

POPULAARTEADUSLIK SARI

J. Kalinin

KATALÜÜS



2-41292

76550
I. A. KALININ

KATALÜÜS

5

41585

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1957

Originaali tiitel:

И. А. Калинин

КАТАЛИЗ

(ускорители химических реакций)

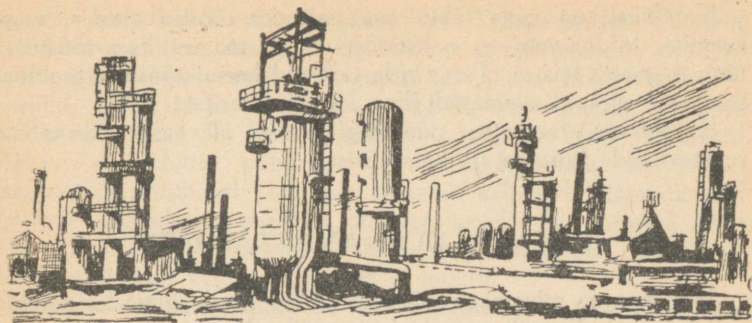
Государственное издательство
технико-теоретической литературы
Москва 1955

Tõlkinud E. Lippmaa

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

41292



SISSEJUHATUS

Kuidas saada tahkest kütusest hinnalisemat, sisepõlemismootorite tööks vajalikku vedelkütust? Mis viisil saaks muuta vedelad õlid tahketeks rasvadeks, mida kasutavad mitmed tööstusharud, eriti toiduainetetööstus? Kas on võimalik sundida kiiremini kulgema keemilisi reaktsioone, mis on paljude meile vajalike ainete tööstusliku tootmise aluseks? Lõpuks, kas on üldse võimalik juhtida keemilisi muundumisi, kallutada reaktsioonide käiku meile vajalikku suunda?

Vastuse kõigile neile küsimustele annab teadus katalüüsist ja katalüsaatoritest.

Teadus püüab mitte ainult mõista ja selgitada looduses ja tehnikas toimuvaid protsesse, vaid ka mõjutada ja kiirendada neid ning suunata neid meile soovitavasse suunda.

Keemiliste reaktsioonide juhtimise aluseks on õpetus keemiliste reaktsioonide kiirusest ja katalüüsist.

Mis on katalüüs?

Katalüüs on keemiliste reaktsioonide kunstlik kiirendamine eriliste, katalüsaatoriteks nimetatavate ainete abil. Selliste ainete omapära seisab selles, et nad ei muutu reaktsiooni vältel ja just nagu ei võtakski sellest osa. Esimesel pilgul näivad need ained just nagu «kõrvalistena». Varem arvatigi nii, kuid nüüd on teada, et katalüsaatorid, ehkki nad säilivad muutumatutena, võtavad reaktsioonist siiski väga aktiivselt osa.

Keemilise reaktsiooni kiirendamiseks vajalik katalüsaatori kogus on reeglina väike — mõnikord kõigest ainult mõni miljonidik või isegi miljardik grammi reageerivate ainete ühe kilogrammi kohta.

Katalüüsil on väga tähtis osa paljudes tööstusharudes, nagu keemia-, toiduainete- ja naftatööstuses, farmatseutilises tööstuses ning mitmetes teistes. Terve rida tähtsaid keemiatööstuse tootmisprotsesse oleksid võimatud ilma katalüsaatoriteta.

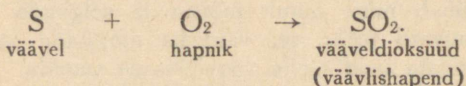
Käesolevas raamatus püüamegi anda ülevaadet keemiliste reaktsioonide kiirusest ja katalüüsist.

1. KATALÜÜSI AVASTAMINE

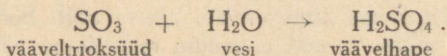
Juba kauges minevikus märgati, et kui lisada ainetele, millede vahel kulgeb keemiline reaktsioon, väike kogus mõningaid teisi aineid, siis suureneb tunduvalt keemiliste protsesside kiirus. Nii toimib pärm taigale ja laap piimale juustu valmistamisel, nii toimivad linnased õllepruulimisel jne. Selle nähtuse — katalüüsi — teaduslik uurimine aga algas alles möödunud sajandil.

XVIII sajandil ja XIX sajandi alguses saadi väävelhapet (H_2SO_4) niinimetatud «kambrimenetlusel», põletades väävlit koos salpeetriga ($NaNO_3$). Väävli põlemisel tekkivad gaasid juhiti suurtesse klaaspudelitesse (pudelid asendati hiljem suurte pliikambritega, milledest see meetod ongi saanud oma nimetuse). Pudelite või kambrite põhja valati vett, milles gaasid lahustusid, tekitades väävelhappe.

Kui põletada ainult väävlit, siis seejuures, nagu teada, tekib vääveldioksüüd. Väävli põlemise reaktsiooni võib väljendada järgmise keemilise võrrandiga:



Kuid vääveldioksüüdi vees lahustamisel ei teki veel väävelhappe. Väävelhapet saadakse vääveltrioksüüdi (SO_3) vees lahustamisel:



Järelikult tuleb vääveldioksüüdi molekulile lisada veel üks hapnikuaatom ja alles pärast seda lahustada saadud gaas vees. See vajalik hapnikuaatom liitubki väävlile, kui seda põletada koos salpeetriga. Mis toimub seejuures?

Prantsuse keemikud Clément ja Desormes uurisid väävelhappe saamise kambrimenetlust. Oma uurimuse avaldasid nad 1806. aastal. Sel ajal oletasid keemikud, et hapnikurikka salpetri osa

seisab ainult vävli vääveltrioksüüdiks oksüdeerimises. Clément ja Desormes aga tõestasid veenvalt, et kambrimenetlusel tavaliselt kasutatavast salpeetrikogusest ei jätku kogu vääveldi-oksüüdi (SO_2) vääveltrioksüüdiks (SO_3) üleviimiseks. Selleks kuluks 25 kuni 30 korda rohkem salpeetrit. Nad järeldasid õigesti, et nähtuse põhjuseks on punakaspruunid aurud — lämmastiku oksüüdid —, mis tekivad salpeetri kuumutamisel (väävli põlemisel vabaneva soojuse arvel) ja satuvad koos vääveldioksüüdiga kambresse. Seejuures lämmastiku oksüüdide hulk reaktsiooni vältel praktiliselt ei muutu.

Nii avastati lämmastiku oksüüdide katalüütiline toime, kuid see avastus unustati peagi.

1811. aastal märkas vene teadlane Konstantin Kirchhoff linnaste toime! kulgevat tärglise suhkrustumist uurides, et kui pikemat aega kuumutada nisutärglist väävelhappega nõrgalt hapustatud veega, siis muutub tärglis algul liimitaoliseks dekstriiniks, seejärel aga viinamarjasuhkruks. Üllatav oli, et hape, mis kahtlemata etendas kõigis neis muundumistes tähtsat osa, säilis katse lõpuks täielikult ja oli segust lubja abil kergesti eraldatav. Teadlane järeldas, et väävelhape, mis ei ühine ei tärglise ega suhkruga, põhjustab ainult oma juuresolekuga tärglise suhkrus muundumise reaktsiooni.

Nii avastati väävelhappe katalüütiline toime.

Mõne aja pärast kordasid teised teadlased Kirchhoffi katseid ja jõudsid samale tulemusele. Sama nähtus toimus ka kartuli-tärglisega; saadud suhkur isegi kristalliseerus. Edasi selgitati, et mida rohkem hapet võtta vee hapustamiseks, seda rutem muundub tärglis suhkruks. Samuti tehti kindlaks, et väävelhapet võib asendada teiste mineraalhapetega.

Ikka rohkem kogunes «kõrvaliste» ainete keemilistele reaktsioonidele mõjumise üllatavaid fakte. Ilmusid katalüüsi käsitlevad uurimused, kuid pikemat aega ei suutnud teadlased kõiki neid nähtusi seletada. Seda tehti alles sajand hiljem.

Eriti viljakalt mõjusid katalüüsiõpetuse arengule ja tema praktilisele kasutamisele keemilise kineetika, s. o. keemiliste reaktsioonide kiirust käsitleva teaduse saavutused.

2. MIS ON KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS?

Sõnaga «kiirus» seome tavaliselt kujutelma mingi keha liikumisest ruumis. Reisirong näiteks liigub kiirusega 70 kilomeetrit tunnis, inimene kõnnib kiirusega 5 kilomeetrit tunnis jne.

Kõigil neil juhtudel iseloomustab kiirus tee läbimiseks kuluvat aega. Kiirust mõõdetakse pikkusühikutega ajaühikus, näiteks kilomeetritega tunnis, meetritega sekundis jne. Seda märgitakse lühidalt murruga $\frac{\text{pikkus}}{\text{aeg}}$ (s.o. pikkus, jagatud ajaga). Rongi kiirust võib tähistada nii: 70 km/h.

Keemilistes protsessides on kiiruse mõiste teistsugune. Keemilise reaktsiooni kiirusena mõistetakse mingi aine oleku muutumise kiirust.

Keemilised muundumised ei toimu reageerivate ainete segamisel otsekohe, vaid nende lõpuni kulgemiseks on vaja teatavat aega. Igal reaktsioonil on oma kiirus.

Kuidas, missugustes ühikutes hinnata kvantitatiivselt keemilise muundumise kiirust?

Keemilise reaktsiooni kiirust mõõdetakse ajaühikus ja gaasi või lahuse teatavas mahus muundunud molekulide hulga.

Keemilise reaktsiooni kiirust tähistatakse:

$$\frac{\text{molekulide arv}}{\text{aeg} \times \text{maht}}$$

Aine sisaldust mahuühikus (näiteks liitris või milliliitris¹) nimetatakse kontsentratsiooniks. Aine kogust võib avaldada väga mitmesugustes ühikutes. Eespool me avaldasime seda molekulide arvuga. Järelikult $\frac{\text{molekulide arv}}{\text{maht}} = \text{kontsentratsioon}$.

Keemilises kineetikas mõõdetakse aine kogust tavaliselt gramm-molekulides ehk moolides. Gramm-molekul on niisugune kogus ainet grammides, mis on arvuliselt võrdne selle aine molekulaaluga.

Nüüd võime keemiliste reaktsioonide kiiruse ühiku kirjutada kujul $\frac{\text{kontsentratsioon}}{\text{aeg}}$.

Järelikult, jälgides aine kontsentratsiooni muutumist ajaühikus, saame teada keemilise reaktsiooni kiiruse.

Mitmesuguste reaktsioonide kiirused kõiguvad laiades piirides. Leidub reaktsioone, mis toimuvad väga suure kiirusega ja lõpevad sekundi murdosade jooksul. Siia kuuluvad peamiselt sellised reaktsioonid, nagu trotüüli, nitroglütseriini, püssirohu ja teiste lõhkeainete plahvatamine. Kilogramm trotüüli laguneb plahvatusel ühe sajatuhandiku sekundi, sama kogus püssirohtu ühe tuhandiku sekundi jooksul. Kiiresti, kuid kaugelt aeglasemalt plahvatus-

¹ Milliliiter — üks tuhandik liitrit (peaaegu täpselt üks kuupsentimeeter).

reaktsioonidest kulgevad reaktsioonid vesilahustes selliste ainete vahel, nagu leelis ja tugev hape. Lõpuks on olemas ka reaktsioone, mis kulgevad nii aeglaselt, et nende täielikuks toimumiseks on vaja miljoneid aastaid. Nii väidavad geoloogid, et maapealsest taimestikust kivisöe tekkimiseks kulus 200—300 miljonit aastat.

