rändioksiid. Viimastest koosnevad näiteks ränivetikate rakukestad, mis moodustavad kohati kriiditaolise sette — diatomiidi. Diatomiit on valkjas või hall kivim, mis tänu suurele poorsusele on nii kerge, et ujub veepinnal. Diatomiiti tuntakse veel nimetuse all — ränihüb. Eesti NSV-s esineb diatomiiti näiteks Narva jõe alamjooksul (Leekova soos).

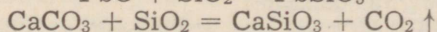
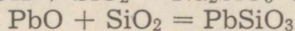
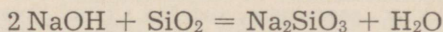
Kohalik diatomiit on tekkinud Soome lahe madalaveelises sopis (pärast jääaega) elunenud ränivetikatest (diatomeeetikatest). Diatomiidikihi pakusus ulatub kohati mitme meetrini ja on kaetud tavaliselt turbakihi või liivaga. Diatomiidilademed jätkuvad ida poole Narva jõge. Diatomiiti kasutatakse heli- ja soojusisolatsioonimaterjalina, poleerimis- ja puhastuspulbriks, adsorbendina, täiteainena lõhkeainete, värvide, kummi, tahke piirituse jm. valmistamisel.

Tuntakse aga ka mineraale, mis koosnevad kristalse ja amorfse rändioksiidi segust. Sellisteks on näiteks ahhaat ja tulekivi. Ahhaadist valmistatakse mitmeid laboratooriumitarbeid (uhmrid, analüütiliste kaalude prismad) ning tarbeesemeid (vaasid, kirjutuslauagarnituurid). Tulekivi kasutati vanasti tule saamiseks. Kiviajal valmistati temast kirveid, nuge, odaotsi jm.

Kvarts (rändioksiid) reageerib vaid fluorvesinikhappega ning sulatamisel leelistega. Ta sulab ainult paukgaasi leegi või elektri-kaarleegi temperatuuril. Kristalsest rändioksiidist saadakse elektriühjades sulatamisel klaasjas läbipaistev või poolläbipaistev mass, millest valmistatakse nn. kvartsklaasi. See koosneb amorfsest rändioksiidist. Täiesti puhtast kvartsist valmistatud kvartsklaas laseb läbi ultraviolettkiiri (seepärast kasutatakse seda kvartslampide valmistamiseks). Kvartsklaasist valmistatakse ka mitmesuguseid keemialaboratooriumis kasutatavaid nõusid (tiigleid, keeduklaase, kausse, kolbe jne.). Kvartsklaasi väga väikese termilise paisumise tõttu on võimalik punase hõõgumiseni kuu-

mutatud kvartsklaasist nõu otsekohe asetada külma vette, ilma et ta seejuures puruneks.

Happelise oksiidina reageerib ränidioksiid kõrgel temperatuuril aluste, aluseliste oksiidide ja sooladega, moodustades seejuures ränihappe soolasid — silikaate. Näiteks:



Ränidioksiidi kasutamise kohta annab kokkuvõtliku ülevaate tabel 17.

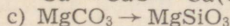
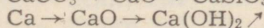
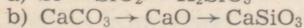
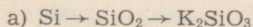
Tabel 17.

Ränidioksiidi kasutamine.

SiO ₂ esinemise vorm	Kasutamine
Liiv	Lubimört, tsementmört ja klaas. Silikaatkivid ja silikaattellised, silikaatbetoon.
Kvartsklaas	Keemialaboratooriumi nõud (tiiglid, torud, destillatsioonikolvid, kausid jm.). Tehniline aparatuur (happekindlad seadmed). Kvartslambid.
Mäekristall	Optikaseadmed.
Diatomiit	Isolatsioonimaterjal aurutorudele, adsorbent, puhastus- ja pakkematerjal (happenõude pakkimisel).
Ametüst, suitsutopaas, ahhaat jt.	Ehtekivid.

Küsimusi ja ülesandeid.

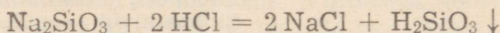
1. Jutustada räni leidumisest looduses.
2. Nimetada kristalset ränidioksiidi sisaldavaid mineraale. Milleks neid kasutatakse?
3. Mille poolest erineb mineraal kivimist?
4. Mis on diatomiit? Milleks teda kasutatakse?
5. Milliseid eesmärke taotleb maavarade kaitse Nõukogude Liidus?
6. Milleks kasutatakse Eesti NSV-s Piusas kaevandatavat liiva?
7. Jutustada ränidioksiidi kasutamisest.
8. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta ja nimetada, millistes tingimustes need reaktsioonid toimuvad:



9. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste ainete reageerimise kohta:
 a) naatriumkarbonaat ja ränidioksiid,
 b) baariumhüdroksiid ja ränidioksiid,
 c) vask(II)oksiid ja ränidioksiid.
10. 1,2 tonni ränidioksiidi reageerimisel koksiga elektriahjus tekkis pool tonni räni. Mitu protsenti on see teoreetilisest saagisest?
11. Naatriumsilikaadi saamiseks sulatati 2,1 tonni liiva naatriumhüdrok-
 siidi liiaga. Kui palju naatriumhüdrok-
 siidi reageeris sellise liivakogusega,
 kui liivas sisaldus 96% ränidioksiidi?
12. Mitu milliliitrit 46%-list fluorvesinikhapet (erikaal — 1,5) on vaja
 20 g ränidioksiidiga reageerimiseks?

4. Ränihape ja tema soolad.

Ränidioksiid on vees lahustumatu, seepärast pole ränihapet võimalik saada ränidioksiidi reageerimisel veega. Tavaliselt saadakse ränihapet teiste hapete toimet ränihappe vees lahustuva-
 tesse sooladesse. Näiteks:



Lahustuvatest silikaatidest saab ränihapet isegi sellise nõrga
 happe nagu süsihappe toimet välja tõrjuda.

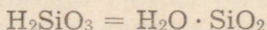
Katse 1. Juhime 3—4 minuti jooksul läbi 10%-lise vesiklaasi
 lahuse tugeva süsinikdioksiidi voolu.

Jälgime toimuvat ja kirjutame molekulaarse ning ioonilise
 võrrandi.

Ränihape vesilahustes praktiliselt ionideks ei dissotsieeru
 ega lahustu ning sadestub sültja massina.

Katse näitab, et ränihape on nõrk, keemiliselt väheaktiivne
 hape. Sültjas ränihape sisaldab väga suurel määral vett, mis on
 kõrvaldatav soojendamisega. Ränihappe kuumutamisel eraldub
 vesi järk-järgult ning tekib ränidioksiid. Teeme vastava katse.

Ränihappe valemist H_2SiO_3 nähtub, et teda võib tinglikult
 kujutada järgmiselt:



Ränihappe soolasid nimetatakse silikaatideks. Silikaadid
 on raskesti sulavad ja enamikus vees lahustumatud ühendid. Vees
 lahustuvad nendest ainult naatriumsilikaat (Na_2SiO_3) ja kaalium-
 silikaat (K_2SiO_3). Neid tuntakse üldiselt vesiklaasi nimetuse
 all.

Katse 2. Asetame raskesti sulavasse katseklaasi veidi peeneks-
 hõõrutud liiva ning tahket naatriumhüdrok-
 siidi. Segame aineid
 katseklaasi raputamisega ja niisutame segu vähese veega. Kuu-
 mutame nüüd tugevasti, kuni tekib paks veniv mass — vesiklaas.
 Proovime vesiklaasi lahustuvust vees.

Ränihappe kuumutamisel, kui ei eraldata kogu vett, saadakse

poorne mass — silikageel. Silikageel on suurepärase adsorbent.

Naatrium- ja kaaliumsilikaati saadakse niisiis ränidioksiidi sulatamisel vastavalt naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga. Nime- tatud silikaadid on poolläbipaistvad klaasitaolised ja vees lahus- tuvad ained. Sellest tuleneb ka nende nimetus — vesiklaas.

Vesiklaasi kasutatakse paberitööstuses, maalritööl, seebitöös- tuses, paberiliimina ning puidu ja riie immutamiseks, et teha neid süttimiskindlaks ja vastupidavaks.

Katse 3. Valame portselankaussi veidi vesiklaasi lahust ning immutame sellega riideriba. Seejärel kuivatame riide, soojendades seda ettevaatlikult põleti leegi kohal. Asetades leeki vesiklaasiga immutamata ning siis sellega immutatud riideriba, võrdleme nende süttimist. •

Looduses leidub suurel hulgal igasuguseid silikaate. Väga laial- daselt esineb selliseid silikaate, mille koostises on ka alumiiniumi ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Alu- mosilikaadid on näiteks vilgukivi, ortoklass ehk kaaliumpõldpagu jt. Enamik looduslikest silikaatidest on väga keeruka koosti- sega. Tihti kujutatakse neid tinglikult oksiididest koosnevana, näiteks:

ortoklass (kaaliumpõldpagu): $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ehk $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

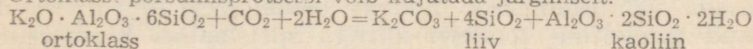
kaoliin: $H_4Al_2Si_2O_9$ ehk $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

asbest: $CaMg_3Si_4C_{12}$ ehk $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$

Silikaadid kuuluvad paljude kivimite koostisse, mis kohati moodustavad suuri mäemassiive. Maapinnal ei püsi kivimid muu- tumatutena. Temperatuuri kõikumise, tuule, vee, süsinikdioksiidi ja teiste tegurite mõjul lagunevad kivimid peenemateks osadeks või muunduvad keemiliselt. Kivimite füüsikalist murenemist nimetatakse rabenemiseks ja keemilist murenemist — por- sumiseks. Nii näiteks rabeneb graniit temperatuuri vahelduse, vee ja õhu toime liivaks, põldpaoks ja vilgukiviks.

Eriti tähtis on põldpagude ja vilgukivide porsumine, s. t. lagu- nemine vee ja süsinikdioksiidi toime, mille tulemusena tekivad savid, kaoliin, liiv ja kaaliumkarbonaat. Meile hästi tuntud savi on tekkinud põldpao murenemisel.

Ortoklassi porsumisprotsessi võib kujutada järgmiselt:



ortoklass

liiv

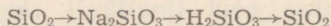
kaoliin

Samal viisil lagunevad ka paljud teised keeruka ehitusega sili- kaadid lihtsamateks silikaatideks. Selle tagajärjel kogunevad maapinnale liiv, savi ja kaaliumisoolad. Kõik need ained koos orgaaniliste ainete jäänustega moodustavad mulla. Porsumisprot- sessid on suure tähtsusega taimede elus. Taimed ei saa neile vaja-

likku kaaliumi omastada otse looduslikest silikaatidest, sest viimased ei lahustu vees. Porsumisel lagunevad silikaadid, kusjuures tekivad vees lahustuvad kaaliumisoolad, mida taimed on võimelised kergesti omastama.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada ränidioksiidi lahustuvusest.
2. Nimetada ränidioksiidi keemilisi omadusi.
3. Kuidas on võimalik katseliselt kinnitada, et ränihape on nõrgem hape kui süsihape?
4. Kuidas saadakse ja milleks kasutatakse vesiklaasi?
5. Mis on silikaadid? Kuidas tähistatakse keerukate silikaatide ja alumosilikaatide valemeid? Tuua näiteid.
6. Nimetada tähtsamaid looduslikke silikaate.
7. Mis on a) murenemine, b) rabenemine, c) porsumine? Tuua näiteid.
8. Milline tähtsus on murenemisprotsessidel looduses?
9. Kuidas on tekkinud savi? Kuidas nimetatakse savirikast lubjakivi?
10. Kirjutada naatriumsilikaadi, ränihappe ja alumiiniumsilikaadi struktuurivalemid.
11. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta ja nimetada nende reaktsioonide kulgemise tingimusi:



12. Juhtida läbi vesiklaasi vesilahuse süsinikdioksiidi. Anda toimuva kohta seletus. Kirjutada keemilised võrrandid süsinikdioksiidi saamise ja reageerimise kohta.

13. Ränihappe (H_2SiO_3) kuumutamine lõpetati, kui tema kaal oli vähenenud 20% võrra. Kas kogu vesi oli eraldunud?

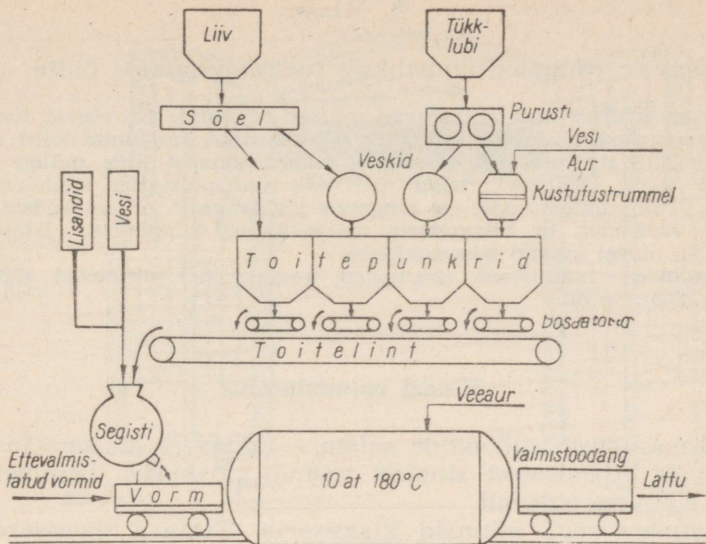
14. Arvutada kaaliumoksiidi, alumiiniumoksiidi ja ränidioksiidi protsendiline sisaldus ortoklassis.