3. KONTSESTRATSIOON JA REAKTSIOONI KIIRUS

Missugustest välismõjudest või, teaduslikus keeles, missugustest faktoritest sõltub keemilise protsessi kulgemise kiirus? Õppides tundma välistingimuste mõju reaktsiooni kiirusele, leiame ühtlasi võimalusi keemiliste protsesside juhtimiseks.

Keemilise reaktsiooni ilmnemise vajalikuks eeltingimuseks on molekulide kokkupõrkamine üksteisega. Nagu teada, on aine osakesed, olgu see aine lahustunud, gaasiline või vedel, korrapäratus soojusliikumises. Seejuures põrkavad molekulid üksteisega kokku ja lendavad eri külgedesse laiali (kui nende vahel ei alga keemiline reaktsioon). On mõistetav, et reaktsiooni kiirus on otseses sõltuvuses osakeste kokkupõrgete arvust, mis esmajoones sõltub aine osakeste arvust mahuühikus, s.o. reageerivate ainete kontsentratsioonist. Mida rohkem molekule on antud mahus, seda tihedamini on nad asetatud ja seda sagedamini põrkavad nad kokku. Seega sõltuvad keemiliste reaktsioonide kiirused reageerivate ainete kontsentratsioonidest; mida suurem kontsentratsioon, seda suurem on kiirus.

Kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele saab kergesti jälgida parafiin- või steariinküünla leegis. Nagu teada, on põlemine keemiline oksüdeerumisreaktsioon, seega kütuse ühinemine hapnikuga.

Asetage tikk nii küünla leeki, et ta ulatuks sellest läbi, ja võtke ta mõne hetke pärast uuesti välja. Te märkate, et tikk on söestunud kahest kohast, nimelt neist, mis asetsesid leegi väliskihis. Milles on selle nähtuse põhjus?

Küünla leek koosneb kolmest kihist. Sisemine kiht on kõige jahedam ja koosneb kas steariini või parafiini aurust. Teine, sisemist ümbritsev kiht on kõige heledam, sest ta koosneb põleva aine lagunemisproduktidest, sealhulgas üliväikestest söeosakestest, mis ei ole lõpuni põlenud, vaid on ainult kuumad. Sellest tingituna kiirgabki keskmine kiht nii heledalt. Söeosakesed ei põle seal täielikult, sest sinna ei tungi küllaldases koguses hapnikku. Täielik põlemine toimub alles kolmandas, välimises leegikihis, kus

põlemiseks vajaliku hapniku kontsentratsioon on kõige suurem ja vastavalt ka reaktsiooni kiirus suurim. See on leegi kuumim osa. Leegi temperatuuri võiks veelgi tõsta, kui puhuda läbi peene toru õhku leegi helendavasse ossa.

Toome veel teise näite, mis selgitab kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele. Tänapäeval kasutatakse metallurgiatööstuses kõrgahjudesse puhumiseks hapnikuga rikastatud õhku.¹ Niisugune puhumine suurendab koksi põlemiskiirust ja kiirendab seega kõrgahju tööd. Ühtlasi väheneb koksi kulu ühe tonni toodetud malmi kohta. Suurendatud hapnikusisaldusega õhku kasutatakse ka terase tootmisel.

4. TEMPERATUURI MÕJU

Käsitlegem põhjalikumalt oksüdeerumisreaktsioone. Kõigile on tuntud raua roostetamine. Missugune protsess toimub seejuures? See on raua oksüdeerumine, tema ühinemine hapnikuga. Oksüdeerumisreaktsioon toimub märkamatult, mistõttu me näeme ainult tema tulemust — roostet. Nagu juba märkisime, on ka põlemisprotsess oksüdeerumisreaktsioon. Seega on niihästi raua roostetamine kui ka küttepuude põlemine keemia seisukohast üks ja seesama.

Kuid raua oksüdeerumise ja puidu põlemise vahel on ka oluline erinevus. Nii ühel kui teisel juhul toimuvad eksotermilised reaktsioonid, s.o. reaktsioonid, millega kaasneb soojuse eraldumine. Esimesel juhul aga toimub reaktsioon aeglaselt, soojuse eraldumine on seejuures tühine, vähene eralduv soojus hajub õhku ja temperatuuri tõusu ei esine. Põlemine seevastu on niisugune oksüdeerumisreaktsioon, mis toimub suure kiirusega ja on seotud märgatava soojuse ja valguse eraldumisega.

Oksüdeerumisreaktsioonide kiireks kulgemiseks on vaja, et eralduv soojus ei hajuks ümbritsevasse ruumi.

Põleva aine oksüdeerumisreaktsioon võib kulgeda ka tavalisel temperatuuril. Kõik teavad, et uus puumaja on valge, kuid möödub aasta ja ta tuhmub; 8—10 aasta pärast on maja muutunud üsna tumedaks. Tumenemise põhjuseks on see, et maja palgid oksüdeeruvad aegamööda pinnalt ja puidu lagunemisproduktid annavad neile halli värvuse. Antud juhul hajub eralduv soojus ruumi, temperatuuri tõusu ei esine ja oksüdeerumisreaktsioon kulgeb aeglaselt.

¹ Täpsemini jutustatakse sellest populaarteaduslikus brošüüris: A. S. Fjodorov, Tuliõhk, ERK, Tallinn, 1952.

Kui aga temperatuur hakkaks tõusma, suureneks oksüdeerumisreaktsiooni kiirus ja algaks põlemine.

Toome veel ühe näite, mille puhul temperatuuri osatähtsus on hästi nähtav. Kui segame mingis nõus teineteisega kaht gaasi — hapnikku ja vesinikku — ja jätame nad seisma tavalisel temperatuuril, siis tuleks oodata sajandeid, enne kui õnnestuks tõestada reaktsiooniproducti — vee — olemasolu. Kui aga tõstame neid gaase sisaldava nõu temperatuuri kuni 400—500°C, siis tekib vesi silmapilkselt, plahvatuse tulemusena.

Katseliselt on kindlaks määratud, et temperatuuri tõstmine 10°C võrra suurendab enamiku keemiliste reaktsioonide kiirust kaks-kolm korda.

5. AKTIVATSIOONIENERGIA

Miks suurendab temperatuuri tõstmine keemiliste reaktsioonide kiirust? Esmajoones seetõttu, et mida kõrgem on temperatuur, seda suurem on molekulide keskmine liikumiskiirus. Molekulide keskmise kiiruse suurenemisel kasvab ka nendevaheliste põrgete arv, mille tulemusena reaktsioon toimub kiiremini.

Kuid temperatuuri osa ei seisa ainult selles.

Kui reaktsiooni kiirus sõltuks ainult molekulide kokkupõrgete arvust, siis peaks näiteks vääveldioksüüdi (SO_2) oksüdeerumine vääveltrioksüüdiks (SO_3) kulgema gaaside suure kontsentratsiooni korral ka toatemperatuuril silmapilkselt lõpuni. Tegelikult see reaktsioon, kui mitte luua eritingimusi, ei kulge praktiliselt üldse mitte. Kui kaua me ka ei ootaks, olles mingis nõus seganud vääveldioksüüdi hapnikuga, vääveltrioksüüdi seejuures ei teki.

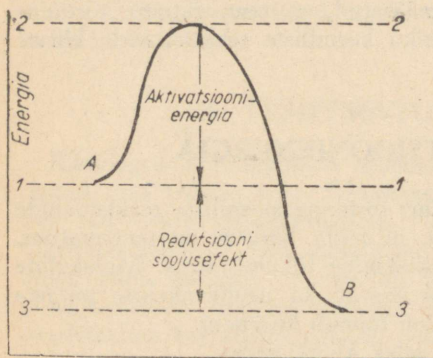
Asi on selles, et mitte iga molekulide kokkupõrge ei vii reaktsioonini; mitte kõik segus leiduvad molekulid pole reaktsioonivõimelised. Kokkupõrganud molekulidest astub reaktsiooni ainult väike osa. Reageerivad ainult aktiivsed molekulid — osakesed, mis omavad ülejäänud molekulidega võrreldes energialiiga.

Mida see tähendab? Nii gaasis kui ka vedelikus omavad antud temperatuuril kõik molekulid mingit keskmist kiirust. Teataval väikesel osal molekulidest aga on suurem kiirus ja seega ka suurem kineetiline energia kui teistel molekulidel.

Need molekulid omavadki energialiiga, mida nimetatakse aktivatsioonienergiaks.

Keemiline reaktsioon algab molekulide tiheda liginemise korral. Kaks teineteise suunas lendavat molekuli ei mõjuta teineteist seni,

kuni nende vahemaa ületab parikordselt molekuli läbimõõdu. Edasisel lähenemisel aga ilmneb molekulide elektronkestade vastastikune tõukumine. Kui kineetiline energia on väike ja ebaküllaldane elektriliste tõuketungide ületamiseks, siis muudavad molekulid oma liikumissuunda ammu enne elektronkestade kokkupuutumist. Nad kas lendavad eri suundades laiali või mööduvad teineteisest ilma keemiliselt reageerimata. Aktiveeritud, energialiiga omavad molekulid aga ületavad vastastikuse tõukumise, tungivad teineteisele väga lähedale ja reageerivad.



Joon. 1. Keemisel reaktsioonil toimuvate energiamuutuste skeem.

Juhtub aga ka, et ainult kineetilise energia liiast ei jätku keemilise reaktsiooni esilekutsumiseks. Mõnikord võib reaktsioon toimuda ainult siis, kui molekul enne teisega kokku põrkamist on tugevasti ergastatud. Sel juhul võnguvad molekuli aatomid üksteise suhtes suure amplituudiga, eemaldudes üksteisest oma mõõtmetega võrreldes suurtele kaugustele, mille tulemusena nõrgeneb nendevaheline side.

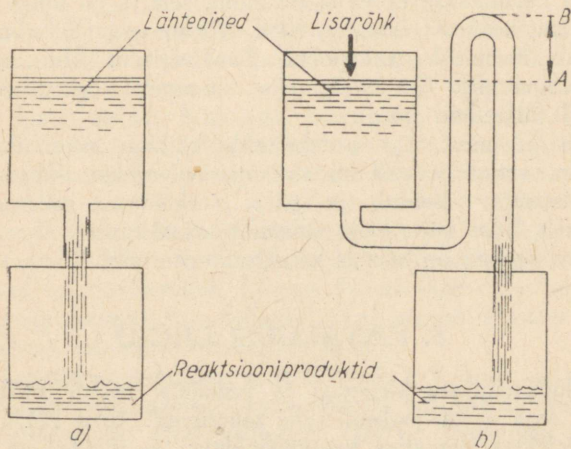
Niisuguste molekulide kokkupõrkel katkevad neis mõned aatomitevahelised sidemed ning tekivad uued aatomite kombinatsioonid. Igal keemisel reaktsioonil on olemas omad, ainult temale omased aktivatsioonienergiad, s.o. need minimaalsed energialiid molekulide keskmise energiaga võrreldes, mis on molekulidele reageerimiseks vajalikud.

Joonisel 1 on kujutatud soojuse eraldumisega kulgeva reaktsiooni ajal toimuvad energiamuutused.

Selles reaktsioonis omavad lähteained *A* algul suuremat energiarvaru kui reaktsiooniproduktid *B*. Joonisel on seda tähistatud erinevate tasemetega. Reaktsiooni astuvad ained *A* asuvad tasemel 1, reaktsiooniproduktid madalamal tasemel 3. Tasemete 1 ja 3 vahe vastab reaktsiooni soojusefektile. Jooniselt nähtub, et laskumiseks tasemelt 1 tasemele 3 on molekulidel esiteks vaja tõusta tasemele 2, s.o. ületada niinimetatud «energiabarjäär». Olles tõusnud selle barjääri tipule, võivad molekulid juba takistamatult «laskuda» tasemele 3, punkti *B*. Tasemete 1 ja 2 vahe on võrdne

aktivatsioonienergiaga, s.o. selle minimaalse energialiiga, mis on vajalik molekulide reaktsiooni astumiseks.

Joonisel 2 on esitatud eksotermilise reaktsiooni vesimudel. Joonise vasakpoolses osas on toodud niisuguse reaktsiooni mudel, mis ei vaja toimumiseks mingit aktivatsioonienergiat. Tarvitseb ainult avada ülemise nõu põhjas oleva ava, et kogu vedelik voolaks ülemisest nõust («lähteained») alumisse nõusse («reaktsiooniproduktid»).



Joon. 2. Keemiliste reaktsioonide vesimudelid: a) ilma aktivatsioonienergiata kulgev reaktsioon, b) aktivatsioonienergiaga kulgev reaktsioon.

Leidub reaktsioone, mis peaaegu ei vaja aktivatsioonienergiat. Näiteks happe neutraliseerimine leelisega, mille tulemusena saadakse sool ja vesi, kulgeb mõlema vesilahuse kokkuvalamisel peaaegu silmapilkselt.

Joonise 2 parempoolses osas on toodud suure aktivatsioonienergiaga kulgeva reaktsiooni mudel. Et vedelik saaks voolata ülemisest nõust alumisse, tuleb tal ületada sifooni põlv kõrgusega AB . Selleks aga tuleb avaldada ülemises nõus asuva vedeliku pinnale lisarõhku, mis võrdub sifooni põlves asuva vedelikusamba rõhuga. Niipea kui vedelik läbib selle põlve, läheb kogu ülemise nõu («lähteained») sisu üle alumisse nõusse («reaktsiooniproduktid»).

Enamiku keemiliste reaktsioonide aktivatsioonienergiad asuvad piirides 10 000 kuni 50 000 $\frac{\text{cal}}{\text{mool}}$ ¹.

Temperatuuri tõusmisel suureneb aktiveeritud molekulide arv kiiremini kui nendevaheliste kokkupõrgete arv.

Nüüd me tunneme juba mõningaid võimalusi keemiliste reaktsioonide kiiruse mõjustamiseks. Meie kasutuses on kaks meetodit. Et suurendada reaktsiooni kiirust, tuleb tõsta kas reageerivate ainete kontsentratsioone või temperatuuri. Viimast meetodit kasutatakse kõige sagedamini, sest ta on kõige efektiivsem. Temperatuuri tõstmine 10°C võrra, nagu juba märgitud, kiirendab keemilist reaktsiooni 2—3 korda. Kui aga tõsta temperatuuri 100°C võrra, siis suureneb reaktsiooni kiirus kümneid tuhandeid kordi.

Tekib küsimus, kas poleks ehk kuidagi võimalik õppida alandama antud reaktsiooni aktivatsioonienergiat ilma temperatuuri tõstmata? Leidub ju palju reaktsioone, mis ei kulge praktiliselt üldse mitte isegi temperatuuri tõstmisel.

Selline vahend on olemas katalüsaatorite näol.

6. KATALÜÜSI LIIGID

Katalüüsinähtuste kirjeldus ja katalüüsi mõiste määrang on viimase saja aasta jooksul vähe muutunud. Juba XIX sajandi algul kirjeldas Berzelius katalüüsinähtusi ja rõhutas, et eluprotsess on katalüütiline. Vene keemik N. N. Ljubavin nimetas katalüüsi ja katalüsaatorit vastavalt kontakttoimeks ja kontaktaineiks. Need nimetused on osaliselt säilinud tänapäevani. 1876. aastal kirjutas ta:

«Kontakttoimeks loetakse tavaliselt keemilise muundumise algamist aine mõjul, mis muundumisprotsessi lõppemisel on samas olekus nagu enne muundumistki, nii et kui jälgida ainult muundumise algust ja lõppu, siis näib, et aine mõjus ainult oma juuresolekuga, külgepuutumisega. Siit tulenebki kontaktaine nimetus.»

Kuid see on ainult nähtuse välise külje kirjeldus. Missugused on aga katalüüsi sisemised põhjused? Milles seisab kontakttoime mehhanism?

Oma katalüüsi mõiste määrangus tõstab Ljubavin veidi eesriiet

¹ Kalor (cal) — soojusenergia kogus, mis on vajalik 1 g vee soojendamiseks 1°C võrra; mool — gramm-molekul.

«kõrvalise» aine salapäraselt toimelt keemilisele reaktsioonile. «Kontakttoimed,» kirjutab ta, «kujutavad endast ühekülgsed muundumisi kahe või rohkema aine reageerimisel. Kaks ainet mõjuvad teineteisele, kuid püsivalt muundub ainult üks neist; muutused teises (katalüsaatoris — *I. K.*) on mööduva loomusega, nii et protsessi lõpuks on aine endises olekus.»

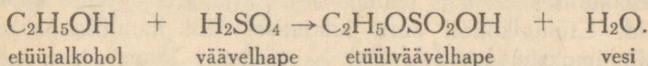
Allpool toome näiteid, mis veenavad meid selles, et katalüsaator võtab keemilisest protsessist vahetult osa ja ühineb isegi ühega reageerivaist aineist, moodustades niinimetatud vaheprodukti.

Eristatakse homogeenset ja heterogeenset¹ katalüüsi.

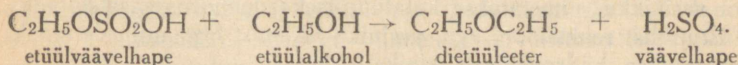
Kui reageerivad ained moodustavad katalüsaatoriga ühtlase segu, näiteks kui kõik ained on gaasilises või vedelas olekus, on katalüüs homogeenne. Kui aga, nagu see enamikul juhtudel esineb, katalüsaator on tahke aine, reageerivad ained aga gaasilises või vedelas olekus, siis on tegemist heterogeense katalüüsiga.

Homogeense katalüütilise reaktsiooni näiteks võib olla tihti lihtsalt eetriks nimetatava dietüüleetri ($C_2H_5OC_2H_5$) saamine. Seda orgaanilist ainet kasutati varem laialt narkootilise aina kirurgilistel operatsioonidel. Praegu kasutatakse teda laialdaselt mitmesuguste ravimite valmistamisel, parfümeeriatööstuses, orgaanilise sünteesi laboratoriumides ja mujal.

Eetri saamiseks valatakse etüülalkoholi (viinapiiritust) väikesesse väävelhappekogusesse (mis toimib siin katalüsaatorina). Segu kuumutatakse temperatuurini $140^{\circ}C$. Seejuures tekivad etüülväävelhape ja vesi:



Tekkinud etüülväävelhape reageerib alkoholiga, mida kogu aeg tilgaviisi reaktsiooninõusse lisatakse; reaktsiooni tulemusena tekivad eeter ja väävelhape:



Tekkiv eeter aurab kuumutamisel koos veega.

Sel viisil saab väikese väävelhappekoguse abil eetriks muuta suuri koguseid etüülalkoholi.

¹ Homogeenne (kreeka k.) — ühtlane; heterogeenne (kreeka k.) — ebahühtlane.

Missugune siis on katalüsaatori toime mehhanism homogeenisel katalüüsil?

Peamiselt homogeensete reaktsioonide jaoks koostatud katalüsaatorite toime teooria kohaselt molekul, mis astub keemilisse reaktsiooni, moodustab algul katalüsaatoriga vaheprodukti. Edasi laguneb see vaheprodukt ja moodustuvad reaktsiooni lõpp-produktid.

Homogeense reaktsiooni kiiruse suurenemine katalüsaatori toimel seletub sellega, et vaheprodukti moodustumiseks on vaja märksa väiksemat aktivatsioonienegiati kui kahe aine otseseks reaktsiooniks või ühe aine iseseisvaks muundumiseks teiseks aineks. Vaheprodukti edasine lagunemine kulgeb samuti väikese aktivatsioonienegiaga.

Keemiatööstuses kasutatakse siiski märksa sagedamini heterogeenset kui homogeenset katalüüsi. Eriti levinud on gaasiliste ainete reaktsioonid tahkeil katalüsaatoreil.

Heterogeense katalüüsi näiteks võib olla vee tekkimise reaktsioon. Kui valmistada toatemperatuuril paukgaas (2 mahtu vesinikku, 1 maht hapnikku), siis see segu võib seista väga kaua, ilma et tekiks vett. Tarvitseb aga ainult paukgaasi nõusse katalüsaatorina sisse viia väike kogus platinavammi, et reaktsioon kulgeks kohe väga ruttu ja lõpeks sekundi mürdosa jooksul.

Teine näide. Ilma katalüsaatorita kulgeb hapniku ja vääveldi-oksüüdi vaheline reaktsioon äärmiselt aeglaselt. Kui aga nende gaaside segu juhtida läbi platinavõrgu (katalüsaator), siis tekib vääveltrioksüüd väga kiiresti.

Orgaanilises keemias leidub väga palju heterogeense katalüüsi näiteid. Etüülalkoholi auru juhtimisel läbi katalüsaatoriga — alumiiniumoksüüdiga (Al_2O_3) — täidetud kuuma toru tekivad etüleen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) ja veeaur. Kui toru täita teise katalüsaatoriga — vaselaastudega —, siis tekivad teised ained, nimelt atsetaldehyüd (CH_3COH) ja vesinik (H_2).

Niisugust reaktsiooni, mille käigus orgaaniliselt ainelt võetakse ära vesinikku, nimetatakse katalüütiliseks dehüdrogenisatsiooniks. Vastupidist reaktsiooni aga, vesiniku liitumist orgaanilisele ainele, nimetatakse hüdrogenisatsiooniks.

Nagu nägime, on homogeenise katalüüsi jaoks olemas vaheproduktide teooria, mis selgitab katalüsaatorite toime mehhanismi. Heterogeense katalüüsi puhul on olukord keerukam. Peale vaheproduktide moodustumise on siin oluline osa tervel real füüsikalistel nähtustel.

Vene teadlane D. P. Konovalov kirjutas 1884. aastal heterogeenseist katalüsaatoreist:

«Tahke aine lagundav toime on määratud nii tema loomuse kui ka tema olekuga. Mõned ained võivad olla niihästi aktiivses kui ka inaktiivses olekus. Tahke aine lagundav toime võib sõltuda lisaks veel tema pinna kujust.» Selles järelduses leiduvad kõik katalüsaatorite teooria põhipunktid.

7. BIOKATALÜSAATORID

Seni oli juttu anorgaanilistest katalüsaatoritest. Nüüd tutvume orgaanilise päritoluga katalüsaatoritega ehk biokatalüsaatoritega¹. Neid nimetatakse nii seepärast, et nad tekitavad elusate organismide rakkudes.