§ 8. Silikaaditööstus.

Tänapäeval kasutatavatest ehitusmaterjalidest on tähtsaimad raniühendid. Neist koosnevad nii silikaatkivid, klaas, tsement kui ka keraamilised tooted.

1. Silikaatkivid.

Alates möödunud sajandi lõpust kasutatakse lubi-liivmörti tehiskivide valmistamiseks. Selleks töödeldakse lubi-liivmördist vormitud (pressitud) toorkivi auruga spetsiaalses hermeetilises mahutis — nn. autoklaavis (8—10 at rõhu all). 10 tunni pärast saadakse valmiskivi — silikaattellis, mille tugevus ületab looduslikult kivilinenud lubimördi tugevuse kümneid kordi. Tugevuse tõus autoklaavis töötlemisel seletub sellega, et kõrge aururõhuga tagatud küllalt kõrge temperatuur (10 at korral 180°C) loob soodsa keskkonna kaltsiumhüdroksiidi ja liiva põhikomponendi — rani-



Joonis 124. Silikaatbetooni tootmise tehnoloogiline skeem.

dioksiidi vaheliseks keemiliseks reaktsiooniks. Selle tulemusena tekivad tugevad (keemilised) sidemed üksikute liivaterade vahel ja saadakse tähelepanuväärse tugevusega tehiskivi.

Nimetatud reaktsioonis, mis olenevalt konkreetsetest tingimustest võib kulgeda kas vee keskkonnas või ka vahetult tahkete ainete vahel, tekivad mitmesuguse koostisega kaltsiumsilikaadid, mis seovadki üksikud liivaterad kokku tugevaks monoliidiks.

Käesoleva sajandi algul panid mitmed õpetlased tähele, et eespool kirjeldatud reaktsioon kulgeb palju intensiivsemalt ning annab palju suurema tugevuse tehiskivile siis, kui osa või isegi kogu liiv eelnevalt peenestada (jahvatada). Jahvatamisel tekivad liivateradel puhtad pinnad, mis keemiliselt on palju aktiivsemad.

Tänapäeval põhineb sellel tähelepanekul jahvatatud liivast ja lubjast valmistatud suurte ehitusplokkide tootmine. Niisugust materjali nimetatakse silikaatbetooniks. Tänu sellele, et lubi on tunduvalt odavam tsemendist ja et silikaatbetoonis pole vaja kasutada killustikku, nagu see on vajalik tsementbetooni juures, osutuvad silikaatbetoonist valmistatud ehituselemendid umbes 20—25% odavamaks tsementbetoonist valmistatud toodetest.

Suur silikaatbetooni teadusliku uurimise keskus asub Tallinnas (Silikaatbetooni Instituut).

Silikaattelliste ja silikaatbetooni tehaseid on meie maal praegu üle 150. See arv kasvab tunduvalt iga aastaga.

Joonisel 124 on antud silikaatbetooni tootmise tehnoloogiline skeem.

2. Klaas.

Klaas on vanimaid kunstlikult saadavaid aineid üldse.

Klaasi avastamisest jutustavad mitmed legendid. Nii olevat foiniiklastest kaupmehed, kes tulid Egiptusest soodlastiga, randunud kord ühe jõe suudme lähedal. Kuna nad ei leidnud ümbruskonnast kive, millele toetada katlaid toidu keetmisel, tegid nad tule mahapuistatud soodahunnikute vahele. Tuli sulatas sooda, see reageeris jõeliivaga ja hiljem leidsid kaupmehed imestudes, et tuleasemele on tekkinud omapärased läbipaistvad kivid. Nii olevat saadud esimene klaas.

Vanimad klaasileiud (pisitooted, helmed jm.) pärinevad Egiptusest umbes 3500 a. e. m. a.

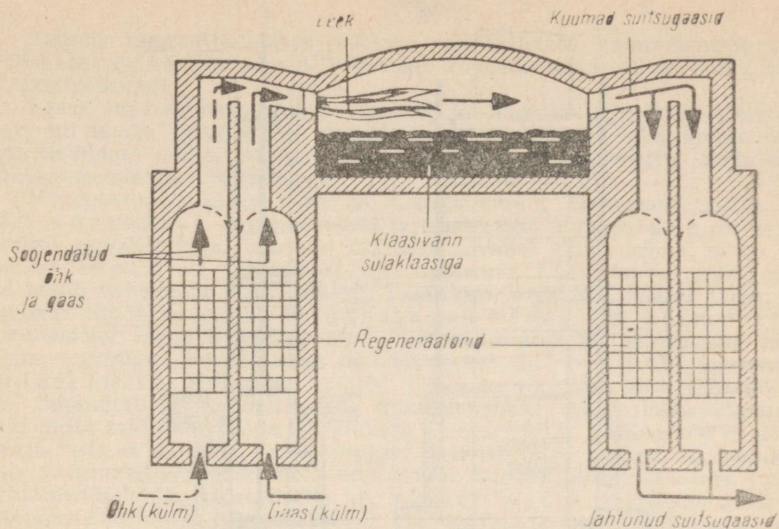
Klaasi valmistamine.

Mitmesuguste silikaatide sulam — klaas — on amorfne aine. Erinevalt kristalsetest ainetest toimub sulaklaasi üleminek tahkesse olekusse pidevalt.

Tuntakse väga mitmeid klaasisorte. Teatava klaasisordi saamine sõltub peamiselt lähteainetest.

Tavalise lehtklaasi (aknaklaasi) ning klaaspudelite ja -nõude valmistamisel on põhilisteks lähteaineteks ränidioksiid (puhas kvartsliiv), naatriumkarbonaat (sooda) ja kaltsiumkarbonaat (lubjakivi või kriit). Neile lisatakse klaasi omaduste parandamiseks veel dolomiiti, naatriumsulfaati, alumiiniumoksiidi jne. Igasugusest liivast ei saa klaasi toota. Selleks on sobiv vaid valge, puhas kvartsliiv — nn. klaasiliiv. Meie vabariigi klaasitööstust varustab klaasiliivaga Eesti NSV kaguosas paiknev Piusa leiukoht, samuti veetakse liiva sisse vennasvabariikidest. Kuna klaasiliiva leidub võrdlemisi harva, tuleb hoolitseda selle eest, et seda ei kasutataks muuks otstarbeks.

Klaasi tootmiseks tuleb esmalt valmistada kindla koostisega toorainete segu. Toorained peavad olema hästi peenestatud (tera suurus alla 1 mm) ja puhtad. Liiva pestakse kõigepealt savi ja muude lisandite kõrvaldamiseks. Rauaühenditest vabanetakse floteerimise teel. Seejärel rändab liiv kuivatustrumlitisesse, sealt sõelte ja kaalumisele. Kaltsineeritud sooda peenestatakse purustites, sõelutakse ning separeeritakse magnetiliselt (rauosakeste kõrvaldamiseks). Lubjakivi ja dolomiit peenestatakse lõugpurustites, seejärel kollerveskites ning hiljem sõelutakse. Samuti jahvatatakse ja sõelutakse ka teised lisandid. Seejärel kaalutakse ained vastavalt retseptile, asetatakse segumasinasse, niisutatakse, et ei tekiks tolmu, segatakse ning suunatakse siis vannahju, kus segu sulatatakse (klaasi keetmine). Klaasivannid (joonis 125) on 30 ja enam meetrit pikad. Nad on ehitatud suurtest šamottkivist plokkidest ning mahutavad kümneid ja sadu tonne sulaklaasi. Ahju köetakse generaatorigaasiga, mis suunatakse sinna eelneva soojendamise eesmärgil läbi regeneraatorite. Ühtlase, läbipaistva ja gaasivaba klaasimassi saamiseks tõstetakse sulamassi temperatuur vanni keskel kuni 1400°C ja enam. Klaasimass liigub vannis pidevalt nn. tõmbe- ehk töötlemisruumide poole, jahtub sellel teel ning omandab töötlemiseks vajaliku sitkuse.



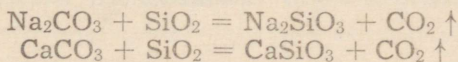
Joonis 125. Läbilõige klaasivannist ja regeneraatoritest.

Kuna klaasil ei ole kindlat sulamispunkti, muutub ta jahtumisel järk-järgult ikka sitkemaks ja sulamassist saab puhuda, pressida, valada või venitada (tõmmata) mitmesuguseid klaasesemeid.

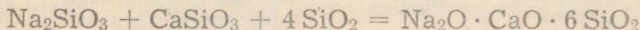
Klaasi väljatõmbamiseks lastakse ahju ülemisest osast sisse metallreha. Klaas jääb rehapiide külge ja tõmmatakse laia lindina klaasimasina pöörlevate valtside vahele (joonis 126). Seejuures klaas pidevalt jahtub ja suunatakse pärast automaatmurdmist lõikamisele, sortimisele ja pakkimisele. Klaasilindi soovitatav paksus saadakse klaasilindi tõmbamise kiiruse reguleerimisega. Õhema klaasi saamiseks suurendatakse näiteks klaasilindi liikumise kiirust.

Aknaklaasi koostist märgitakse lihtsustatult järgmise valemiga:
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$.

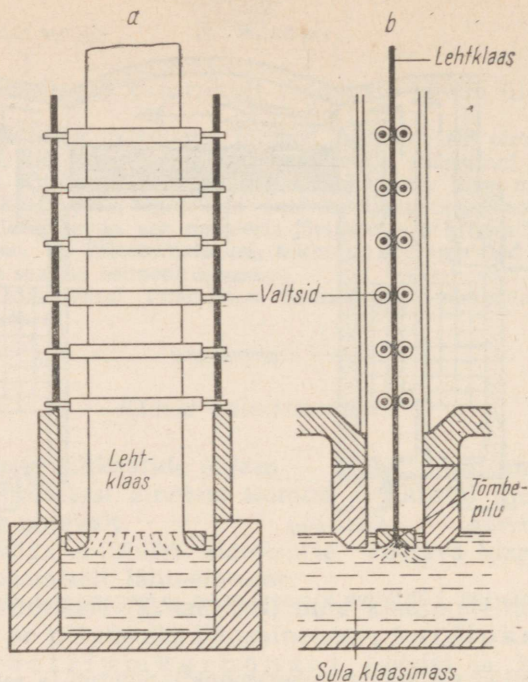
Klaasi tekkimise kemismi võib kujutada järgmiselt. Esmalt moodustuvad naatrium- ja kaltsiumsilikaadid:



Seejärel sulavad silikaadid ja ränidioksiid ühtseks massiks, mis aegamööda jahtub ning annab klaasi:



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



Joonis 126. Klaasitõmbemasina skeem.

Klaasis oleva kaltsiumoksiidi (CaO) asendamisel plii(II)oksiidiga (PbO) saadakse täiesti värvusetu, ilusa läike ja kõlaga ning suure valguskiirte murdmisvõimega klaas. Seda kasutatakse kristallklaasi, optilise klaasi ja elektrihoõglampide klaasi valmistamiseks.

Klaasi tegelik koostis on väga keerukas, sest peale nimetatud põhiliste koostisosade sisaldab klaas veel lisandeid.

Värvilise klaasi valmistamiseks lisatakse sulale klaasimassile mitmesuguseid aineid. Järgnevas tabelis tuuakse näiteid mitmesuguseid värvusi andvatest ainetest.

Tabel 18.

Klaasi värvust põhjustavad ained.

Värvust põhjustavad komponendid klaasis	Värvus	Värvust põhjustavad komponendid klaasis	Värvus
seleenühendid	punane	vask(II)oksiid	sinakas-roheline
kroom(III)oksiid	roheline	raud(III)oksiid	kollakas-pruun
koobalt(II)oksiid	sinine	flouriühendid	piimklaas
raud(II)oksiid	roheline		

Tabelis nimetatud klaasi värvust põhjustavate komponentide kõrval võib kasutada ka teisi aineid. Värviliste klaaside tootmisel oli suuri teeneid M. Lomonossovil.

Klaasi on harjutud pidama õrnaks ja hapraks. Tänapäeval see enam alati nii ei ole. Nõukogude klaasitehastes toodetakse juba ammu vastupidavat klaasi, mis ei purune või on elastne nagu terasvedru. Seda saavutatakse spetsiaalse töötlemisega.