Üheks vanimaks inimestele tuntud reaktsiooniks, mis kulgeb biokatalüsaatorite kaastegevusel, on käärimisprotsess. Mida kujutab endast see protsess? Kui lisada viinamarjamahlale või veega lahjendatud meelega pärmi, siis hakkab mõne aja pärast kogu vedelik vahutama ja susisema. Sama nähtus ilmneb ka ilma pärmi lisamata. See seletub asjaoluga, et pärmiseenekesed satuvad lahtisesse nõusse jäetud magusasse vedelikku õhust või juba varem koos viinamarjakestadega.

Käärimisel kaotab algul magus vedelik aja jooksul oma magusa maitse. Kuhu kaob suhkur ja miks vahutab vedelik? Missugune osa on selles pärmil?

Põhjus on selles, et pärmi moodustavad seenekesed sisaldavad käärimiskatalüsaatorit, niinimetatud tsümaasi, mis kiirendab väga tugevasti suhkru süsihappegaasiks ja alkoholiks lagunemise reaktsiooni.

Tekkiv süsihappegaas panebki kääriva vedeliku (meski) vahutama.

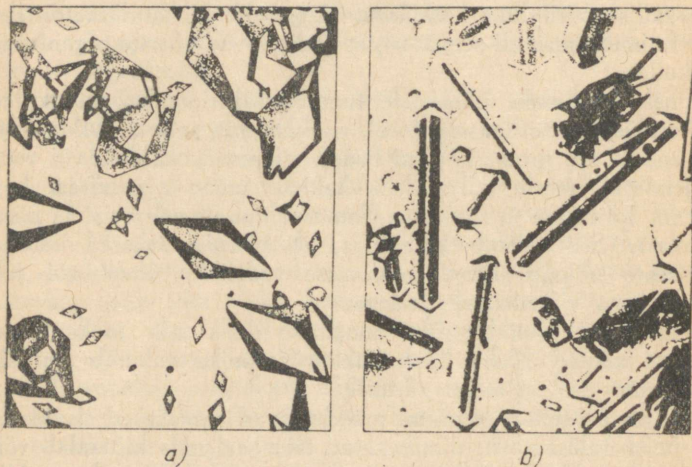
Käärimisnõude põhja koguneb sade, mis võib käärima ajada uusi suhkrannuseid. Teadlased tegid kindlaks, et see sade pole midagi muud kui pärmiterad. Sadet hakati nimetama juuretiseks, suhkrulahusele lisatavat pärmi aga käärimisaineks või ladina keeles fermentiks. Praegu nimetatakse fermentideks kõiki orgaanilise päritoluga katalüsaatoreid.

Organismi elusates rakkudes kulgevad biokatalüsaatorite kaastegevusel sajad protsessid. Seetõttu on elusorganismides toimuvaid keemilisi nähtusi uurivad teadlased — biokeemikud — väga huvitatud fermentidest. Fermente on võimalik saada vabas olekus (väljaspool organismi), mistõttu nendega saab laboratoo-

¹ Bios (kreeka k.) — elu.

riumis teostada tervet hulka reaktsioone. See aitab uurida elu-
nähtuste aluseks olevaid keerukaid protsesse. Joonisel 3 on näida-
tud mõned kristallilises olekus eraldatud fermentid.

Fermentide uurimine võimaldab nende toimet juhtida. Täna-
päeval on loodud uus teadusharu — tehniline biokeemia, mis
tegeleb fermentatiivsetele protsessidele tuginevate tootmisprotsessi-
dega. Need tootmisprotsessid, nagu leivaküpsetamine, õllepruuli-
mine, tubaka ja tee ümbertöötamine, vitamiinide tootmine jm.
kuuluvad peamiselt toiduainetetööstuse valdkonda.

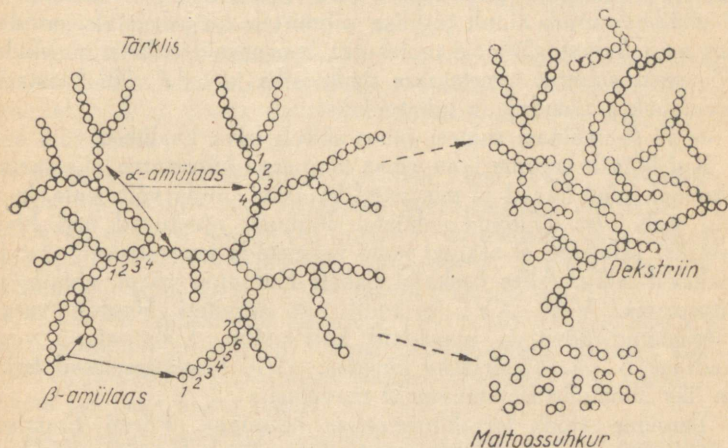


Joon. 3. Kristallilised biokatalüsaatorid: a) pepsiin, b) katalaas.

Elusas organismis kulgevate keemiliste reaktsioonide uurimine
näitas, et laboratoorseis tingimuses küllaltki püsivate ainete
lagunemine toimub organismides üsna kergesti. Nii näiteks üks
suhkur, glükoos, laguneb neis kergesti süsihappegaasiks, veeks
ja teisteks produktideks, samuti valgud lihtsamateks keemilisteks
ühenditeks — amiinhapeteks. Nende reaktsioonide teostamiseks
laboratooriumis on vaja kas tugeva toimega reagente või kõrget,
elusorganismi oma märksa ületavat temperatuuri. Et näiteks
glükoos laguneks süsihappegaasi ja vett eraldades, tuleb teda
kuumutada temperatuurini üle 200°C. Laktaasiks nimetatav
ferment lagundab ühes tunnis niisuguse koguse piimasuhkrut,
mille lagundamiseks laboratooriumi tingimustes küllalt kange
soolhappe toimele kuluks nädalaid. Seejuures on vaja ainult

tühiseid fermentikoguseid. Loomade maksast saadav ferment katalaas mõjutab märgatavalt vesinikülihappendi lagunemise kiirust isegi siis, kui üks gramm katalaasi on lahustatud 25 000 liitris vees. Üks katalaasiosake lagundab sekundis 50 000 vesinikülihappendi molekuli.

On kindlaks tehtud, et üks ja sama ferment kiirendab ainult mingit ühtainust reaktsiooni. Loomade maos leiduv seedeferment pepsiin toimib ainult valkudele, muutes neid lihtsamateks aineteks, peptonideks. Peptonid satuvad peensooles ferment erepsiini

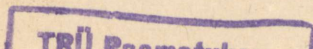


Joon. 4. Tärklise lagunemine kahe fermenti, α-amülaasi ja β-amülaasi toimel. Joonise vasakpoolses osas tähistavad nooled tärklise molekuli lagunemiskohti vastavalt α- ja β-amülaasi toimel.

mõju alla, mis lagundab valgud nende kõige lihtsamate algühikuteni — amiinhapeteni.

Rasvad lagunevad oma koostisosadeks — hapeteks ja keerukateks alkoholideks (näiteks steariinhappeks ning glütseriiniks) kõhunäärmes sisalduva fermenti lipaasi toimel.

Fermentide selektiivse toime kohta leidub veelgi üllatavamaid näiteid. Kõigile hästi tuntud tärklis, mida toodetakse enamasti kartuleist, kujutab endast väga keerukat ehitust glükoosi molekulidest, mis omavahel ühinenult moodustavad pikki hargnenud ahelaid. Joonisel 4 on esitatud tärklise osake. Iga ahelasse kuuluv rõngake on glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) molekul. Tärklise osakeses eristatakse välimisi (perifeerseid) ja sisemisi ahelaid. Sisemised



ahelad koosnevad 4—5 glükoosimolekulist; välimised ahelad on pikemad ja sisaldavad 7—8 glükoosimolekuli.

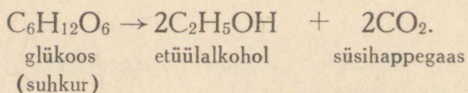
Elusorganismis laguneb tärkliisuhkru molekulideks, mis organismi poolt kergesti omastatakse. Lagunemine kulgeb fermentamülaasi toimel. See ferment sisaldub loomade süljes, kõhunäärmes ja idanevais seemneis. Eriti palju amülaasi on odras.

Amülaas esineb kahes kujus, α -amülaasina ja β -amülaasina. α -amülaas soodustab tärkliise sisemiste, lühemate ahelate katkemist. Reaktsiooni tulemusena tekivad keerukad tärkliise osakesed, mis moodustavad liimitaolise aine dekstriini (vt. joon. 4). β -amülaas mõjub ainult tärkliise välimistele külghelatele, eraldades neist kahest glükoosimolekulist koosnevaid suhkru molekule. Niisugust suhkrut nimetatakse maltoosiks ja teda võib kasutada peedisuhkru asendajana inimtoiduks.

α - ja β -amülaasi suhtest jahus sõltub leiva kvaliteet.

Kui lihtsalt segame jahu veega ning segu küpsetame, siis saame paremal juhul kõvad ja maitsetud karaskid, mida võib süüa, kuni nad pole veel jõudnud jahtuda. Külmal muutuvad nad kivi-kõvaks. Inimesed ei osanud kohe valmistada kergestiseeditavat ja maitavat leiba. Alles keskajal hakati Euroopas pärimi abil leiba küpsetama. Veel XVI sajandil aga tarvitati Rootsis veega valmistatud kõvu ja magedaid kuivikleibu. Väljapaistev vene teadlane K. A. Timirjazev kirjutab: «Viil hästiküpsetatud leiba on üks inimhõimustuse suuremaid saavutusi.»

Tutvume veidi leivaküpsetamise keemiaga. Pärimi lisamisel jahu ja vee segule saame taina, mis mõne aja pärast hakkab kerkima. Tähendab, ferment tsümaas, mis sisaldub pärmis, hakkab tegutsema, jahus leiduvat suhkrut süsihappegaasiks ja alkoholiks lagundama:



See protsess toimub kiireimini temperatuuril 35—40°C; seepärast asetavadki perenaised taina kerkima sooja kohta. Tekkiv süsihappegaas pääseb ainult suurte raskustega tainast välja; seepärast jaotub ta tainas arvutute väikeste mullikestena ja ajab taina kohevile.

Ahjus kuumutamisel laienevad gaasimullid ja teevad leiva veelgi muredamaks ja kohevamaks.

Niisiis on taina hapendamine samasugune fermentatiivne protsess nagu veini ja õlle valmistaminegi. Vahe on ainult selles, et veini ja õlle tootmisel püütakse säilitada alkoholi ja lahti saada

tarbetust kõrvalproduktist süsihappegaasist, kuna taina valmistamisel, vastupidi, on süsihappegaas vajalik, alkohol aga tarbetu. Viimane lendub leivast küpsetamisel.

Taina kergitamiseks ei jätku jahus sisalduvast suhkrust (umbes 2⁰/₁₀). Puuduva suhkrukoguse muretseb ferment β -amülaas, lagundades jahu tärklist maltoosini, mis pärimi toimel hästi käärib. Kui jahus on vähe β -amülaasi, ei kerki tainas küllaldaselt ja leib saadakse madal ning vähepoorne.

Juba ammu oli teada, et öökülmast kahjustatud nisu jahu on madalakvaliteediline: saadava leiva sisu on kleepuv, vähepoorne ja ebameeldiva maitsega. Milles on asi?

Nõukogude biokeemikute töödega on tõestatud, et külmavõetud teras on peale β -amülaasi ka palju α -amülaasi, mis, nagu teame, lagundab tärkliste liimja dekstriini molekulideks. See liim teebki leiva maitsetuks.

α -amülaasi aktiivsus langeb tublisti, kui tainas hapustada. Seetõttu kasutatakse leiva kvaliteedi parandamiseks juuretisi, mis sisaldavad suhkrut võrdlemisi tugevasti happeliseks piimhappeks muundavaid eriliiki baktereid. Niisugused bakterid esinevad kohupiimas, hapukapsas ja reas teistes produktides.

Mis siis on fermentid? Missugune on nende ehitus? Kas nad pole võib-olla elusolevused — mikroorganismid? Sellised küsimused fermentide loomuse kohta tekkisid teadlastel juba ammu — rohkem kui sada aastat tagasi.

Tekkis «organiseeritud fermentide» teooria. Nende katalüütiline toime omistati erilisele elujõule. See teooria tugines käärimiskatsetele. On ju suhkrulahuse käärimaajamiseks vaja pärimi, kuid pärim koosneb elavatest rakkudest. Peale selle oli teada, et ilma mikroorganismideta ei toimu ükski biokeemiline protsess. Sellest järeldati, et käärimine on nende rakkude elutegevuse tulemus. Teostades käärimiskatseid ilma õhu juurdepääsuta (paigutades käärivad viljad süsihappegaasi atmosfääri), nimetas tuntud prantsuse teadlane Pasteur käärimist «eluks ilma hapnikuta». Teiste sõnadega, väideti, et fermentatiivne protsess ei ole lihtsalt katalüütiline keemiline reaktsioon, vaid füsioloogiline protsess, s. o. elusorganismidele omane protsess.

Peale selle aga olid tuntud fermentid, nagu näiteks pepsiin ja amülaas, millede kiirendav toime avaldub ka siis, kui nad on väljaspool elavat rakku. Seetõttu toetasid mõned teadlased fermentide keemilise toime teooriat.

Niisugused vastandlikud vaated fermentide olemusele ja toimimisviisile kestsid teaduses seni, kuni vene teadlasel M. M. Ma-

nasseinajal õnestus 1871. aastal otseste katsetega tõestada «organiseeritud fermentide» teooria paikapidamatust.

Pärmirakud on väga tundlikud kõrge temperatuuri suhtes. Kui pärmid kuumutada üle 60°C , siis ei saa nad paljuneda ja hävivad. Manasseinaja katsed olid väga lihtsad ja seisid järgmises. Ta kuumutas nõusid pärmid ja vee temperatuurini, mille juures seened surid. Pärast jahtumist aga kutsus lahus endiselt esile suhkru käärimise.

Mikroorganisme tapvate kemikaalide, näiteks salitsüülhappe lisamine pärmile ei vähenda samuti fermenti aktiivsust.

Nii tõestati, et käärimisprotsessi kutsus esile pärmirakkudes sisalduv aine.

Fermentide ehitusest on seni vähe teada. Fermentid koosnevad kahest osast: valk-kandjast ja aktiivsest grupist. Valkosast sõltuvad suurel määral fermentide omadused. Teine osa, aktiivne grupp, on mõnel juhul isegi vitamiin. Ferment karboksülaasi koostisse näiteks kuulub vitamiin B_1 .

Fermentide kiirendav toime reaktsioonidele põhineb sellel, et nad moodustavad vaheprodukte. Selliste ühendite tekkekiirus on suur väikese aktivatsioonienergia tõttu. Vaheprodukt vabastab lagunemisel fermenti ja moodustab uusi aineid. Muunduva aine, näiteks glükoosi, ühinemisel ferment tsümaasiga nõrgenevad suhkru molekulis mõned sidemed ja molekuli stabiilsus väheneb. Mingil hetkel toimub aatomitevaheliste sidemete katkemine ja tekivad molekuli killud, sealhulgas etüülalkohol ja süsihappegaas.

8. KATALÜSAATORI EHITUS

Mis toimub, kui gaasilises olekus või auruna esinev aine puutub kokku tahke katalüsaatoriga?

Missugune on katalüsaatori ehitus?

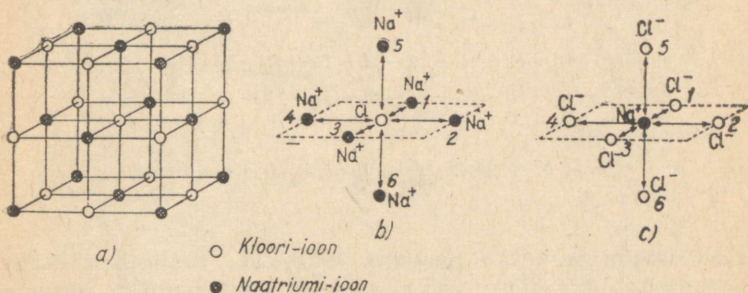
Et vastata neile küsimustele, tuleb selgitada, mida kujutab endast tahke aine.

Enamikul juhtudest koosnevad tahked ained niinimetatud kristallvõrest, mõnikord väga lihtsast, vahel aga väga keerukast. Sellise võre sõlmpunktides asetsevad aine koostisse kuuluvad osakesed (aatomid, molekulid või ioonid), mis on omavahel seotud elektriliste tungidega.¹

Lihtsaim, kuubiline võre tekib keedusoola (NaCl) kristalliseerumisel. Keedusoola kristallvõre on esitatud joonisel 5. Selle

¹ Täpsemalt kirjeldatakse tahkete ainete ehitust populaarteaduslikus brošüüris: prof. A. I. Kitaigorodski, Kristallid, ERK, Tallinn, 1952.

võre sõlmedes asuvad positiivse laenguga naatriumi-ioonid ja negatiivse laenguga kloori-ioonid. Kristalli sees on iga kloori-ioon ümbritsetud kuue naatriumi-iooniga (joon. 5, b) ja iga naatriumi-ioon kuue kloori-iooniga (joon. 5, c). Ioonidevahelised elektrilised tungid on sel juhul ühtlaselt jaotatud. Kristalli pinnal asuvate ionidega aga on olukord teistsugune. Neil on elektrilised tungid ebaühtlaselt jaotatud, mistõttu niisugustel ionidel on vabu sidemeid. Kristalli nurgas asuval naatriumi-ioonil (joon. 5, a)



Joon. 5. a) Keedusoola kristalli ehitus; b) ja c) naatriumi- ja kloori-ioonid kristallvõres; igaioon on ümbritsetud kuuest vastasmärgilise laenguga ioonist.

näiteks on ainult kolm ligemat naabrit kloori-ioonid. Seetõttu tal kolm sidet nagu «ripuks õhus». Kristalli tahul asuval naatriumi-ioonil on üks kasutamata side.

Kristalli ümber tekib elektriline jõuväli sõltumatult võret moodustavate osakeste loomusest — olgu nad aatomid, ioonid või molekulid. Need jõud on väga lähitoimelised. Nad avalduvad ainult väga väikestel, aatomite ja molekulide mõõtmetega võrreldavatel kaugustel, s. o. mõne sajamiljondiku sentimeetri ulatuses.

Elektrilise jõuvälja intensiivsus on erinevatel ainetel erinev.

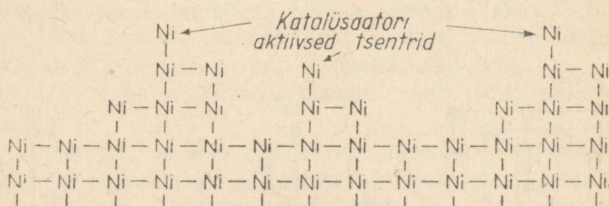
Meie poolt visandatud pilt on ainult ligikaudse iseloomuga; tegelik olukord on keerukam, sest ioonid avaldavad toimet mitte ainult oma lähimatele naabritele, vaid ka kaugematele.

Me käsitlesime seni niinimetatud ideaalse kristallvõre ehitust. Tegelikult on kristallvõred tugevasti moonutatud. Kristalli pind on nagu «mägine maastik» järsakute, küngaste ja orgudega.

On mõistetav, et sel juhul on paljudel võre moodustavatel aatomitel, molekulidel ja ioonidel vabu sidemeid. Sellise tahke

aine pinnale liginevad gaasilise või vedela aine molekulid satuvad kergesti nende jõudude toimepiirkonda.

Joonisel 6 on skemaatiliselt näidatud nikkelkatalüsaatori ehitus. Kristalli pinna «mägede» ja «küngaste» tippudes asuvad nikliaatomid on keemiliselt eriti aktiivsed. Selliseid väljaulatu- vaid kohti katalüsaatorite pinnal nimetatakse aktiivseiks tsentreiks.



Joon. 6. Nikkelkatalüsaatori pinna ehituse skeem.

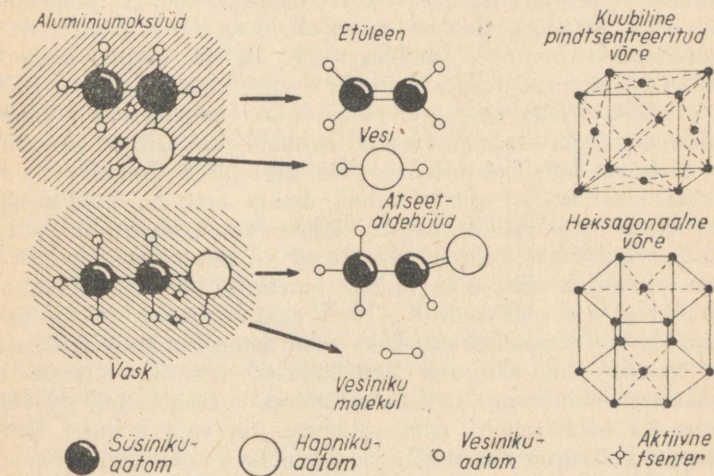
Katalüsaatoriga kokku puutudes setib ehk, teaduslikus keeles, adsorbeerub kõrvaline, võõras molekul tema pinnale; seejuures satub ta tahke katalüsaatori osakeste, eriti aga aktiivseis tsentreis asuvate osakeste elektriliste jõudude mõjusfääri. Selle tulemusena nõrgenevad või katkevad hoopis sidemed adsorbeerunud molekuli aatomite vahel; molekul astub kergemini keemilisse reaktsiooni, s.t. osutub aktiveerituks. Kui teine kõrvaline molekul põrkab kokku sellise aktiveeritud molekuliga, siis nad reageerivad juba kergesti (s.o. väiksema aktivatsioonienergiaga).

On olemas terve rida praktiliselt väga tähtsaid reaktsioone, millede produktid ei teki mitte kahe erineva molekuli reageerimise tulemusena, vaid keerukate molekulide lagunemise teel lihtsamateks kõrgel temperatuuril. Tahke katalüsaator alandab niisugustel juhtudel märksa keerukate molekulide lagunemistemperatuuri ja juhib reaktsiooni vajalike produktide tekkimise suunas. Katalüsaatorit asjatundlikult valides on võimalik saavutada meile tähtsa lagunemisprodukti teket peaaegu saajaprotsendilise saagisega.

Joonis 7 selgitab kahe tahke katalüsaatori — vase ja alumiiniumoksüüdi — selektiivset toimet etüülalkoholi (C_2H_5OH) molekulile. Tähekestega on märgitud katalüsaatori aktiivsed tsendrid. Aktiivsete tsendrite jõuälja toimel paindub adsorbeeritud etüülalkoholi molekul. Seejuures asetub ta erinevatel katalüsaatoritel erinevalt. Sidemed molekuli aatomite vahel nõrgenevad,

peaaegu katkevad; selle tagajärjel muutuvad võimalikuks aatomite ümbergrupeerumised uuteks molekulideks.