Mittepuruneva klaasi sorte on mitmesuguseid. Ehitusmaterjalina kasutatav võrkklaas on armeeritud terasvõrguga. Liitklaas, mida kasutatakse autotööstuses, koosneb mitmest tavalise klaasi kihist, mille vahel asetseb läbipaistvast tehisainest elastne kelme. Löögi toimel tekkivad kilud hoiab vahekelme koos, millega välditakse vigastusi. Klaasi järsu jahutamisega saadakse nn. eelpingestatud klaas ehk helmesklaas. Purunemisel laguneb selline klaas ümaraservalisteks helmesteks, mis ei tekita vigastusi. Helmesklaasi paindetugevus on viis korda suurem kui harilikul klaasil. Kui aga klaasist tõmmata ülipeeni niite (lähimõõduga alla tuhandiku millimeetri), siis muutub klaas veelgi vastupidavamaks. Neid niite saab korrutada ja kududa klaasriideks. Selline riie ei põle, ei repeta, teda ei söö koid, ta on õhuline ja hoiab hästi soojust, on kemikaalidele vastupidav. Klaasriide immutamisel sünteetiliste vaikudega (fenool-formaldehüüdvaik jt.) saadakse nn. klaasplastik. Viimasest toodetakse tänapäeval auto- ja lennukikeresid, suurepärase isolatsioonimaterjali (peab vastu soojust üle 300°C), kosmonautide ülikondi jm. Suurepäraseid materjale toodetakse ka klaaskiu või -riide immutamisel nn. ränioorgaaniliste ühenditega.

Nagu teame on tavaline klaas amorfne. Termilisel töötlemisel saadakse aga klaasist peenekristalliline materjal, mis oma tugevuselt ei jää maha metallidest. Selliseid kristalseid klaasmaterjale, mis sageli sisaldavad ka mitmete metallide sulameid, on hakatud nimetama sitallideks. Neist valmistatakse laagreid, mis peavad vastu söövitavates vedelikes või kõrge temperatuuril (1000°C ja enam) ilma määrdeta töötamisel.

Laialdaselt on tuntud ka nn. vahtklaas, mis saadakse koksi lisamisega klaasimassi. Tekkiva süsinikdioksiidi toimel muutub klaasimass poorseks vahtklaasiks. Soojus- ja heliisolatsioonimaterjal — klaasvatt — tõrjub järjest enam välja teisi isolatsioonimaterjale. Klaasplastik aga kujutab endast sünteetiliste vaikudega töödeldud klaasniite.

Klaas on oma kasutusalalet universaalne. Näiteid mitmete klaasiliikide kasutamisest sõltuvalt omadustest on toodud tabelis 19.

Tabel 19.

Klaasi kasutamise võimalusi.

Klaasi liik	Omadused	Otstarve, toote liik
Aknaklaas Pudeliklaas	läbipaistev värviline, kõva, läbipaistev jm.	aknaklaasid mitut liiki nõud ja pudelid
Keemiline klaas	vastupidav keemilistele ainetele	keemialaboratooriumi tarbed
Kvartsklaas	läbipaistev, termiliselt vastupidav	kvartsläätsed ja -klaas, ultraviolettkiiri läbilaskev klaas, keemiaaparatuur jm.
Kristallklaas	läbipaistev, murrab valguskiiri, kõla	optiline klaas, majapidamistarbed, sisearhitektuuris
Värvilised klaasid	eri värvused, läbipaistev	ehted, vitraazid jm.

Klaasi liik	Omadused	Otstarve, toote liik
Vörkklaas	läbipaistev, tule-, murde- ja killukindel	arhitektuuris — läbipaistvad laed, klaasseinad jm.
Liitklaas	ei anna purunemisel kilde	autotööstuses, vagüniehituses jm.
Helmesklaas	ei anna purunemisel kilde, suur paindetugevus	liiklusvahendite klaasid jm.
Klaastekstoliidid	kerge, elastne, mehaaniliselt ja termiliselt püsiv	liiklusvahendite kered, naftahoidlad, metallurgiatöölise ja päästemeeskondade ülikonnad jm.
Vahtklaas	kerge, halb soojusjuht, helikindel	ehitusmaterjal
Klaasvatt	halb soojusjuht, helikindel	soojus- ja heliisolatsiooni materjal
Sitallid	kergem ja tugevam kui enamik metalle, ei korrodeeru	määrdetä ja kõrgel temperatuuril töötavad laagrid jm.

Eesti NSV suurimaks klaasitööstuseks on kombinaat «Järvakandi Tehased» Järvakandis. Seal toodetakse peamiselt lehtklaasi ning klaasi kõrgepingesolaatorite tootmiseks. Klaasi valmistatakse veel tehases «Tarbeklaas» Tallinnas, Meleski ja Tartu klaasitehastes.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda silikaatbetooni ja silikaattelliste omadusi ehitusmaterjalina. Millest on tingitud vastavad kvalitatiivsed erinevused?
2. Kirjeldada silikaatbetooni tootmise protsessi.
3. Milleks kasutatakse silikaatbetooni?
4. Milliseid lähteaineid on vaja lehtklaasi tootmiseks?
5. Jutustada klaasi uutest kasutusalaadest ja mitmete klaasiliikide omadustest, millel põhineb nende kasutamine.
6. Nimetada Eesti NSV tähtsamaid klaasitööstusi.
7. Koostada veidi klaasisegu, milles oleks 87,5% PbO, 11,4% B₂O₃ ja 1,1% SiO₂. Peenestada ained uhmris ning kuumutada neid katseklaasis tugevasti. Purustada seejärel katseklaasi põhi ja jälgida saadud klaasi. Sinise klaasi saamiseks lisatakse veidi koobalt(II)oksiidi. (B₂O₃ asemel võib kasutada H₃BO₃ nii, et 0,5 g B₂O₃ asemel võetakse 0,7 g H₃BO₃.)
8. Arvutada generaatorigaasi tihedus õhu suhtes, kui tema koostisse kuulub 27% CO, 16% H₂, 2% CH₄, 5% CO₂ ja 50% N₂.
9. Arvutada tavalise silikaatklaasi (Na₂O · CaO · 6SiO₂) protsendiline koostis.
10. Silikaatklaasi protsendiline koostis on järgmine: 74% SiO₂, 15% Na₂O, 10% CaO ja mitmeid lisandeid. Kui palju SiO₂, CaCO₃ ja Na₂CO₃ on vaja 10 tonni sellise klaasi valmistamiseks?
11. Kui suure ruumala võtab enda alla gaas, mis tekib klaasisegu sulatamisel vannahjus, kui segu koosneb 50 kg SiO₂-st, 15 kg CaCO₃-st ja 19 kg Na₂CO₃-st?

12. Kirjutada keemilised võrrandid klaasi sulatamisel toimuvate keemiliste protsesside kohta ja arvutada, kui palju ränidioksiidi kulub reaktsioonil 50 kg kaltsium- ja 53 kg naatriumkarbonaadiga.

13. Arvutada naatriumkarbonaadi kogus kolmekomponendilises klaasi-segus, kui on teada, et sellest segust saab toota 100 tonni klaasi ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$).

3. Tsement.

Sideainet tsementi tundsid juba vanad roomlased. Silikaattsement ehk portlandtsement on rohekashall tolmpreenpulber. (Portland — heade omadustega tsemendi tootmise koht Inglismaal.) Veega segamisel saadakse tsemendist tsemenditainas. Seismisel see tardub ja kivistub nii õhu käes kui ka vee all tsementkiviks.

Eestis tekkis tsemenditööstus XIX sajandi teisel poolel, mil tsaari-Venemaa varustamiseks asutati tsemenditehased Kundas ja Aseris. Kodanlikus Eestis vähenes tsemendi tootmine Vene turu äralangemise tõttu tunduvalt. Töötama jäi vaid Kunda tsemenditehas. Nõukogude Eestis on tsemendi tootmine taas pidevalt kasvanud. 1958. aastal alustati tsemenditehase «Punane Kunda» rekonstrueerimist. Tsemenditehase ehitus sai komsomoli löökehituduseks. Praegu töötavad Kundas kolm uut pöördahju. Eesti NSV-s toodetakse ühe elaniku kohta enam tsementi kui kõige arenenumal kapitalistlikul maal — Ameerika Ühendriikides (kodanlikus Eestis toodeti tsementi ühe elaniku kohta 10 korda vähem kui Ameerika Ühendriikides). 1963. aastal ületas Nõukogude Liit tsemendi tootmiselt Ameerika Ühendriigid.

Tsemendi toorained ja koostis.

Põhilisteks lähteaineteks tsemendi tootmisel on lubjakivi (60—70%) ja savi (kuni 40%). Tsemendisegu koostisele vastab ka mitmel pool looduses leiduv mergel. Merglist, mida suurtes kogustes leidub Musta mere Kaukaasia rannikul, toodavad tsementi Novorossiiski võimsad tsemenditehased. Eesti NSV-s leidub tsemendi tootmiseks väga hästi sobivat merglilist lubjakivi Aluveres (Rakverest põhja pool).

Tsemendi keemilist koostist väljendatakse harilikult oksiidide protsendilise sisalduse järgi selles. Tabelis 20 on näitena esitatud peamiste oksiidide keskmine protsendiline sisaldus ühe tsemenditehase tsemendis.

Kaltsium- ja magneesiumoksiid viiakse tsemendi koostisse lubjakivi lisamisega, räni-, alumiinium- ja raud(III)oksiid — savi lisamisega. Sõltuvalt lubjakivi ning savi koostisest tuleb puuduvaid aineid vastavalt lisada.

Oksiidide sisaldus ühe tsemenditehase tsemendis.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
62	22	7,5	2,5	2,5	1,5

Tsemendi toorainete ettevalmistamine.

Tsemendi tootmiseks valmistatakse kõigepealt ette vajalikud toorained. Lubjakivi purustatakse lõug- ja haamerpurustites ning suunatakse killustikulattu. Savi, läbides purustussõlme, suunatakse savisegistisse, kus segatakse veega savilobriks. See pumbatakse savikaevudesse, osalt aga 800 m³ mahuga vertikaalsetesse lobribasseinidesse. Killustik koos muude lisanditega suunatakse tooraineveskitesse. Need on kuni 14 m pikkused ja 3 m läbimõõduga pöörlevad trumlid, millesse asetatud kuulikesed peenestavad segu. Tooraineveskitest saadav kaltsiumkarbonaadirikas segu, nn. lobri, pumbatakse selleks ettenähtud vertikaalsetesse lobribasseinidesse. Lõpliku koostisega segu saamiseks doseeritakse vastavalt vajadustele vertikaalsetest lobribasseinidest savilobrit või siis kaltsiumkarbonaadirikast lobrit nn. horisontaalsesse lobribasseini. Selles silindrikujulises basseinis rööbasteel liikuva segistiga saab korraga segada kuni 5000 m³ lobrit.

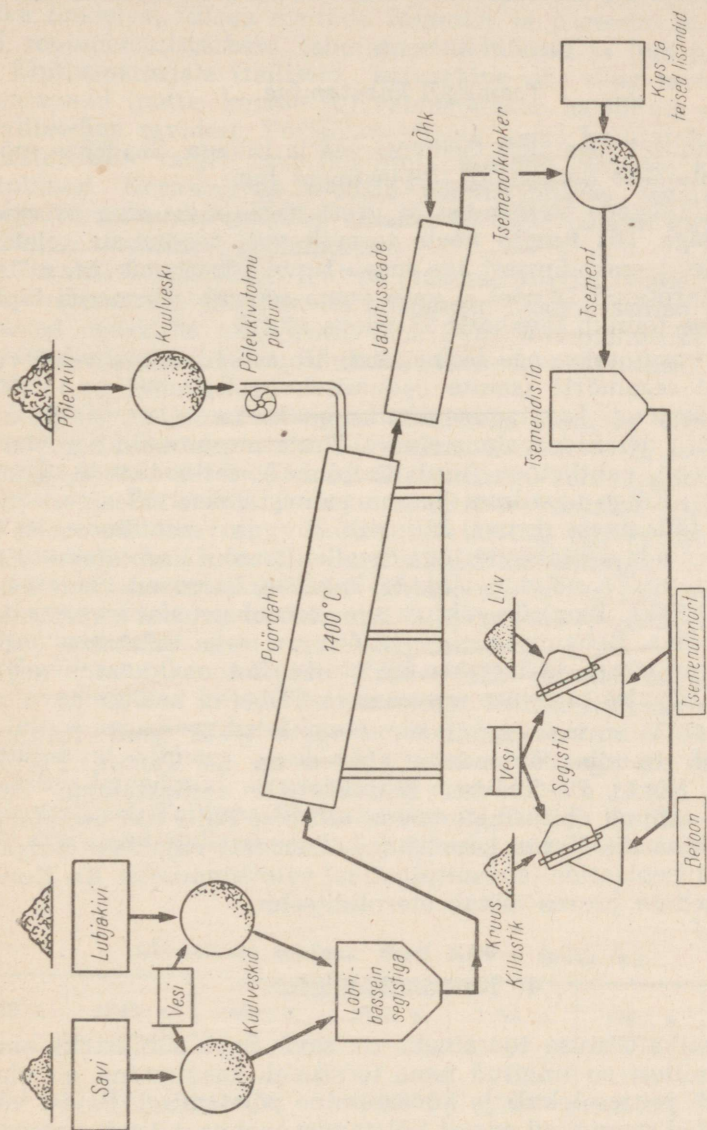
Klinkri põletamine ja jahvatamine.