Joonise 7 ülemises osas on näidatud etüülalkoholi lagunemine alumiiniumoksüüdi pinnal. Lähestikku asetsevad vesinikuaatom ja hüdroksüülrühm annavad vee molekuli, alkoholi molekuli ülemine osa aga moodustab etüleenimolekuli.



Joon. 7. Etüülalkoholi muundumine kahel katalüsaatoril: alumiiniumoksüüdil ja vasel.

Kui alkoholi molekul adsorbeerub vase pinnale, kus aktiivsete tseentrite asetus on teistsugune, paindub ta erinevalt (vt. joon. 7, alumine osa). Kõrvuti seisvad vesinikuaatomid moodustavad vesiniku molekuli. Molekuli ülejäänud osa osutub atseetaldehüüdiks.

Viimasel ajal on kindlaks määratud huvitav sõltuvus metallide võre struktuuri ja katalüütilise aktiivsuse vahel. Selleks, et metall saaks edukalt katalüüsida dehüdrogeniseerimisreaktsiooni (vesiniku äravõtmist orgaanilisest ühendist), peab tal olema kas pindtsentreeritud kuubiline või heksagonaalne võre. Need võred on näidatud joonisel 7.

Ülalkirjeldatud kujutlusi molekulide muundumise mehhanismist katalüsaatori pinnal arendas oma teoorias akadeemik A. A. Balandin.

Tahke keha pinnal toimuvatel reaktsioonidel on aktivatsioonienergia märksa madalam kui gaasilises või vedelas faasis kulgevatel reaktsioonidel. Energeetiline barjäär, mille molekulid peavad ületama reaktsiooni astumiseks, just nagu lõigatakse sel juhul katalüsaatori poolt maha. Aktivatsioonienergia väheneb neli-viis korda. Eriti märgatav on see fermentatiivsete reaktsioonide puhul.

Lõpetades katalüsaatorite toime mehhanismi kirjeldamist, peatume nõukogude teadlase N. I. Kobozevi töödel. Kasutades rikkalikku eksperimentaalset materjali, koostas Kobozev teise väga huvitava teooria katalüsaatorite aktiivse pinna loomuse kohta — niinimetatud «aktiivsete ansamblite teooria». Selle teooria sisu seisab selles, et tahke keha (monokristalli) pinna aktiivsust põhjustavad aine vabad aatomid, s.o. sellised aatomid, mis ei kuulu katalüsaatori kristallvõrresse. Need aatomid võivad mööda katalüsaatori pinda vabalt ümber asetuda, kuid nende liikumistee on piiratud väikeste väljakestega (mikroväljakesed), mis katavad tahke keha pinda. Need väljakesed moodustavad, nagu tavaliselt öeldakse, pinna mosaiikstruktuuri. Üksikud aatomid ei ole aktiivsed. Kui nad aga kogunevad väikestesse gruppidesse (ansambleisse); kaks-kolm aatomit mikroväljakesele, siis loovad nad aktiivsed katalüütilised tsentrid. Katsete ja arvutustega näiteks on kindlaks määratud, et ammoniaagi (NH_3) sünteesiks katalüsaatori mikroväljakesel on vaja kolmest rauaatomist koosnevat ansamblit. Sel juhul on katalüsaator (pinnalt rauaga kaetud süsi) maksimaalselt aktiivne. Teistest metallidest valmistatud katalüsaatorite mikroväljakesel võivad ansamblid koosneda neljast ja isegi viiest aatomist.

«Aktiivsete ansamblite teooria» mitte ainult ei kirjelda paljudel juhtudel hästi katalüüsiga kaasnevaid nähtusi, vaid võimaldab ka valmistada aktiivseid katalüsaatoreid.

9. KATALÜSAATORITE VANANEMINE JA MÜRGITUMINE

Tegelikus töös muutub katalüsaatori pind ruttu inaktiivseks mitmesuguste ühes gaasiliste reageerivate ainetega sinna sattuvate lisandite toimetel. Mõnede lisandite puhul jätkub väga väikesest kogusest katalüsaatori rikkumiseks. Niisuguseid aineid nimetatakse katalüsaatorimürkideks.

Peale selle ei kulge teostatav keemiline protsess mitte ainult vajalikus suunas, eriti kõrgetel temperatuuridel. Tekivad pigilaadsed ained, mis «ummistavad» katalüsaatori pinna, eriti just

tema aktiivsed tsentrid. Pigi eemaldamiseks tuleb katalüsaator läbi pesta ja kõrgel temperatuuril kuumutada. Seda katalüsaatori puhastamist nimetatakse regenereerimiseks.

Väävelhappe tootmisel kasutatav plaatinakatalüsaator on väga tundlik arseeni suhtes. Isegi arseeni jäljed rikuvad katalüsaatori kiiresti, nii-öelda «mürgitavad» ta. Katalüsaatorimürkideks võivad olla ka sellised elemendid, nagu fosfor, elavhõbe, väävel jt.

Ammoniaagi sünteesil tarvitatakse tavaliselt raudkatalüsaatorit mitmesuguste teiste metallide väikeste lisanditega. Seejuures kasutatakse väga puhast rauda. Jätkub 0,01% väävlisisaldusest, et märksa alandada tema katalüütilist aktiivsust, väävlisisalduse tõstmine 0,1%-ni aga teeb katalüsaatori täiesti kõlbmatuks.

Ammoniaagi oksüdeerimisel¹ kasutatakse plaatinakatalüsaatorit. Jätkub 0,0002% fosforvesiniku-sisaldusest gaasis, et rikkuda katalüsaator.

Niisama kergesti mürgituvad ka biokatalüsaatorid. Mõned mürgid mitte ainult ei vähenda nende katalüüsivõimet, vaid isegi lõpetavad nende toime täielikult. Paljudele fermentidele on eriti tugevaks mürgiks sinihape (HCN). Fermentide toimet tõkestavatest metallidest võiks nimetada hõbedat, vaske ja elavhõbedat.

Missugune on mürkide tõkestava toime põhjus ja miks jätkub juba nende väikesest kogusest, et häirida katalüsaatori normaalset tööd?

Me teame juba, et tahke katalüsaatori pinnal asuvad aktiivsed tsentrid, mis mõjutavad neile liginevaid molekule. Seejuures «kleepuvad» mürgi molekulid katalüsaatori pinnale aktiivsemalt reageerivate ainete molekulidest ja kui nad on kord juba «külge kleepunud», siis on neid raske eemaldada. «Külge kleepunud» molekulid ei lase aktiivseile tsentreile ligineda teistel, reaktsiooniks vajalikel molekulidel. Et aga aktiivsete tsentrite alla kuuluv pind on katalüsaatori üldpinnaga võrreldes väike, siis jätkub väikesest arvust mürgi molekulidest, et katalüsaatori toimet katkestada.

Üks väike molekul viib rivist välja ühe aktiivse tsentri, üks suur, pikki ja hargnenud külghelaid omav molekul aga võib korraka mürgitada mitu aktiivset tsentrit. Oletatakse, et mürgiosake «kleepub» aktiivsele tsentrile ühe oma aatomiga, molekuli ülejäänud osa aga asetub katalüsaatori pinnale ja katab enesega veel mõned tsentrid. On võimalik, et ahelate aatomid mitte lihtsalt ei kata tsentreid, vaid ka mõjutavad neid.

¹ Ammoniaagi oksüdeerimisel tekivad lämmastiku oksüüdid, millede vees lahustamisel õhu juuresolekul saadakse lämmastikhape.

Peale mürgitumise võivad tahked katalüsaatorid «vananeda» või «väsida». Isegi täiesti puhaste, igasugustest mürkidest vabade gaaside laskmisel läbi katalüsaatori kaotab see aegamööda oma võime reaktsioone kiirendada. Ühtedel katalüsaatoritel on aktiivne eluiga tööstuslikes tingimustes mõõdetav nädalate ja kuudega, teistel kestab see ainult kümnekond minutit.

Katalüsaatori «väsimise» peamine põhjus seisab tema pinna struktuuri muutumises. Tööstuses töötavad katalüsaatorid enamasti kõrgel temperatuuril (300—450°C). Niisugusel temperatuuril toimub aine ümberkristalliseerumine — väikesed aktiivsed kristallikesed muunduvad aegamisi suurteks, katalüsaatori pind väheneb ja tema aktiivsus langeb. Peale selle esineb tihti katalüsaatori pinna sulamine, mis viib samuti aktiivsete tsentrite arvu vähenemisele.

Agas kas poleks võimalik aktiveerida katalüsaatorit ennast, pikendada tema tööaega? See on võimalik. Mõningate ainete lisamine katalüsaatorile kutsus esile tema aktiivsuse märgatava tõusu. Ammoniaagi tootmisel vesinikust ja lämmastikust näiteks kasutatakse, nagu juba mainitud, raudkatalüsaatorit, kuid ainuüksi puhas metallne raud on halb katalüsaator, sest ammoniaagi teke lakkab ruttu. Kui aga rauale lisada ainult mõni protsent alumiiniumisoola, saadakse kaua ja intensiivselt töötav katalüsaator.

Teine näide. Metaani (CH_4) sünteesil süsihappegaasist ja vesinikust kasutatakse nikkelkatalüsaatorit. 0,5% tseeriumoksüüdi lisamine niklile suurendab katalüsaatori mõju kümme korda. Aineid, mis juba tühistes kogustes tõstavad katalüsaatori efektiivsust, nimetatakse promootoreiks või aktivaatoreiks.

Teaduses on kogunenud andmeid, mis võimaldavad teha mõningaid oletusi promootorite osa kohta. Katalüsaatori formeerimisel, näiteks metallise nikli või raua saamisel nende ühendeist, mõjutavad promootorite aatomid või molekulid tekkiva pinna struktuuri, minnes katalüsaatori kristallikeste sisemusse või asetudes nende pinnale.

Tavaliselt arvatakse, et promootorid kogunevad peamiselt katalüsaatori pinnale ja soodustavad sellega suure hulga aktiivsete tsentrite teket. On kindlaks tehtud, et puhtal raual esineb üks aktiivne tseenter iga 2000, alumiiniumoksüüdi lisandiga raual aga juba iga 200 raua-aatomi kohta. Peale aktiivsete tsentrite arvu suurendamise mõjutavad promootorid ka nende tsentrite asetust katalüsaatori pinnal. Nagu me juba teame, on aktiivsete tsentrite asetused määratud katalüsaatori kristallstruktuuriga. Katalüsaatorile tühistes kogustes lisatud ained asetuvad katalüsaatori kristall-

võresse või kristallide pinnakiht ja muudavad oluliselt katalüsaatori pinna ilmet. Seejuures võib juhtuda, et tekkiv aktiivsete tsentrite asetus on eriti soodne mingile ühele reaktsioonile.

Mis puutub katalüsaatori tööaja pikenemisse, siis siin seisab põhjus ilmselt järgnevas: katalüsaatori kristallikeste pinnas asetsevad promootori aatomid või molekulid takistavad nende üleminekut suuremateks kristallideks ja säilitavad sellega kogu katalüsaatorimassi aktiivse struktuuri.

10. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KIIRENDAJATE KASUTAMINE

Krakkimine

Nafta destilleerimisel tekib õlide ja masuudi näol väga palju raskeid produkte, mida ei saa kasutada mootorikütustena. Kas oleks võimalik neid raskeid jääke mootorikütusteks ümber töötada? See on võimalik.