Valmis lobri suunatakse klinkri- ehk pöördahjudesse. Pöördahjud on kuni 150 m pikkused ja 4 m läbimõõduga kaldu asetsevad teras-silindrid.

Ahju kallakusest ja pöörlemisest tingituna liigub lobri ahju seina mööda tuleleegile vastu. Edasiliikumisel kuumeneb lobri pidevalt ning teeb seejuures läbi rea muutusi. Lobris oleva niiskuse aurumine algab kohe pärast tema ahju viimist, kui lobri on soojenenud temperatuurini, mis veidi ületab 100° C. Ahju tsoonis, kus temperatuur on 250—500° C, põlevad ära lobri orgaanilised lisandid ning eemaldub keemiliselt seotud vesi. Temperatuuril 900° C algab kaltsiumkarbonaadi lagunemine kaltsiumoksiidiks ja süsinikdioksiidiks. Viimane eraldub ahjust koos põlemisgaasidega. Tsoonis, kus temperatuur on 1200—1300° C, algab tekkinud kaltsiumoksiidi ühine-mine segus oleva ränidioksiidi (SiO₂), alumiiniumoksiidi (Al₂O₃) ja raud-(III)oksiidiga (Fe₂O₃), kusjuures moodustuvad keeruka koostisega silikaadid, aluminaadid ja teised ühendid. Ahju kõige kuumemas tsoonis, temperatuuril 1400—1500° C, algab tekkinud ühenditest koosneva segu paakumine, mille tulemusena saadakse paakunud kivikõvad kuulikesed — tsemen-diklinker.

Pöördahje köetakse tavaliselt masuudi või tolmpene kivisöega. Tsemenditehases «Punane Kunda» on leitud aga võimalus kasutada kütusena meie maavara — põlevkivi. Selleks pihustatakse pöördahju selle alaosas paikneva põleti abil põlevkivitolmu koos õhuga. Põlevkivi põleb pika (üle 12 m) leegiga. Pöördahjust väljumisel klinker jahutatakse ning suunatakse klinkri lattu. Seejärel peenestatakse klinker tolmpeneks tsemendiks. Jahvatatavale klinkrile lisatakse kipsi, mis parandab tsemendi omadusi (hoiab ära liiga kiire tardumise). Mida peenem on tsement, seda parem on ta kvaliteet.

Klinkri põletamisel pöördahjus tekib hulgaliselt («Punases Kundas» näiteks üle 200 tonni ööpäevas) tolmu. See tolm sisaldab 8—10% K₂O ja on



Joonis 127. Tsemendi toorainete ettevalmistamise skeem.

kasutatav kaaliumväetisena. Tolm püütakse kinni elektrifiltrites ning saadetakse põllumajandusettevõtetesse.

Valmis tsement suunatakse suruõhupumpade abil tsemendihoidlatesse. Tsemendi laadimine tsisternautodele toimub samuti suruõhupumba abil.

Tsemendi kasutamine.

Kasutamisel segatakse tsementi vee ja liivaga. Saadakse mört, millest valatakse põrandaid, trepiastmeid jne.

Kui valmistada tsemendist ja veest paras segu ning proovida seda nõelaga, siis tungib nõela teravik veel tardumata segusse. Puudutades tsemendimassi aga mõne tunni pärast, näeme, et tsement on tardunud ja nõel ei vaju enam segusse. Tsemendi lõplik kivistumine toimub tavaliselt 28 päeva vältel.

Enam kasutatakse aga tsemendist, lubjast, liivast ja veest valmistatavat segamörti (seinte ladumisel, krohvimiselt jm.). Väga levinud tsemendi kasutamise viisiks on betoonist ja raudbetoonist detailide valmistamine. Tuntakse mitmeid betoone — kerge betoon, vahtbetoon (ujub veepinnal), raske betoon, asfaltbetoon jne. Kõige tavalisem betoon valmistatakse sideainest (tsemendist), täiteainest (kruus, killustik, liiv) ja veest. Betoonist on võimalik valada mistahes kujuga detaile. Betooni kasutatakse vundamentide, talade, võlvide, sildade, kanalite, kanalisatsioonitorude jm. ehitamiseks. Raudsõrestikuga armeeritud betooni nimetatakse raudbetooniks. Betoonisegistis valmistatav segu valatakse vastavatesse vormidesse ja lastakse kivistuda. Betoon kivistub aeglaselt. Maksimaalse tugevuse saavutab ta 28 päeva möödudes.

Eesti NSV suurim raudbetoonitöödote tehase asub Tallinnas Lasnamäel. Raudbetoonitöödote tehased on ka Tartus, Pärnus, Rakveres, Võrus, Paldiskis jm. Ehitusdetaile valmistatakse Eesti NSV-s ka Ahtme ehitusmaterjalide tehases, Balti Ehitusmaterjalide Kombinaadis Narva lähedal jm. Tsementi vajatakse hulgaliselt ka katuseplaatide (eterniitplaatide) valmistamiseks. Ka Kunda tsemenditehase juures töötab eterniiditsehh.

4. Keraamikatööstus.

Keraamikatööstuse tooraineks on savi. Savi põhilisteks omadusteks, millest on tingitud tema tööstuslik kasutamine, on plastilisus (vee juuresolekul) ja kõvastumine põletamisel. Savist vormitud tooted muutuvad pärast põletamist mehhaaniliselt tugevaks ning atmosfääri mõjudele vastupidavaks. Põletamisel lendub vesi, millega savi segati, ja ka keemiliselt seotud vesi. Selle tulemusena muutub savi poorseks ja paakub. Plastilisus ei taastu vee lisamiselt.

Sõltuvalt toodete liigist ja kasutatava savisegu koostisest jagu-

neb keraamika ehituskeraamikaks ja nõudekeraamikaks. Ehituskeraamika toodete hulka kuuluvad ehitustellised, katusekivid, seinte katteplaadid, дренаажitorud jne. Nõudekeraamika toodetest tuleks mainida fajansist ja portselanist lauanõusid, majapidamistarbeid, laboratooriuminõusid ja iluasju.

Ehitusmaterjale (telliseid, katusekive jt.) ning tavalisi pott-sepatooteid (potte, kausse jt.) valmistatakse harilikult madalama kvaliteediga savidest. Portsolanesemete jaoks kasutatakse kõrgekvaliteedilist valget savi (kaoliini), millele lisatakse kvartsi ja ortoklassi. Keraamiliste toodete valmistamiseks segatakse savi veega vormitavaks massiks, antakse esemele vajalik kuju ja töeldakse termiliselt (põletatakse).

Tavalisi keraamikatooteid põletatakse allpool nende pehmene-mistemperatuuri. Seetõttu on niisuguste toodete seinad urbsed ja lasevad vedelikke ning gaase läbi. Selle ärahoidmiseks kaetakse keraamikatoodete pind õhukese, tavaliselt värvilise glasuuri-kihiga.

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

Odavaid keraamikatooteid (ahjupotte, savikausse jt.) glasuuri-takse tavaliselt keedusoola abil, milleks enne toodete põletamise lõppu heidetakse ahju veidi keedusoola.

Savikeraamikat kasutati Eestis juba iidsetel aegadel. Seda tõestavad rohked kohalikust toorainest valmistatud savinõud, mis on leitud arheoloogilistel kaevamistel. Väikseid tellisetehaseid oli Eestis kuni viimase ajani väga mitmeid. Praegu on savitelliste tootmine koondatud suurematesse ettevõtetesse (Aseri ja Loksa tellisetehased, Tallinna Ehituskeraamika Tehas). Savitelliste töö-stuse arenemist iseloomustavad järgmised näitajad.

Tabel 21.

Savitelliste toodang Eesti NSV-s (milj. tk.).

1940. a.	1945. a.	1950. a.	1955. a.	1958. a.	1960. a.	1965. a.
38,4	13,5	42,3	110,6	104,0	102,5	127,0

Telliste tootmise kasvutempo aeglustub seepärast, et seitseaas-takul arendatakse eriti suurte seinaplokkide ja -paneelide toot-mist. Tellisetoodangu poolest (iga elaniku kohta) on Eesti NSV

kõigi liiduvabariikide hulgas esikohal. Viimasel ajal suureneb arhitektuuris märksa nn. kunstilise keraamika osatähtsus, s. t. ehitiste välis- ja sisekujunduselementide valmistamine, glasuuritud või reljeefse pinnaga seinakatteplaatide valmistamine jm.

§ 9. Süsinikurühma keemiliste elementide iseloomustus.

Käesolevas peatükis tutvustame süsiniku ja räni tähtsamate omadustega ning nende lihtsamate ühenditega. Omadustelt on need kaks keemilist elementi teineteisele üsna lähedased.

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

Süsinikurühma elementidele on tüüpiliseks oksiidid üldvalemiga RO_2 . Süsinikdioksiid (CO_2) ja ränidioksiid (SiO_2) on happelised oksiidid ning neile vastavad süsi- ja ränihape. Tuntakse aga ka oksiide, milles süsinik ja räni on kahevalentsed (CO ja SiO). Süsinikul ja ränil on nõrgalt avalduvad mittemetallilised omadused. Vesinikuga moodustavad süsinikurühma elemendid ühendeid üldvalemiga RH_4 , milles nad esinevad negatiivselt neljavalentsetena (metaan ja silaan). Süsinikul ja ränil on võime moodustada vesinikuühendeid, milles nende aatomid on omavahel seotud kovalentsete sidemetega ja moodustavad ahelaid. Süsi- ja vesinike molekulides võib esineda ahelais kümneid ja sadu süsiniku aatomeid. Räni vesinikuühendites esineb ahelas tavaliselt kuus räni aatomit (Si_6H_{14}).

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

Peale selle on veel terve rida teisi erinevusi, kuid need süsiniku ja räni omaduste erinevused on siiski seaduspäraselt seotud nimetatud keemiliste elementide aatomkaaluga.

Tabelis 22 on toodud mõned tähtsamad süsiniku ja räni füüsikalised ning keemilised omadused.

Halogeenide, hapniku-, lämmastiku- ja süsinikurühma kuuluvate keemiliste elementide omaduste võrdlemisel võib leida samuti seaduspäraselt sarnasust ja erinevust nende rühmade vahel. Kõik

Süsiniku ja räni tähtsamad omadused.

	Süsinik	Räni
Sümbol	C	Si
Aatomkaal	12,011	28,09
Erikaal	amorfne — 1,86 teemant — 3,5 grafiit — 2,3	kristalliline — 2,35
Sulamispunkt (°C)	3500	1415
Keemispunkt (°C)	4000	2400
Agregaatolek	tahke	tahke
Valents vesiniku suhtes	4	4
Peaühend vesinikuga	CH ₄	SiH ₄
RH ₄ keemispunkt (°C)	—161,4	—112
RH ₄ sulamispunkt (°C)	—184	—185
Valents hapniku suhtes	2 ja 4	2 ja 4
Hapnikuühendid	CO ja CO ₂	SiO ja SiO ₂
RO ₂ keemispunkt (°C)	—78,5	2590
RO ₂ sulamispunkt (°C)	—57	1470 (kvarts)
Happed	H ₂ CO ₃	H ₂ SiO ₃

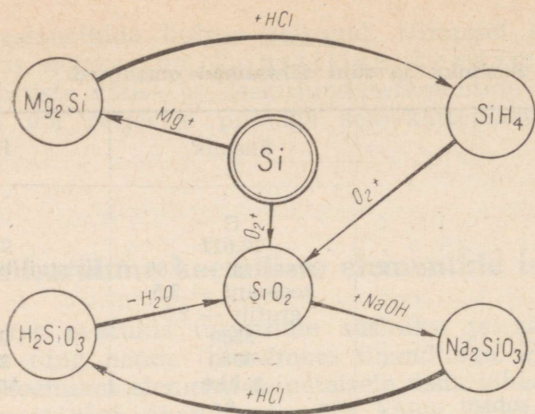
nimetatud rühmadesse kuuluvad keemilised elemendid on mitte-metallid, mis moodustavad happeid. Tuleb aga tähendada, et need ühised omadused muutuvad seaduspäraselt nõrgenemise suunas alates halogeenidest süsiniku ja räni poole. Nii näiteks moodustavad halogeenid keemiliselt kõige aktiivsemaid happeid, süsinik ja räni aga annavad üsna nõrku happeid. Halogeenid reageerivad teiste keemiliste elementidega väga energiliselt, süsinik ja räni seevastu väga raskelt. Hapniku- ja lämmastikurühma kuuluvad keemilised elemendid on nende vahel nagu keskses asendis.