Õlid ja masuut kujutavad endast raskeid, temperatuuril üle 300—350°C keevaid süsivesinikke. Kui nende süsivesinike aure kuumutada temperatuurini 500°C ja seejärel jahutada, siis saadav vedelik ei sarnane enam esialgsega, sest temas sisaldub märkimisväärne kogus bensiini. On kindlaks tehtud, et 450—500 kraadini kuumutamisel hakkavad kiiresti kulgema süsivesinike lagunemisreaktsioonid. Seejuures tekivad niisugused kergemad molekulid, mis esinevad ka bensiinis ja petrooleumis. Seda nafta suurte süsivesiniku molekulide termilise lagundamise viisi nimetatakse krakkimiseks.

Nii aurustunud kui ka vedelaid süsivesinikke on võimalik krakkida.

Kõrge rõhu (kuni 80 atmosfääri) kasutamine võimaldab saavutada hinnaliste bensiinisortide suuremat saagist.

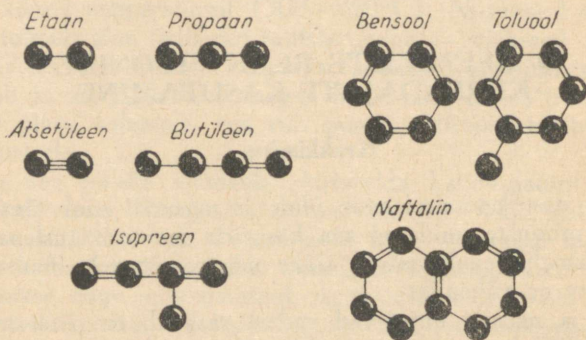
Isegi võrdlemisi madalal temperatuuril krakkides ei õnnestu aga vältida üht ebasoovitavat protsessi — süsiniku eraldumist, koksistumist. Häda on selles, et osa süsivesinikke laguneb süsinikuks ja vesinikuks. Süsinik sadeneb koksina torudesse, milledest teostatakse krakkimist, ja ummistab need. Aparatuuri tuleb koksi eemaldamiseks puhastada.

Katalüsaatorite kasutuselevõtmine võimaldas mitte ainult vähendada koksi teket ja alandada krakkimistemperatuuri 50—100°C võrra, vaid ka juhtida protsessi kõrgeväärtusliku bensiini tekke suunas. Parimate bensiinisortide saagis suurenes.

Katalüütiline aromatiseerimine

Orgaanilises keemias jagatakse peaaegu kõik ühendid klassidesse ja ridadesse. Iga klassi iseloomustavad erilised, ainult selle klassi ühenditele iseloomulikud omadused.

Iga klassi karakteristika aluseks on selle aineliigi molekulide «skeleti» ehitus, teiste sõnadega struktuurvalem.



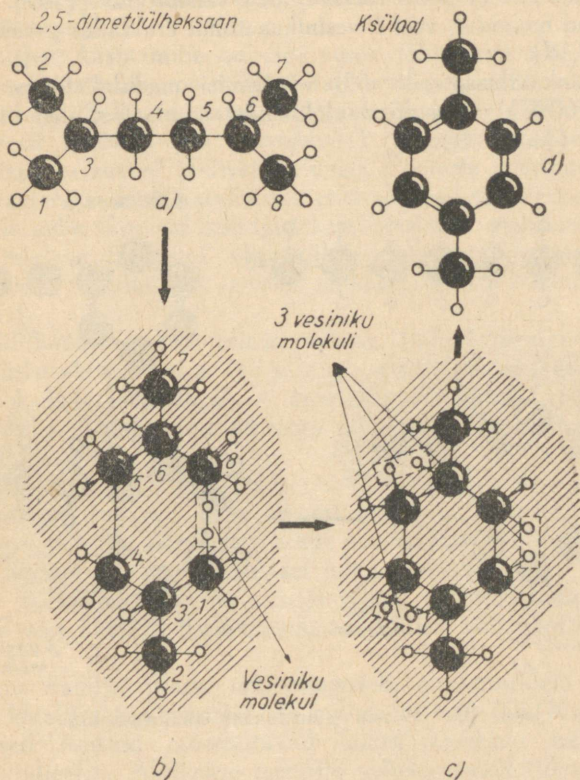
Joon. 8. Süsivesinike kahte klassi esindavate molekulide struktuurpildid: vasakul atsüklilised, paremal tsüklilised (aromaatsed) ühendid.

Nii sisaldavad näiteks rasvarea ehk atsüklilise¹ klassi ühendid avatud, pikki süsinikuaatomite ahelaid. Kui süsinikuaatomid on ahelates ühendatud ainult ühekordsete sidemetega, siis on tegemist niinimetatud küllastatud süsivesinikega (süsiniku ja vesiniku keemiliste ühenditega). Küllastatud süsivesinike hulka kuuluvad metaan, etaan, propaan, oktaan ja teised. Kui süsinikuaatomite ahelas esinevad kahe- ja kolmekordsed sidemed, siis need ühendid kuuluvad atsükliliste küllastamata ühendite rühma, millest leiame atsetüleeni, butadieeni, isopreeni, butüleeni ja teisi (vt. joon. 8).

Bensool, toluool ja naftaliin on aromaatsed süsivesinikud, mis kuuluvad tsükliliste, s.o. süsinikuaatomeist koosnevaid ringe sisaldavate ühendite klassi. Aromaatsed süsivesinikud erinevad kõigist teistest süsivesinikest selle poolest, et nende molekulides vahelduvad süsinikuaatomite vahel ühekordsed sidemed kahekordsetega (vt. joon. 8).

¹ Atsükliline — mitteringiline.

Oma keemilistelt omadustelt on rasvarea ühendid ja aromaatsed ühendid erinevad. Alles paarkümmend aastat tagasi arvati, et ühe rea ühendeid on võimatu muuta teise rea ühenditeks, kuid nüüd on see keerukas ülesanne lahendatud.



Joon. 9. 2,5-dimetüülheksaani muundumine p-ksülooliks katalüsaatori pinnal.

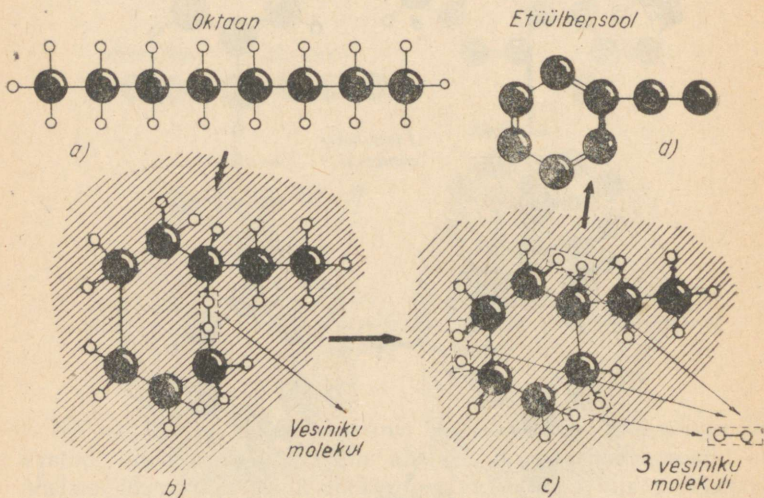
Eriüliigiliste ühendite üksteiseks muundamine osutus võimalikuks tänu katalüsaatorite kasutamisele.

Näiteks rasvarea ühendi 2,5-dimetüülheksaani (diisobutüüli) muundamine aromaatseks ühendiks p-ksülooliks teostati metalse plaatinaga kaetud süsikatalüsaatori abil. Joonisel 9 on näidatud selle muundumise oletatav mehhanism.

Katalüsaatori pinnale sattunud 2,5-dimetüülheksaani molekul

(joon. 9, a) paindub aktiivsete tsentrite toimel ja aatomitevahelised sidemed pikenevad. Seejuures satuvad molekuli otstes asuvad süsinikuaatomid (joonisel 1 ja 8) kokkupuutesse (joon. 9, b) ja nende vahel tekib keemiline side. Samaaegselt eralduvad kaks vesinikuaatomit ja tekib ringikujuline vaheprodukt (joon. 9, c). See ühend muundub veel 6 vesinikuaatomit eraldades p-ksülooliks (joon. 9, d).

Platinaakatalüsaatoril võib võrdlemisi madalal temperatuuril (350—360°C) saada normaaloktaanist aromaatsset ühendit etüülbensooli (joon. 10).



Joon. 10. Oktaani muundumine etüülbensooliks.

Aromaatsse ühendi saamiseks peab rasvareala lähteühend sisaldama oma ahelas vähemalt 6 süsinikuaatomit. 6 süsinikuaatomiga ahelast saadakse aromaatsse rea esimene liige bensool (C_6H_6), 7 aatomiga ahelast toluool (C_7H_8). Küllastatud süsivesinike aromatiseerimine omandab praegu ikka suurema ja suurema tähtsuse kõrgekvaliteedilist mootorikütust tootvas tööstuses.

Aromatiseerimist teostatakse tavaliselt kroomoksüüd, vanadiumoksüüd või molübdeenoksüüd katalüsaatoritel. Kõige levinum on kroomoksüüd-katalüsaator. Kui võtta pulbri- või tükikestekujuline kroomoksüüd, siis sellise katalüsaatori aktiivsus langeb ruttu ja peagi lakkab ta üldse töötamast. Kroomoksüüdi

kandmisel alumiiniumoksüüdi tükikestele aga saadakse väga püsiva aktiivsusega katalüsaator.

Niisugune katalüsaatorite kandmine tahkeile kandjaile on väga levinud. Puhtaid, ilma kandjateta katalüsaatoreid kasutatakse harva (kandjaiks nimetatakse tahkeid kehi, milledele kantakse katalüsaatorid).

Kandjate kasutamine on eriti suure tähtsusega neil juhtudel, kus katalüsaatoreiks on väärismetallid, nagu plaatina, kuld, pallaadium jt. Selliseid katalüsaatoreid õhukese kihina kandjale (tavaliselt asbestile või pimsskivile) jaotades luuakse väikese metallikuluga suured aktiivsed pinnad. Poorsete kandjate, näiteks söe kasutamine loob katalüüsiks eriti soodsad tingimused.

Peale selle tõstavad kandjad katalüsaatorite mehaanilist tugevust, mis on tööstuses väga tähtis. Seetõttu kasutatakse tihti kandjatena tulekindlaid savisid, silikaate, kipsi, šamotti ja teisi materjale.

Kuid kandja osa ei piirdu sellega. Paljud kandjad võtavad katalüüsist aktiivselt osa. Nii pikeneb alumiiniumoksüüdile kantud kroomoksüüdi tööperiood — kandja nagu lükkaks edasi tema vananemist. Katalüsaator on kogu aeg kandja mõju all ja säilitab oma aktiivsuse.

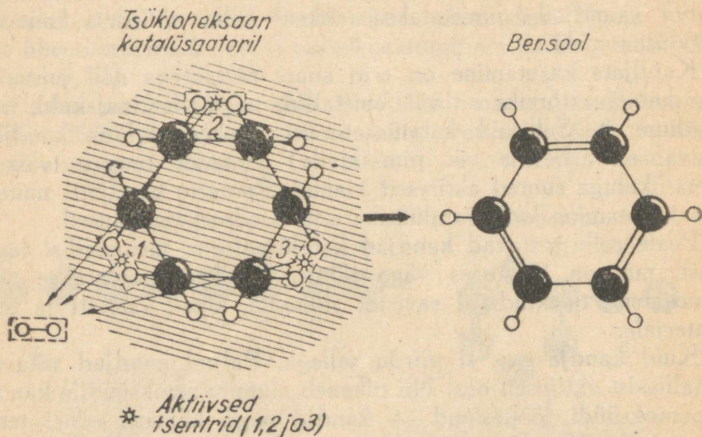
Kandjal olevate katalüsaatorite püsivus seletub sellega, et katalüsaatori aatomid või molekulid on kindlalt kinnitunud kandja pinnale ega allu liikumisele kõrge temperatuuri mõjul; kristallikeste suurenemist ja sulamist sel juhul ei esine.

Me märkisime juba, et kandja toimel võivad muutuda pealekantud aine katalüütilised omadused. Millest võiks see olla tingitud?

Tänu kandja pinna mitmesugustele struktuuridele asetuvad temal katalüsaatori aatomid või molekulid erinevalt. Ka tekkivad aktiivsed tsentrid moodustavad antud kandjale iseloomuliku «pinnareljeefi». Aktiivsete tsentrite vahekaugused tulevad vastavalt erinevad ja see on katalüüsil oluline: aktiivsete tsentrite vahekaugused ja asukohad peavad vastama reageeriva molekuli ehitusele ja mõõtmetele.

Joonisel 11 on näidatud tsükloheksaani ringikujulise molekuli oletatav asetus katalüsaatori pinnal. Et tsükloheksaani molekul muutuks aromaatses ühendi bensooli molekuliks, peab ta kaotama 6 vesinikuaatomit. Tsükloheksaani molekul asetub katalüsaatori pinnale kogu oma ringiga sellisel viisil, et kolm vesinikuaatomeid külge tõmbavat aktiivset tsentrit satuvad kolmes kohas süsinikuaatomite vahele. Sellise aktiivse tsentri poole tõmmatud vesinikuaatomid moodustavad vesiniku molekuli ja lahkuvad katalüsaato-

riit. Seejuures vabanevad keemilised sidemed sulguvad süsiniku-
 aatomite vahel ja moodustub bensool, mida iseloomustab ühe- ja
 kahekordsete sidemete vaheldumine.



Joon. 11. Tsükloheksaani muundumine bensooliks.

Kivisöe vedeldamine

Üsna oma raamatu alguses esitasime küsimuse: kas saab tahket
 kütust vedelaks muuta? Jah, see on võimalik. Tutvugem söe
 vedeldamise meetodiga.

Nafta, nagu tema produktidki, erineb oma keemiliselt koostiselt
 kivisöest peamiselt vesinikusisalduse poolest. Nafta sisaldab
 märksa rohkem vesinikku kui ükski tahke kütuse liik. Kõigis tahke
 kütuse liikides (antratsiidis, kivisöes, turbas jt.) tuleb ühe kaalu-
 osa vesiniku kohta keskmiselt 10—50 osa süsinikku, naftas ja
 bensiinis aga ainult 6 osa. Siit tekib kohe mõte lisada mingil viisil
 kivisöele vesinikku ja muuta ta sel teel naftaks.

Niisugune reaktsioon on avastatud; seda nimetatakse hüdro-
 geniseerimiseks. Peamine raskus selle meetodi tööstuslikul raken-
 damisel seisib püsivate ja mittemürgitavate katalüsaatorite valikus.
 Lõpuks, peamiselt saksa teadlase Bergiuse tööde tulemusena, leiti
 need ja tööstuslikud seadmed hakkasid tööle, lastes välja miljo-
 neid tonne uut kütust.

Hüdrogeniseerimist teostatakse temperatuuril 450°C ja
 vesiniku rõhul kuni 700 atmosfääri.

Reaktsiooni teostamiseks peenestatakse kivisüsi pulbriks ja segatakse õliga, mida saadakse sama protsessi kõrvalproduktina. Saadud pastale lisatakse katalüsaator, tavaliselt raudsulfaadi $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja raua oksüüdide segu.

Pasta pumbatakse võimsate pumpade surve vedelfaasilise hüdrogeniseerimise süsteemi, milles ta kõigepealt juhitakse läbi toruahju, kus ta kuumeneb. Samas ahjus lisatakse pastale ka eelkuumendatud vesinik. Temperatuurini 450°C kuumendatud pasta juhitakse reaktorkambresse, kuhu lisatakse vesinikku. Reaktoreis toimub kivisöe vedeldumine, mille tulemusena tekib peamiselt raske õli. Saadud õli kõige raskem osa koos reageerimata kivisöe ja katalüsaatoriga juhitakse protsessi tagasi ja osa õli kasutatakse värske pasta valmistamiseks. Enamik õli läheb aga aurufaasilise hüdrogeniseerimise süsteemi, kus teda täiendavalt hüdrogeniseeritakse madalamal, 300—350-atmosfäärisel rõhul. Seejuures kasutatakse katalüsaatorina sadestatud alumiiniumoksüüdile kantud molübdeeni, volframi ja nikli sulfiide. Enamik aurufaasilisele hüdrogeniseerimisele suunatud õlist muutub bensiiniks.

Umbes 1,5—2 tonnist kivisöest saab toota ühe tonni bensiini, kusjuures kulub 1000 m^3 vesinikku. Kahjuks kaldub see bensiin sisepõlemismootori silindris küttesegu komprimeerimisel enneaegselt süttima, mis avaldub kloppimisena ja kiirendab mootori kulumist. Nende puuduste kõrvaldamise üheks viisiks on bensiini katalüütiline aromatiseerimine, millest oli juba juttu.

Süntetiline rasv

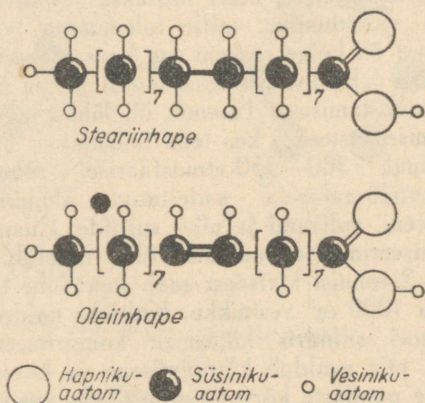
Alles hiljuti oli raske ette kujutada kunstlike tahkete rasvade saamist. Inimtoiduks kõlvulisi tahkeid rasvu hangiti peamiselt põllumajanduslike koduloomade abil. Enamik arstiteadlasi on arvamusel, et inimorganism omandab tahkeid rasvu paremini kui taimeõlisisid.

Keemiliselt ehituselt kujutab rasv endast glütseriini ja orgaanilise happe estrit. Glütseriin on iga rasva ja õli kindel koostisosa, orgaanilised happed võivad aga olla mitmesugused. Kui rasva moodustavad peamiselt steariin- ja palmitiinhappe estrid, on ta tahke; kui aga rasvas on palju seotud õlihapet, on ta vedel.

Milles siis on õlihappe oluline erinevus steariin- ja palmitiinhapest? Selles, et õlihape on küllastumata, s. t. ei ole vesinikuga täiesti küllastatud. Tema süsinikuaatomite ahelas on kaksiksided sisaldav lüli. Joonisel 12 on kujutatud kaks hapet — steariin- ja õlihape. Mõlemas on ühesugune arv süsinikuaatomeid (18), kuid

vesinikku on steariinhappes 2 aatomi võrra rohkem. Rasvades leidub ka teisi mitmesuguse süsinikuaatomite sisaldusega happeid. Kui happe süsinikuaatomite ahelas on kaksikside, siis sellest hapest moodustunud rasv on vedel.

Pärast seda, kui tehti kindlaks rasvade keemiline ehitus, sai selgeks, et vedela rasva tahkeks muutmiseks on vaja leida viis kaksiksideme avamiseks ja küllastumata hapete vesinikuga küllastamiseks.



Joon. 12. Steariin- ja õlihappe (oleiinhappe) struktuurvalemid. Õlihappe sisaldab süsinikuaatomite vahel ühe kaksiksideme.

Vastav meetod leiti. Õlide hüdrogeniseerimisel osutus heaks katalüsaatoriks metalne nikkel. Reaktsiooni läbiviimiseks on vaja katalüsaatorit peendis dispersses olekus. Õli segatakse katalüsaatoriga ning temast lastakse temperatuuril 250°C ja rõhu all vesinikku läbi. Reaktsioon toimub paar tundi, olenevalt õli sordist ja koostisest. Pärast reaktsiooni lõppu eraldatakse peendis dispersne katalüsaator rasvast ja lastakse uuesti tootmisprotsessi.

Hüdrogeniseerimisega ei õnnestu muuta tahketeks rasvadeks mitte ainult taimeõlised, vaid ka loomse päritoluga vedelaid ja poolvedelaid rasvu, nagu kala-, vaala- ja hülgerasva. Hüdrogeniseerimisel kaotavad kõik need rasvad neile omase halva lõhna ja maitse.

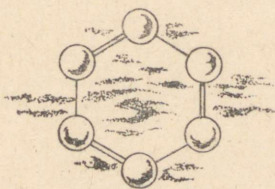
Sel viisil saadakse rasvad, mis on margariini valmistamise aluseks.

LÕPPSÕNA

Selles raamatus jutustasime katalüüsist ja tema kasutamisest.

Katalüüsi tähtsus inimese praktilises elus on väga suur. Peaaegu üldse ei leidu keemiatööstuse ja toiduainetetööstuse harusid, kus ei kasutataks katalüüsi. Kuid katalüüsi teoorias on veel paljugi ebaselget, paljud küsimused on veel lahendamata. Seetõttu ei saa me keemilisi reaktsioone alati juhtida. Meil «... on vaja paremini vallata keemiliste protsesside juhtimist ja selleks sügavamini tunda nende kulgemise üldisi seadusi», rõhutas NSV Liidu Teaduste Akadeemia president A. N. Nesmejanov.

Eriti aktiivsete katalüsaatorite saamise teooriat ei ole seni loodud ja see hakkab alles kujunema. Tähistatakse alles teid meile vajalike omadustega katalüsaatorite valmistamisele lähene-miseks. Füüsikutel ja keemikutel on ees veel palju tööd, sest katalüüsi teooria areneb kahe teaduse — keemia ja füüsika — piirimail.



SISUKORD

Sissejuhatus	3
1. Katalüüsi avastamine	4
2. Mis on keemilise reaktsiooni kiirus?	5
3. Kontsentratsioon ja reaktsiooni kiirus	7
4. Temperatuuri mõju	8
5. Aktivatsioonienergia	9
6. Katalüüsi liigid	12
7. Biokatalüsaatorid	15
8. Katalüsaatori ehitus	20
9. Katalüsaatorite vananemine ja mürgitumine	24
10. Keemiliste reaktsioonide kiirendajate kasutamine	27
Lõppsõna	35

Калинин Игорь Александрович

КАТАЛИЗ

На эстонском языке

Эстонское Государственное Издательство

Таллин, Пярнуское шоссе, 10

*

Toimetaja R. Toming

Tehniline toimetaja M. Aardma

Korrektorid L. Golberg ja E. Kask

Ladumisele antud 22. X 1956. Trükkimisele antud 11. I 1957. Paber 54×84, ¹/₁₆. Trükipoognaid 2,25. Formaadile 60×92 kohaldatud trükipoognaid 1,85. Arvutuspoognaid 1,99. Trükiarv 5000. Tell. nr. 1864.

Trükikoda «Punane Täht», Tallinn, Pikk tn. 54/58.

Hind 75 kop.

2-4

75 kop.

A-16558

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00497837 7