Halogeenid on tüüpilised mittemetallid, süsinikurühma keemilised elemendid on aga metallid ja mittemetallid. Süsinik ja räni juhivad elektrit, mis on metallide iseloomulikuks omaduseks.

Sellest järeldub, et keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis leidub niisuguseid keemilisi elemente, millel on nii metallilisi kui ka mittemetallilisi omadusi. Süsinikurühma elemendid on nagu üleminekuelementideks mittemetallilistelt elementidelt metallilistele.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada tsemendi tootmise arenemisest Nõukogude Eestis.
2. Millest valmistatakse tsementi ja kuidas väljendatakse tsemendi keemilist koostist?
3. Kuidas toimub tsemendilobri valmistamine tsemenditehases?
4. Millised protsessid toimuvad tsemendilobriga klinkriahjus (pöördahjus)?
5. Milleks kasutatakse tsementi?
6. Kuidas kasutatakse tsemendi tootmise jääkaineid?



Joonis 128. Räni ja tema ühendite seose skeem.

7. Millisel toorainel põhineb keraamikatööstus? Kuidas liigitatakse keraamikat?

8. Mis on glasuur ja milleks kasutatakse seda keraamikatööstuses?

9. On antud järgmised lahused: naatriumsulfiid, naatriumkarbonaat ja naatriumsilikaat. Missuguse reaktiivi abil on võimalik igauht neist kindlaks teha? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

10. Milles seisneb süsihappe ja ränihappe sarnasus, erinevus?

11. Koostada antud räniühendite seose skeemi (joonis 128) põhjal keemilised võrrandid vastavate reaktsioonide kohta. Nimetada reaktsioonide kulgemise tingimusi ja tekkivate ainete omadusi.

12. Kuidas võib lähtudes a) süsinikdioksiidist saada süsihapet, b) räni-dioksiidist saada ränihapet? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

LABORATOORSED TÖÖD.

Üldisi nõudeid katsete läbiviimisel.

1. Pidage meeles, et mitmesuguseid gaase ja aure võib süüdata alles pärast seda, kui on kontrollitud nende puhtust. Mistahes põleva gaasi segu õhuga plahvatab.

2. Hoidke tuleohtlikke aineid (bensiin, benseen, eeter jt.) tulest eemal.

3. Jälgige põleti kasutamise nõudeid.

4. Ainete kuumutamisel hoidke katseklaasi või kolbi nii, et tema suue oleks endast ja naabritest eemale suunatud. Ärge kummarduge kuumutava nõu kohale.

5. Hapete või leeliste sattumisel nahale peske seda kohe rohke veega ning vajaduse korral söögisooda lahusega või lahjendatud äädikhappe lahusega.

6. Katsed mürgiste gaaside ja aurudega tehke tõmbekapis või vastavalt kohandatud seadmes.

7. Tutvumisel ainete lõhnaga olge väga ettevaatlikud: ärge hingake sügavalt ega ainele liiga ligidalt.

8. Tundmatuid aineid ei tohi maitsta.

9. Kuna klaasist laboratooriumitarbed on õhukesed ja õrnad, on vaja: a) kinnitada neid statiivi klambrite külge ettevaatlikult ja õigesti; b) korgistada neid korgi pööramisega, hoides nõu suudme ülaosast; c) lameda põhjaga nõusid (keeduklaase, kolbe) soojendada vaid asbestiga kaetud võrgul.

10. Kasutage väikseid ainekoguseid.

11. Et vältida reaktiivide rikkumist, ärge pange nende ülejääke purki tagasi.

12. Pärast tööd valage tekkinud ained ainult selleks ettenähtud nõusse.

13. Lõpetanud töö, peske nõud ning seadke kogu kasutatud varustus korda.

Laboratoorne töö nr. 1.

Vee karedus.

Töövahendid: 1) kaltsiumkarbonaat; 2) seebi lahus; 3) kaltsiumhüdroksiidi lahus; 4) marmoritükid; 5) lahjendatud soolhape; 6) destilleeritud vesi; 7) kolb veega; 8) seadis süsinikdioksiidi saamiseks; 9) metallstatiiv klambriga; 10) pipett või klaastoru; 11) põleti ja tikud; 12) katseklaasihoidja; 13) katseklaasid; 14) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Kareda vee valmistamine.

Töö käik.

Võtta katseklaasi mitte enam kui tikupea suurune kogus kaltsiumkarbonaati ja täita see veega. Loksutada. Teha järeldus kaltsiumkarbonaadi lahustuvuse kohta. Juhtida nüüd katseklaasis olevasse vedelikku süsinikdioksiidi, kuni sade lahustub. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Jagada saadud lahus võrdseks kolme katseklaasi.

2. Seebi kulu vahu moodustumisel karedas vees.

Töö käik.

Lisada eelmises katses saadud karedale veele ning võrdlevalt samale kogusele destilleeritud veele tilkhaaval seebi lahust. Pärast iga tilga lisamist loksutada katseklaaside sisu tugevasti. Seebi lahust tuleb lisada seni, kuni moodustub seebivaht. Loeme vahu moodustumiseks kulunud seebi lahuse tilkade arvu mõlemal juhul.

Miks kulub kareda vee puhul seebivahu moodustumiseks enam seebi lahust?

3. Vee kareduse kõrvaldamine lubja abil.

Töö käik.

Lisada katseklaasis olevale karedale veele tilkhaaval kaltsiumhüdroksiidi lahust kuni hägu tekkimiseni. Lahust tuleb seejuures aeg-ajalt loksutada. Seejärel lisada tilkhaaval seebi lahust kuni vahu moodustumiseni.

Mida näitab katse? Kirjutada reaktsiooni võrrand nii molekulaarsel kui ka ioonilisel kujul.

4. Vee kareduse kõrvaldamine keetmisega.

Töö käik.

Keeta karedat vett katseklaasis ning lisada siis katseklaasi tilkhaaval seebi lahust kuni vahu moodustumiseni.

Mida näitab katse? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katsete tulemused kanda vihikusse järgmise tabeli kujul.

Destilleeritud vesi	Kare vesi	Kare vesi	
		töödeldud Ca(OH) ₂ -ga	keedetud
Katsel kulunud seebi lahuse tilkade arv			

Laboratoorne töö nr. 2.

Vee karbonaatse kareduse määramine.

Töövahendid: 1) uuritav vesi; 2) 0,1 *n* soolhappe lahus; 3) metüüloranži lahus; 4) keeduklaas (150 ml); 5) bürett; 6) men-suur.

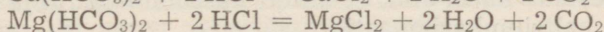
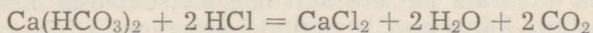
Töö käik.

Võtta keeduklaasi 100 ml uuritavat vett ja lisada 3—4 tilka metüüloranži lahust. Karbonaatset karedust põhjustava kaltsium-vesinikkarbonaadi sisalduse tõttu on lahus kollane. Tiitrida lahust 0,1 *n* soolhappega, kuni lahus värvub ühest tilgast roosakaks. Kor-rata tiitrimist 2—3 korda ja arvutada tulemustest aritmeetiline keskmine ning vee karbonaatne karedus.

Arvutusnäide vee kareduse määramiseks.

Vee karedust iseloomustatakse ühes liitris vees sisalduvate kaltsium- ja magneesiumioonide milligramm-ekvivalentide sum-maga.

Keemilistest võrranditest



nähtub, et reaktsioonil kulunud soolhappe hulga järgi saab mää-rata kaltsiumioonide sisaldust vees.

100 ml vee tiitrimiseks kulus 3,5 ml 0,1 *n* soolhapet. Ühe liitri vee tiitrimiseks kuluks siis $3,5 \cdot 10 = 35$ ml 0,1 *n* HCl, s. o. $35 \cdot 0,1 = 3,5$ mg-ekv soolhapet.

Vee karedus on 3,5 mg-ekv, s. t. vesi on keskmise karedusega.

Laboratoorne töö nr. 3.

Eksperimentaalsed tööd teemal «Metallid».

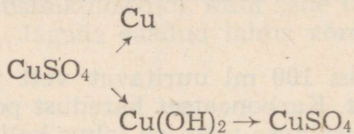
I tund.

Töövahendid: 1) raua-, tsingi- ja vaselaastud; 2) pliinit-raadi lahus; 3) vasksulfaat (tahke); 4) naatriumhüdroksiidi lahus; 5) väävelhape (kontsentreeritud ja lahjendatud); 6) soolhape (kont-sentreeritud ja lahjendatud); 7) kontsentreeritud lämmastikhape; 8) naatriumkarbonaat (tahke); 9) naatriumvesinikkarbonaat (tahke); 10) hõbenitraadi lahus; 11) baariumkloriidi lahus; 12) lubjavesi; 13) kareda vee proov; 14) raudtraat või -nael; 15) destilleeritud vesi; 16) katseklaasihoidja; 17) traat leekreaktsiooniks; 18) metall-statiiv klambriga; 19) põleti ja tikud; 20) gaasijuhtetoru koos kor-giga; 21) katseklaasid; 22) kolb veega; 23) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

1. Asetada katseklaasidesse, milles on pliinitraadi lahus, raua-, tsingi- ja vaselaaste. Seletada täheldatud nähtust. Kirjutada reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

2. Teostada järgmised muundamised:



Kirjutada vastavad keemilised võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

3. Teile antud etiketita katseklaasides on kontsentreeritud väävelhape, kontsentreeritud soolhape ja kontsentreeritud lämmastikhape. Määrake vase abil, missuguses katseklaasis mingi hape on.

4. Kahes pealkirjata purgis on naatriumkarbonaat ja naatriumvesinikkarbonaat. Määrake kummaski purgis olev sool.

5. On antud kolm etiketita katseklaasi. Ühes on naatriumkarbonaadi lahus, teises keedusoola lahus ja kolmandas kaaliumsulfaadi lahus. Määrata katsete abil igas katseklaasis olev aine.

6. Tõestada katse abil, et antud kustutamata lubja proovis on lisandina kaltsiumkarbonaati.

7. On antud kare vesi, mis sisaldab magneesiumvesinikkarbonaati ja kaltsiumsulfaati. Pehmendada seda vett ja anda seletus.

II tund.

Töövahendid: 1) naatriumhüdrokksiidi lahus; 2) lahjendatud soolhape; 3) lahjendatud väävelhape; 4) alumiiniumsulfaat (tahke); 5) naatriumsulfaat (tahke); 6) baariumkloriidi lahus; 7) pulbriline alumiinium; 8) pliinitraadi lahus; 9) raud(II)sulfaadi lahus; 10) raud(III)sulfaadi lahus; 11) raud(III)kloriidi lahus; 12) kaaliumtiotsüanaadi lahus; 13) destilleeritud vesi; 14) traat leekreaktsiooniks; 15) klaasplaat aurustamiseks; 16) põleti ja tikud; 17) katseklaasid; 18) katseklaasihoidja; 19) kolb veega; 20) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

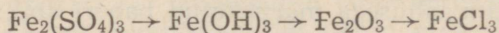
1. Valmistada alumiiniumhüdrokksiidi ja tõestada katsete abil selle amfoteersust. Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

2. Katseklaasides on alumiiniumsulfaat ja naatriumsulfaat. Määrata, missuguses katseklaasis mingi aine on.

3. Lähtudes antud ainetest viia läbi kaks reaktsiooni, mille puhul alumiiniumi aatomid muutuvad ioonideks. Kirjutada vastavad reaktsiooni võrrandid.

4. Saada raud(II)sulfaadist lähtudes raud(II)hüdroksiidi. Kirjutada keemilised võrrandid raud(II)hüdroksiidi saamise ja oksüdeerumise kohta.

5. Teostada järgmised muundamised:



6. Tõestada kahel erineval viisil, et raud(III)sulfaat ja raud(III)kloriid on kolmevalentse raua soolad.

Laboratoorne töö nr. 4.

Väävelhape ja tema soolad.

I t u n d.

Töövahendid: 1) kontsentreeritud väävelhape; 2) pulbri-line süsi; 3) vasktraat või vaselaastud; 4) raudtraat või -nael; 5) fuksiini lahus; 6) lubjavesi; 7) sinine lakmuspaber; 8) kolb veega; 9) filterpaberi riba; 10) põleti ja tikud; 11) mensuur; 12) kork, mida läbib gaasijuhtetoru; 13) katseklaasid; 14) katseklaasihoidja; 15) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Väävelhappe lahustamine vees.

Valmistada kontsentreeritud väävelhapest ja veest lähtudes 12 milliliitrit väävelhappe lahust ruumalalises kontsentratsioonis 1 : 5.

Millist reeglit tuleb seejuures arvestada ja miks?

2. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine söega.

Töö käik.

1. Tutvuda õpikust (lk. 109) kontsentreeritud väävelhappe ja söe vahelise reaktsiooniga.

2. Teha õpikus kirjeldatud katse. Millised järeldused tuleb teha sellest katsest? Anda seletus ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

3. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine metallidega.

Töö käik.

Võtta ühte katseklaasi raudnael ja teise veidi vasktraati või vaselaaste. Kallata mõlemasse katseklaasi 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet. Mida täheldame? Millist metalli kasutatakse väävelhappetööstuses väävelhappega kokkupuutuvate torude ja seadmete valmistamiseks ja miks?

Soojendame katseklaasi, milles on vasktraat. Milliseks muutub vase pind? Miks?

Eralduvat vääveldioksiidi võib kindlaks teha a) lõhna järgi, b) asetades katseklaasi suudme juurde märjastatud sinise lakmuspaberi, c) fuksiini lahusega märjastatud paberi abil.

Miks sinine lakmuspaber muutub punaseks? Miks fuksiini lahusega märjastatud paber muutub värvusetuks?

Kirjutada reaktsiooni võrrand kontsentreeritud väävelhappe reageerimise kohta vasega. Millist väävelhappe omadust iseloomustab tehtud katse?

II tund.

Töövahendid: 1) lahjendatud väävelhape; 2) lubjavesi; 3) naatriumkarbonaadi lahus; 4) naatriumsulfaadi lahus; 5) baariumkloriidi lahus; 6) vasksulfaadi lahus; 7) kaaliumhüdrosiidi lahus; 8) vaskoksiid; 9) tsingitükid; 10) raudtraat või -nael; 11) lakmuse, metüüloranži ja fenoolftaleiini lahused; 12) põleti ja tikud; 13) kolb veega; 14) katseklaasid; 15) katseklaasihoidja; 16) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Lahjendatud väävelhappe keemilised omadused.

Töö käik.

Et meenutada hapete üldisi omadusi, teha katsed lahjendatud väävelhappe toime kohta indikaatoritesse (lakmuse ja metüül-oranži lahus), reageerimise kohta vaskoksiidi, kaltsiumhüdrosiidi, naatriumkarbonaadi ja tsingiga.

Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

2. Väävelhappe soolade keemilised omadused.

Töö käik.

Soolade üldiste keemiliste omaduste kordamiseks teha järgmised katsed: 1) naatriumsulfaadi reageerimine baariumkloriidiga, 2) vasksulfaadi reageerimine kaaliumhüdrosiidiga, 3) vasksulfaadi reageerimine rauaga.

Baarium- ja sulfaatioonide kokkupuutumisel reaktsiooni käigus tekib kontsentreeritud soolhappes lahustumatu baariumsulfaadi sade. Milleks kasutatakse nimetatud asjaolu keemilisel analüüsil? Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

Laboratoorne töö nr. 5.

Lämmastikhape ja nitraadid.

Töövahendid: 1) lahjendatud lämmastikhape; 2) vasksulfaadi lahus; 3) naatriumhüdroksiidi lahus; 4) kaaliumkarbonaadi lahus; 5) pliioksiid; 6) baariumnitraadi lahus; 7) naatriumsulfaadi lahus; 8) lahjendatud väävelhape; 9) vasknitraadi lahus; 10) raudtraat või -nael; 11) vaselaastud; 12) metüüloranži ja lakmuse lahused; 13) kolb veega; 14) põleti ja tikud; 15) katseklaas; 16) katseklaasihoidja; 17) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Lahjendatud lämmastikhappe keemilised omadused.

Töö käik.

Hapete üldiste omaduste kordamiseks teeme katsed lahjendatud lämmastikhappe toime kohta indikaatoritesse, reageerimise kohta pliioksiidi, vask(II)hüdroksiidi, kaaliumkarbonaadi ja vasega. Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

2. Nitraatide keemilised omadused.

Töö käik.

1. Tutvuda õpikust (lk. 147) teemaga «Lämmastikhappe soolad».

2. Soolade üldiste omaduste kordamiseks teha järgmised katsed: baariumnitraadi reageerimine naatriumsulfaadi ja väävelhappega ning vasknitraadi reageerimine naatriumhüdroksiidi ja rauaga.

Kirjutada vastavad keemilised võrrandid nii molekulaarsel kui ka ioonilisel kujul.

Laboratoorne töö nr. 6.

Mineraalväetiste saamine.

Töövahendid: 1) ammoniaagi vesilahus; 2) lahjendatud väävelhape; 3) lahjendatud lämmastikhape; 4) metüüloranži lahus; 5) naatriumhüdroksiidi lahus; 6) baariumkloriidi lahus; 7) kontsentreeritud väävelhape; 8) vaselaastud; 9) kolb veega; 10) põleti ja tikud; 11) klaasplaat aurustamiseks; 12) katseklaasid; 13) katseklaasihoidja; 14) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Ammooniumsulfaadi saamine.

Töö käik.

1. Tutvuda õpikust (lk. 151) ammooniumsulfaadi tootmisega.

2. Saada ammoniaagi vesilahusest ja lahjendatud väävelhapest lähtudes ammooniumsulfaati tahkel kujul. Kirjutada vastava

reaktsiooni võrrand ja tõestada katseliselt, et saadud sool on ammooniumsulfaat.

2. Ammooniumnitraadi saamine.

Töö käik.

1. Tutvuda õpikust (lk. 150) ammooniumnitraadi tootmisega.
2. Saada ammoniaagi vesilahusest ja lahjendatud lämmastikhappesest lähtudes ammooniumnitraati tahkel kujul. Tõestada, et saadud sool on ammooniumnitraat. Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.

Laboratoorne töö nr. 7.

Eksperimentaalülesandeid teemal «Lämmastik ja fosfor».

Töövahendid: 1) ammooniumkloriid; 2) ammooniumsulfaat; 3) kaaliumnitraat; 4) naatriumnitraat; 5) ammooniumkloriidi, ammooniumsulfaadi ja ammooniumkarbonaadi lahused siltideta katseklaasides; 6) superfosfaat; 7) naatriumhüdrosiidi lahus; 8) hõbenitraadi lahus; 9) baariumkloriidi lahus; 10) lahjendatud soolhape; 11) kontsentreeritud väävelhape; 12) väselaastud; 13) destilleeritud vesi; 14) kolb veega; 15) traat leekreaktsiooniks; 16) põleti ja tikud; 17) katseklaasid; 18) katseklaasihoidja; 19) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

1. Tõestada ammoonium- ja kloriidiooni sisaldus antud aines.
2. Tõestada ammoonium- ja sulfaatioon ammooniumsulfaadis.
3. Määrata metallioon ja happejääkioon a) kaaliumnitraadis, b) naatriumnitraadis.
4. On antud kolm katseklaasi. Ühes on ammooniumkloriidi, teises ammooniumsulfaadi ja kolmandas ammooniumkarbonaadi lahus. Määrata nende katseklaaside sisu.
5. Teha kindlaks fosfaatiooni (PO_4^{3-}) sisaldus antud fosforväetises.

Laboratoorne töö nr. 8.

Mineraalväetiste määramine.

Töövahendid: 1) väetiste proovid (ammooniumnitraat, ammooniumsulfaat, naatriumnitraat, superfosfaat, sülviniit, kaaliumkloriid); 2) kolb veega; 3) destilleeritud vesi; 4) lahjendatud soolhape; 5) lahjendatud lämmastikhape; 6) lahjendatud äädik-

hape; 7) ammoniaagi vesilahus; 8) naatriumhüdroksiidi lahus; 9) kontsentreeritud väävelhape; 10) baariumkloriidi lahus; 11) hõbenitraadi lahus; 12) vaselaastud; 13) traat leekreaktsiooniks; 14) põleti ja tikud; 15) lakmuse lahus; 16) katseklaasid; 17) katseklaasihoidja; 18) kauss vedeljäätmete jaoks.

Töö kõik.¹

Nummerdatud katseklaasides on erinevad väetised. Teha katsed iga väetise määramiseks. Töö tulemused kanda järgmisse tabelisse (tabel linearida üle kahe lehekülje).

Väetiseproovi nr.	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Reageerimine kontsentreeritud H_2SO_4 ja vasega	Toime leelise lahusesse soojendamisel	Toime $BaCl_2$ lahusesse	Toime $AgNO_3$ lahusesse	Toime lakmusesse	Leegi värvus	Väetise nimetus

Laboratoorne töö nr. 9.

1. Süsinikdioksiidi molekulkaalu määramine.

Töövahendid: 1) tehnilised kaalud; 2) kaaluvihid; 3) Kippi aparaat CO_2 saamiseks; 4) kolb (koos korgiga); 5) mensuur.

Töö kõik. Kaaluda tehnilistel kaaludel korgiga varustatud kuiv kolb, mille kaelale on tehtud märk, mis näitab, kui sügavalt on kork suudmes. Juhtida kolbi Kippi aparaadist 7 minuti vältel süsinikdioksiidi, sulgeda siis kolb korgiga (korgi alumine osa ulatugu märgini kaelal) ja kaaluda. Kolvi mahu määramiseks täita kolb kaelal oleva märgini veega ja mõõta siis mensuuriga vee maht.

Vajalikud andmed märgime järgmiselt:

Kolvi kaal koos õhu ja korgiga a

Kolvi kaal koos süsinikdioksiidi ja korgiga b

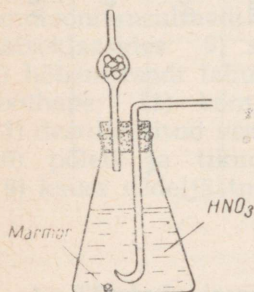
¹ Töö tegemisel kasutada tabelit lk. 247.

Kolvi maht	c
Õhu kaal kolvis	d
(selle arvutame, teades, et 1 l õhku kaalub normaaltingimustel 1,293 g)	
Tühja kolvi kaal $e = a - d$	
Süsinikdioksiidi kaal kolvis $f = b - e$	

Lähtudes õhu ja süsinikdioksiidi kaalust (d ja f) arvutada süsinikdioksiidi suhteline tihedus õhu suhtes ja molekulkaal. Võrrelda katseliselt määratud süsinikdioksiidi molekulkaalu teoreetilisega.

2. Kaltsiumkarbonaadi sisalduse määramine marmoris.

Töövahendid: 1) lahjendatud lämmastikhape; 2) marmoritükikesed; 3) kolb (50 ml); 4) kaltsiumkloriiditoru; 5) gaasijuhtetoru (korgiga); 6) tehnilised kaalud.



Joonis 129. Kaltsiumkarbonaadi sisalduse määramine marmoris.

Töö käik. Koostada seade vastavalt joonisele 129. Täita kolb umbes pooleni lahjendatud lämmastikhappega ja kaaluda siis kogu katseseade tehnilistel kaaludel. Samuti kaaluda oasuurune marmoritükk. Asendada ettevaatlikult marmoritükk kolbi ja sulgeda see kiiresti korgiga, mida läbivad gaasijuhte- ja kaltsiumkloriiditoru. Kui kogu marmoritükk on reageerinud ja süsinikdioksiidi eraldumine lakanud, juhtida läbi gaasijuhtetoru mõne minuti vältel õhku, et kõrvaldada kolvis olevat süsinikdioksiidi. Kaltsiumkloriiditorus olev kaltsiumkloriid takistab veeauru eraldumist. Siis kaaluda katseseade uuesti.

Katseseadme kaal	a
Marmoritüki kaal	b
Katseseadme kaal (pärast reaktsiooni)	c

Katsel eraldunud süsinikdioksiidi kogus $d = (a + b) - c$

Arvutada eraldunud süsinikdioksiidi koguse järgi kaltsiumkarbonaadi sisaldus marmoris.

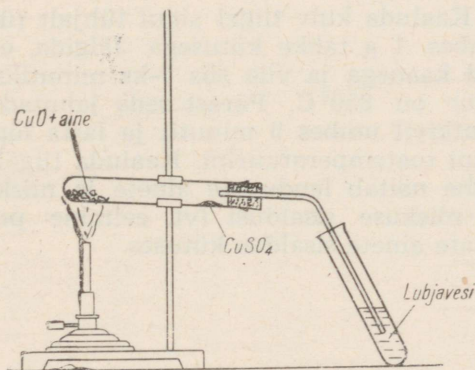
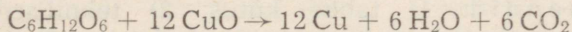
1. Süsiniku ja vesiniku kvalitatiivne määramine.

Töövahendid: 1) lubjavesi; 2) vask(II)oksiid; 3) uuritav süsivesinik või aine, mis sisaldab süsinikku ja vesinikku (suhkur); 4) veevaba vasksulfaat; 5) kuiv katseklaas; 6) gaasijuhtetoru (korgiga); 7) katseklaas; 8) tehnilised kaalud.

Töö käik. Segada kuivas katseklaasis 0,1—0,2 g uuritavat süsivesinikku (või ainet, mis sisaldab süsinikku ja vesinikku) 1—2 g vask(II)oksiidiga. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kinnitada katseklaas statiivi külge nii, et katseklaasi põhi oleks veidi kõrgemal katseklaasi suudmest (joonis 130). Katseklaasi sisse suudme juurde asetada veevaba vasksulfaadi kristalle. Gaasijuhtetoru teine ots asetada lubjavette. Kuumutada põletiga uuritava aine ja vask(II)oksiidi segu. Mis juhtub lubjaveega? Milliseks muutuvad kuumutatava katseklaasi suudme juures olevad valge värvusega veevaba vasksulfaadi kristallid? Seletada toimuvat.

Kui lubjavesi on muutunud häguseks ja veevabast vasksulfaadist on moodustunud kristallhüdraat, eemaldada katseklaas, milles on lubjavesi, nii et gaasijuhtetoru ots oleks lubjaveest väljas. Siis lõpetada kuumutamine. Mispärast ei või kuumutamist kohe lõpetada?

Kui uuritavaks aineks on glükoos ($C_6H_{12}O_6$), siis kuumutamisel vask(II)oksiidiga kulgeb järgmine reaktsioon:



Joonis 130. Orgaanilise aine analüüsiseade.

2. Niiskuse määramine tahkes kütuses.

Töövahendid: 1) tahke kütus (süsi, pruunsüsi, põlevkivi); 2) uhmer; 3) keeduklaas (25—40 ml); 4) tehnilised kaalud; 5) eksikaator; 6) tiiglitangid; 7) termostaat.

Töö käik. Kaaluda kuiva keeduklaasi 1—2 g peenekshõrutud kütust ja kuivatada siis termostaadis temperatuuril 102—105°C umbes ühe tunni vältel. Pärast kuumutamist lasta keeduklaasil eksikaatoris jahtuda ja kaaluda siis uuesti. Kaaluvahe näitab niiskuse hulka kütuses. Arvutada niiskuse protsendiline sisaldus kütuses.

Keeduklaasi kaal tühjalt	a
Keeduklaasi kaal koos kütusega	b
Kütuse kaal	$c = b - a$
Keeduklaasi kaal koos kütusega pärast kuumutamist	d
Niiskuse hulk	$e = b - d$
Niiskusesisaldus kütuses $V = \frac{e}{c} 100\%$	

3. Lenduvate ainete sisalduse määramine tahkes kütuses.

Kütuste puhul nimetatakse lenduvateks aineteks gaasilisi aineid, mis tekivad kütuse kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta.

Töövahendid: 1) tahke kütus; 2) tehnilised kaalud; 3) elektriahi; 4) tiigel koos kaanega; 5) eksikaator; 6) tiiglitangid; 7) tellis- või silikaatkivi.

Töö käik. Kaaluda kuiv tiigel algul tühjalt (ühes kaanega) ja siis koos umbes 1 g tahke kütusega. Jälgida, et tiigel oleks hoolikalt suletud kaanega ja viia siis 7-ks minutiks elektriահju, mille temperatuur on 850°C. Pärast seda jahutada tiiglit õhus tellis- või silikaatkivil umbes 5 minutit ja lasta lõpuks eksikaatoris jahtuda kuni toatemperatuurini. Kaaluda tiigel uuesti. Alg- ja lõppkaalu vahe näitab lenduvate ainete ja niiskuse sisaldust kütuses. Teades niiskuse sisaldust (vt. eelmine praktiline töö), arvutada lenduvate ainete sisaldus kütuses.

Tiigli kaal (koos kaanega)	a
Tiigli kaal (koos kaanega) kütusega	b
Kütuse kaal	$c = b - a$
Tiigli (koos kaanega) ja kütuse kaal pärast kuumutamist	d
Lenduvate ainete kaal	$e = b - d$
Kütuse niiskusesisaldus protsentides	V
Lenduvate ainete sisaldus kütuses	$L = \frac{e}{c} 100 - V(\%)$

4. Määrdeõlide viskoossuse määramine.

Töövahendid: 1) 2 erinevat määrdeõli (võib kasutada ka taimeõli); 2) 2 katseklaasi korkidega.

Töö käik. Määrdeõlide suhtelist viskoossust saab ligikaudselt hinnata järgmise katsega. Täita kaks ühesuurust katseklaasi erinevate õlidega nii, et pärast sulgemist jääks katseklaasi 0,3—0,5 ml õhku. Pöörata üheaegselt katseklaasid põhjaga ülespoole ja jälgida õhumullikeste liikumise kiirust kummaski õlis. Kumb õli on viskoossem? Teha võrdluskatse veega.

Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud.

Keemiline element	Ladinakeelne nimetus	Keemiline märk	Loetakse keemilises valemis	Aatomkaal (ümardatud)
Alumiinium	Aluminium	Al	alumiinium	27
Antimon	Stibium	Sb	stiibium	121,8
Arseen	Arsenicum	As	arseen	74,9
Baarium	Barium	Ba	baarium	137,3
Boor	Borum	B	boor	10,8
Broom	Bromum	Br	broom	79,9
Elavhõbe	Hydrargyrum	Hg	hüdrargüüm	200,6
Fluor	Fluorum	F	eff	19
Fosfor	Phosphorus	P	pee	31
Hapnik	Oxygenium	O	oo	16
Hõbe	Argentum	Ag	argentum	107,9
Jood	Iodum	I	jood	126,9
Kaadmium	Cadmium	Cd	kaadmium	112,4
Kaalium	Kalium	K	kaalium	39,1
Kaltsium	Calcium	Ca	kaltsium	40,1
Kloor	Chlorum	Cl	kloor	35,5
Koobalt	Cobaltum	Co	koobalt	58,9
Kroom	Chromium	Cr	kroom	52
Kuld	Aurum	Au	aurum	197
Lämmastik	Nitrogenium	N	enn	14
Magneesium	Magnesium	Mg	magneesium	24,3
Mangaan	Manganum	Mn	mangaan	54,9
Naatrium	Natrium	Na	naatrium	23
Nikkel	Niccolum	Ni	nikkel	58,7
Plaatina	Platinum	Pt	plaatina	195
Plii	Plumbum	Pb	plumbum	207,2
Raud	Ferrum	Fe	ferrum	55,8
Räni	Silicium	Si	siliitsium	28,1
Seleen	Selenium	Se	seleen	79
Strontsium	Strontium	Sr	strontsium	87,6
Süsinik	Carboneum	C	tsee	12
Telluur	Tellurium	Te	telluur	127,6
Tina	Stannum	Sn	stannum	118,7
Tsink	Zincum	Zn	tsink	65,4
Uraan	Uranium	U	uraan	238
Vask	Cuprum	Cu	kuprum	63,5
Vesinik	Hydrogenium	H	haa	1
Vismut	Bismuthum	Bi	vismut	209
Väävel	Sulfur	S	ess	32,1

Tähtsamad tunnused sagedamini esinevate mineraalväetiste eristamiseks.

Jrk. nr.	Nimetus ja valem	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Väetislahuse toime			Väetise reageerimine värvahappe lahusega	Leegi värvus
				BaCl ₂ lahusesse	AgNO ₃ lahusesse	leelise lahusesse (soojendamisel)		
1	Ammoonium-nitraat (NH ₄ NO ₃)	valged peened kristallid või pruunid terad	väga hea	ei reageeri	ei reageeri	eraldub ammoniaak (NH ₃)	eraldub pruun gaas (NO ₂)	—
2	Naatrium-nitraat (NaNO ₃)	valged terad	väga hea	nõrgalt hägune (lisanditest)	vähene sade (lisanditest)	ei reageeri	eraldub pruun gaas (NO ₂)	kollane
3	Ammoonium-sulfaat [(NH ₄) ₂ SO ₄]	valged või sinakashallid peened kristallid	väga hea	sool- ja äädikhappes lahustatu valge sade	nõrgalt hägune	eraldub ammoniaak (NH ₃)	ei reageeri	—
4	Superfosfaat [Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + 2CaSO ₄]	helehall pulber või terad	lahustub osaliselt	äädikhappes peaaegu täiesti lahustuv valge sade	lahjendatud lämmastikhappes lahustuv kollane sade; lahustuv kollaseks	ei reageeri	ei reageeri	tellisipunane
5	Kaaliumkloriid (KCl)	valged kristallid	väga hea	ei reageeri	ammooniumhüdrosiidis lahustuv valge sade	ei reageeri	ei reageeri	kollane, läbi sinise klaasi vaadeldes lilla

Mineraalide kõvadusastmik.

(Mohsi järgi)

Kõige pehmemaks mineraaliks on talk (1 kõvadusühik) ja kõige kõvemakse teemant (10 kõvadusühikut). Suurema kõvadusega mineraal kriimustab pehmemat mineraali pinda.

Kõvadus- ühik	Mineraal
1	talk
2	kips
3	kaltsiit, lubjapagu
4	sulapagu
5	apatiit
6	ortoklass (põldpagu)
7	kvarts
8	topaas
9	korund
10	teemant

Mohsi skaalat asendavateks esemeteks võivad olla:

	kõvadus ligikaudu
pehme pliiats	1
küüs	2—2,5
vaskraha	3—4
klaasitükk	5
noatera	6
viil	7

Mõnede ainete kõvadus Mohsi järgi.

Alumiinium	2	Raud	4—5
Graniit	6,7—7	Teras	5—8,5
Grafiit	1—2	Tina	2
Jää	1,5	Tsink	4
Kivisüsi	2—2,5	Vask	2,5—3
Kuld	2,5—3	Vasksulfaat	2
Marmor	3—4	Väävel	1,5—2,5
Plii	1,5	...	

Ioonide nimetused ja valemid.

Iooni valem	Iooni nimetus	Iooni valem	Iooni nimetus
H ⁺	vesinikioon	Fe ³⁺	raud(III)ioon
Cl ⁻	kloriidioon	OH ⁻	hüdrokxiidioon
Br ⁻	bromiidioon	SO ₃ ²⁻	sulfitioon
I ⁻	jodiidioon	SO ₄ ²⁻	sulfaatioon
S ²⁻	sulfiidioon	NO ₃ ⁻	nitraatioon
O ²⁻	oksiidioon	PO ₄ ³⁻	fosfaatioon
K ⁺	kaaliumioon	CO ₃ ²⁻	karbonaatioon
Ca ²⁺	kaltsiumioon	SiO ₃ ²⁻	silikaatioon
Cu ²⁺	vask(II)ioon		

Dissotsiatsiooniastmed.

Nimetus	Valem	Dis- sotsiatsi- ooniaste (%)	
		1 n	0,1 n
		lahuses	
Happed			
Lämmastikhape	HNO ₃	82	92
Soolhape	HCl	78	92
Väävelhape	H ₂ SO ₄	51	90
Süsihape	H ₂ CO ₃	—	0,17
Fosforhape	H ₃ PO ₄	—	27
Alused			
Kaaliumhüdrokxiid	KOH	77	91
Naatrium- hüdrokxiid	NaOH	78	91
Ammoonium- hüdrokxiid	NH ₄ OH	0,4	1,3
Baariumhüdrokxiid	Ba(OH) ₂	—	80
Kaltsiumhüdrokxiid	Ca(OH) ₂	—	78
Soolad			
Ammooniumkloriid	NH ₄ Cl	74	85
Höbenitraat	AgNO ₃	58	81
Naatriumkloriid	NaCl	67	84
Naatriumsulfaat	Na ₂ SO ₄	45	69
Kaaliumkloriid	KCl	75	86
Kaaliumnitraat	KNO ₃	64	83
Kaaliumsulfaat	K ₂ SO ₄	53	71
Vasksulfaat	CuSO ₄	—	40

Metall		I	I	II	II	III	III	III	II	III	II	I	II	II	II	
Hüdroksiid- rühm või happejääk		K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Cr	Fe	Fe	Mn	Zn	Ag	Hg	Cu	Pb
I	OH	I	I	I	vl	vl	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
I	Cl	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	e	I	I	vl
II	S	I	I	I	vl	I	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
II	SO ₃	I	I	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
II	SO ₄	I	I	e	vl	I	I	I	I	I	I	I	vl	I	I	e
III	PO ₄	I	I	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
II	CO ₃	I	I	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
II	SiO ₃	I	I	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e ^a	—	e	e
I	NO ₃	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I

Rooma numbrid tähistavad valentsi. Tabelis täht «I» tähendab lahustuvat, «vl» — raskesti lahustu-
tuvat ja «e» — lahustumatut ühendit.

Hapete ja aluste erikaalud
(15° C juures).

Protsen- diline sisaldus	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	KOH	NH ₃
4	1,019	1,022	1,027	1,046	1,033	0,983
8	1,039	1,044	1,055	1,092	1,065	0,967
12	1,059	1,068	1,083	1,137	1,100	0,953
16	1,079	1,093	1,112	1,181	1,157	0,939
20	1,100	1,119	1,143	1,225	1,176	0,926
24	1,121	1,145	1,174	1,268	1,217	0,913
28	1,142	1,171	1,205	1,310	1,263	0,903
32	1,163	1,198	1,238	1,352	1,310	0,893
36	1,183	1,225	1,273	1,395	1,358	0,884
40	—	1,251	1,307	1,437	1,411	—
44	—	1,277	1,342	1,478	1,460	—
48	—	1,303	1,380	1,519	1,511	—
52	—	1,328	1,419	1,560	1,564	—
56	—	1,351	1,460	1,601	1,616	—
60	—	1,373	1,503	1,648	—	—
64	—	1,394	1,547	—	—	—
68	—	1,412	1,594	—	—	—
72	—	1,429	1,640	—	—	—
76	—	1,445	1,687	—	—	—
80	—	1,460	1,732	—	—	—
84	—	1,474	1,776	—	—	—
88	—	1,486	1,808	—	—	—
92	—	1,496	1,830	—	—	—
96	—	1,504	1,840	—	—	—
100	—	1,552	1,838	—	—	—

Jrk. nr.	Avastatavioon	Reaktiiv	Analüüsi käik
I. Kati			
1	Vesinikioon, H^+	Lakmus (sinine)	Asetada lakmusesse lakmuspabeririba.
2	Ammooniumioon, NH_4^+	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada määratavale lahusele leelise lahust ja soojendada.
3	Kaaliumioon, K^+	Leekreaktsioon	Puhastada terastraat leegis kuumutamise, kasta ta määratavasse lahusesse ning viia leeki.
4	Naatriumioon, Na^+		
5	Kaltsiumioon, Ca^{2+}	Oblikhape	Lisada analüüsitavale lahusele oblikhapet.
6	Vask(II)ioon, Cu^{2+}	Raud, Fe	Asetada lahusesse raudtraat või -nael.
7	Raud(III)ioon, Fe^{3+}	Tiotsüanaatioon, SCN^-	Lisada lahusele paar tilka kaalium- või ammoniumtiotsüanaadi lahust.
8	Alumiiniumioon, Al^{3+}	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada lahusele veidi leelise lahust.

II. An

9	Hüdroksiidioon, OH^-	Lakmus (punane), fenoolftaleiin	Asetada lahusesse lakmuspabeririba. Lisada lahusele paar tilka fenoolftaleiini lahust piirituses.
10	Kloriidioon, Cl^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
11	Jodiidioon, I^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
12	Sulfaatioon, SO_4^{2-}	Baariumioon, Ba^{2+}	Lisada lahusele baariumisoola lahust.

anioonide analüüs.

Reaktsiooni võrrand	Tunnus
oonid.	
$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Lakmus läheb punaseks. Ammoniaagi lõhn. Märg punane lakmuspaber värvub siniseks.
—	Leek värvub lillaks.
—	Leek värvub kollaseks.
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2 \text{H}^+$	Tekib valge sade.
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}$	Punane vasekiht.
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 3 \text{K}^+ + 3 \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3 \text{K}^+ + 3 \text{Cl}^-$	Tekkiv raud(III)tiotsüanaat värvib lahuse veripunaseks.
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Al}^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{Cl}^-$	Valge sade, mis lahustub nii happes kui ka leelises.
oonid.	
—	Lakmus värvub siniseks.
—	Lahus vaarikpunane.
$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{AgCl} \downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$	Valge kohupiimataoline sade, mis ei lahustu lämmastikhappes, kuid lahustub ammooniumhüdrosiidis.
$\text{I}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgI}$ $\text{Na}^+ + \text{I}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{AgI} \downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$	Kollane hõbejodiidi sade.
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4$ $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$	Valge baariumsulfaadi sade, mis ei lahustu sool- ega lämmastikhappes.

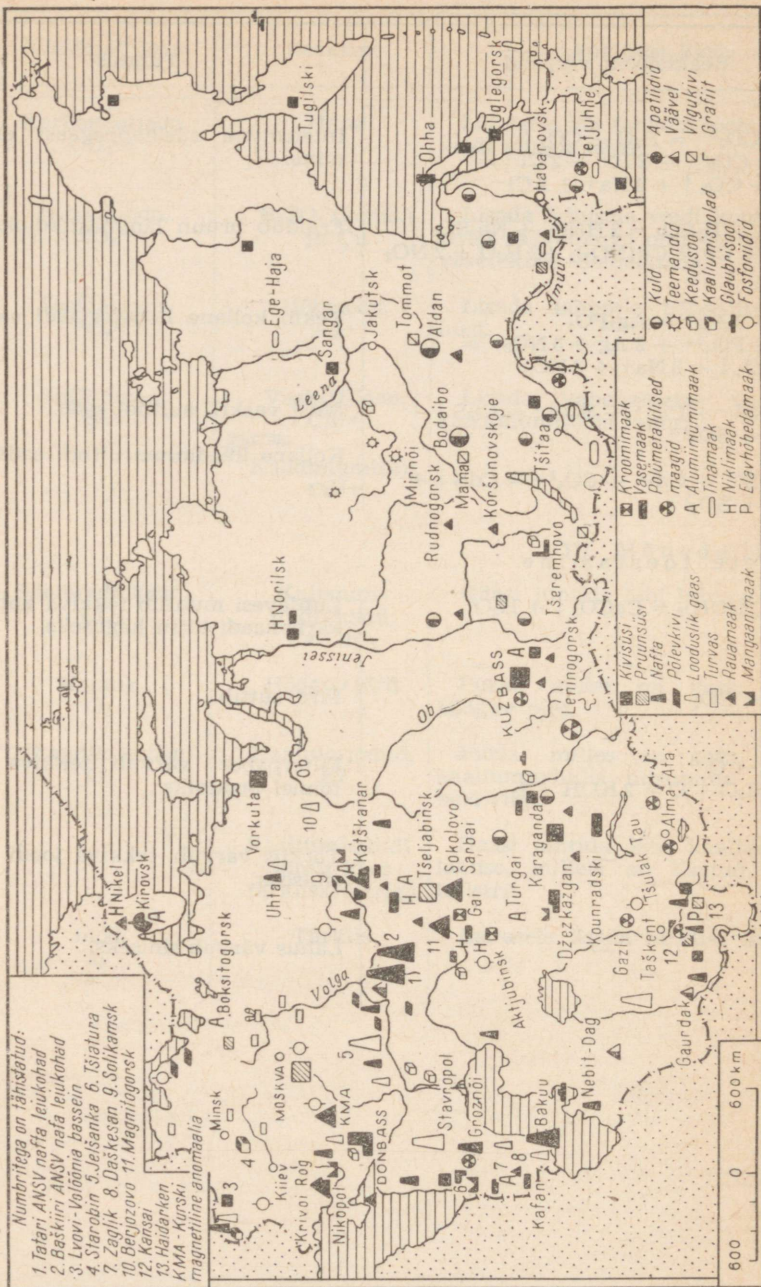
Jrk. nr.	Avastatavioon	Reaktiiv	Analüüsi käik
13	Karbonaatioon, CO_3^{2-}	Hape	Lahusele või tahkele soolale lisada veidi mingit hapet.
14	Nitraatioon, NO_3^-	H_2SO_4 (konts.) ja Cu	Lisada lahusele veidi kontsentreeritud väävelhapet ning asetada sinna vasetükike. Soojendada.
15	Fosfaatioon, PO_4^{3-}	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.
16	Sulfiidioon, S^{2-}	Vask(II)ioon, Cu^{2+}  Kaadmiumioon, Cd^{2+}	Lisada kahevalentse vase- või kaadmiumisoola lahust.

III. Mõnede liht- ja

17	Süsinikdioksiid, CO_2	Kaltsium- hüdroksiid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Gaasi juhtida läbi lubjavee.
18	Hapnik, O_2	Hõõguv pird	Purki, milles on gaas, asetada hõõguv pird.
19	Trihapnik (osoon), O_3	Kaaliumjodiid, KI Kaaliumjodiidi lahus koos tärgliskliistriga	Purki, milles on gaas, asetada kaaliumjodiidis niisutatud filterpa- beri riba. Gaasi juhtida läbi kaaliumjodiidi lahuse, millele on lisatud tärgliskliistrit.
20	Jood, I_2	Tärglis	Lahusele lisada tärglise lahust.

Reaktsiooni võrrand	Tunnus
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- =$ $= \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$	Intensiivne süsihappegaasi eraldumine.
$2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $4\text{HNO}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$	Eraldub pruun lämmastikdioksiid.
$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4$ $3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ + 3\text{NO}_3^- =$ $= \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{Na}^+ + 3\text{NO}_3^-$	Tekib kollane hõbefosfaadi sade.
$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CuS} \downarrow +$ $+ 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	Must vask(II)sulfiidi sade.
$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} + \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CdS} \downarrow +$ $+ 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	Kollane kaadmiumsulfiidi sade.
itainete tõestamine.	
$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Lubjavesi muutub tekkiva kaltsiumkarbonaadi tõttu häguseks.
$+ \text{O}_2 = \text{CO}_2$	Pird süttib.
$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ $\text{KI} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KOH} + \text{I}_2$	Filterpaber värvub tekkiva joodi toimele pruuniks.
—	Tärklis värvub tekkiva joodi toimele siniseks.
—	Lahus värvub siniseks.

Nõukogude Liidu maavarade kaart.



SISUKORD

I peatükk. Metallid.

§ 1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis	3
§ 2. Leelismuldmetallid	5
§ 3. Vee karedus ja selle kõrvaldamine	14
§ 4. II rühma peaarühma (berülliumi alarühma) elementide üldiseloomustus	17
§ 5. Alumiinium	21
§ 6. Raud	32
§ 7. Metallide omadused	40
§ 8. Korrosioon	51

II peatükk. Metallurgiatööstus.

§ 1. Metallide tootmine tööstuses	58
§ 2. Malmi tootmine	60
§ 3. Terasi tootmine	67
§ 4. Alumiiniumi tootmine ja alumiiniumisulamid	74
§ 5. Metallurgiatööstuse tähtsus rahvamajanduses	76

III peatükk. Hapnik ja väävel.

§ 1. Hapniku ja väävli asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus	78
§ 2. Trihapnik (osoon)	79
§ 3. Vesinikperoksiid	82
§ 4. Väävel	84
§ 5. Divesiniksulfiid ehk väävelvesinik	92
§ 6. Vääveldioksiid	96
§ 7. Väävlishape ja tema soolad	100
§ 8. Pöörduvad reaktsioonid	102
§ 9. Vääveltrioksiid	103
§ 10. Väävelhape	106
§ 11. Väävelhappe tootmise kontaktmeetod	114
§ 12. Keemiliste reaktsioonide kiirus	120
§ 13. Hapniku alarühma keemiliste elementide üldiseloomustus	122

IV peatükk. Lämmastik ja fosfor.

§ 1. Lämmastiku ja fosfori asetus perioodilisuse süsteemis	126
§ 2. Lämmastik	127
§ 3. Lämmastiku ühendid vesinikuga	131
§ 4. Lämmastiku oksiidid	138
§ 5. Lämmastikhape	142
§ 6. Lämmastikväetised	150

§ 7. Lämmastiku ringkäik looduses	153
§ 8. Lämmastikuuhendite tootmine	156
§ 9. Fosfor	168
§ 10. Fosfori ühendid hapnikuga	173
§ 11. Fosforväetised	176
§ 12. Fosfori ringkäik looduses	187
§ 13. Mineraalväetiste tootmise arenguperspektiivid Nõukogude Liidus	188
§ 14. Lämmastikurühma keemiliste elementide üldiseloomustus	191

V peatükk. Süsinik ja räni.

§ 1. Süsiniku ja räni asetus perioodilisuse süsteemis, nende aatomite ehitus	193
§ 2. Süsiniku allotroopia	195
§ 3. Süsinikdioksiid ja süsihape	198
§ 4. Karbonaadid	200
§ 5. Süsinikoksiid, generaatori- ja veegaas	206
§ 6. Süsiniku ringkäik looduses	208
§ 7. Räni	211
§ 8. Silikaaditööstus	218
§ 9. Süsinikurühma keemiliste elementide iseloomustus	230

Laboratoorsed tööd	233
------------------------------	-----

Lisa	246
----------------	-----

Херги Карик, Карл Принкман, Вяйно Ратассепп. ХИМИЯ ДЛЯ X
КЛАССА. Издание 6-е. На эстонском языке. Художественное оформление
Г. Паньта. Издательство «Валгус», Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja I. Pika s. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja E. Toom-
salu. Korrektorid T. Nahkur ja S. Vettik.

Laduda antud 3. XII 1968. Trükkida antud 16. V 1969. Kohila Paberivabriku trüki-
paber nr. 2, 60×90/16. Trükipoognaid 16,25+0,25 (4 lisa). Arvestuspoognaid 16,57.
Trükiarv 4500. Tellimise nr. 3946. Trükikoda «Ühiselu», Tallinn, Pikk t. 40/42.

Hind 32 kop.

32 kop.

A
29868

5976842

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00597684 2