

EESTI PÕLLUMAJANDUSE AKADEEMIA

K.HALDMA, H.JALVISTE,
E.NEUFELD, A.NILSON, V.TALI

ÜLDISE JA ANORGAANILISE
KEEMIA PRAKTIKUM

TARTU 1966

27998

EESTI PÕLLUMAJANDUSE AKADEEMIA

K.HALDMA, H.JALVISTE,
E.NEUFELD, A.NILSON, V.TALI

ÜLDISE JA ANORGAANILISE
KEEMIA PRAKTIKUM

TARTU 1966

Эстонская сельскохозяйственная академия
г. Тарту, ул. Рийа, 12

К. Халдма, Х. Яльвисте, Э. Неуфельд, А. Нилсон,
В. Тали

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На эстонском языке

F₂

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

72481

E E S S Õ N A

Käesolev praktikumi juhend on mõeldud kasutamiseks Eesti Põllumajanduse Akadeemia üliõpilastele, kelle õppeplaan näeb ette üldise keemia või anorgaanilise keemia laboratoorsete tööde teostamise. Olenevalt erinevustest programmis ja praktilisteks töödeks ettenähtud tundide arvust teeb praktikumi juhendav õppejõud valiku juhendis toodud töödest.

Praktikumi juhendi on koostanud EPA keemiakateedri õppejõud (K. Haldma - tööd 14, 22, 23, 24, 25, 26; H. Jalviste - 1, 7, 8, 9, 10, 11, 12; E. Neufeld - 5, 6, 13, 21; A. Nilson - sissejuhatus ning tööd 2, 3, 19, 20; V. Tali - 4, 15, 16, 17, 18, 27).

S I S S E J U H A T U S

Käesoleval ajal omandab keemia üha suuremat tähtsust kõigis rahvamajandusharudes. Sellest tingituna pööratakse rohkem tähelepanu keemia õpetamisele kõrgemates õppeasutustes. Tuleviku ühiskond nõuab spetsialistidelt laialdasi teadmisi mitmesugustes teadusharudes, nende hulgas ka keemias. Üheks osaks tulevaste põllumajanduse spetsialistide keemiaalase ettevalmistamisel on üldise ja anorgaanilise keemia praktikum, mis, olles vahendiks teooria seostamisel praktikaga, süvendab üliõpilaste teoreetilisi teadmisi, kinnistab mälus faktilist materjali, tutvustab tähtsamate elementide ja nende keemiliste ühendite omadusi ning mitmesuguste faktorite mõju keemiliste reaktsioonide kulgemisel.

Kuid laboratoorsed tööd toovad üliõpilastele kasu ainult sel juhul, kui neid tehakse teadlikult, mitte aga mehhaaniliselt. Seepärast on käesolevas eeskirjade kogumikus kõik tööd varustatud teoreetilise sissejuhatusega. Teoreetilisele sissejuhatusele järgnevad küsimused ja ülesanded, mille põhjal tööde teostaja võib kontrollida oma ettevalmistatust praktiliseks tööks.

Iga laboratoorse töö eel peab üliõpilane kodus ära õppima vastava teoreetilise sissejuhatuse, oskama lahendada ülesandeid ja vastata küsimustele ning tutvuma eelseisva praktilise töö olemuse ja teostamise tehnikaga.

Koduse töö tulemused (ülesannete ja küsimuste vastused) tuleb kanda praktikumi vihikusse vastava töö numbril all ja esitada kontrollimiseks juhendavale õppejõule praktikumi algul.

Pärast kõigi programmis ettenähtud praktiliste tööde

sooritamist tuleb teha arvestus. Arvestusel peab üliõpilane oskama:

- 1) teostatud katsete tehnikat;
- 2) teoreetiliselt põhjendada katsetulemusi;
- 3) koostada reaktsiooni molekulaar- ja ioonvõrrandeid;
- 4) lahendada ülesandeid.

JUHISEID LABORATOORSEKS TÖÖKS

Praktiliste tööde teostamisel peetagu silmas järgmisi nõudeid:

1. Kõik katsed tuleb teha täpselt eeskirja järgi. Arusaamatuste ja esilekerkivate küsimuste lahendamiseks pöörduda kohe juhendava õppejõu poole.
2. Õppejõu loata on keelatud teostada katseid, mis pole eeskirjas ette nähtud.
3. Töö ajal jälgida hoolikalt kõiki keemilise reaktsiooni tulemusena toimuvaid muutusi ning kirjutada praktikumi vihikusse katse protokoll, mis sisaldaks:
 - a) katse lühikese kirjelduse ja katseseadeldise skeemi;
 - b) katse tingimused;
 - c) tähelepanekud (lahuse värvuse muutus, sademe teke, gaaside eraldumine, soojusefekt jne.);
 - d) katsel teostatud reaktsioonide võrrandid;
 - e) arvutused ja järeldused.
- Praktikumi lõpul esitada töö protokoll õppejõule kontrollimiseks.
4. Hoida oma töökoht puhas ja korras.
5. Pärast töö lõppu korrastada katsevahendid, kontrollida, kas gaasikraanid on suletud.
6. Kui juhendis pole määratud kindlat aine hulka, võtta katse teostamiseks võimalikult väike kogus reaktiivi.
7. Pärast reaktiivipudeli või -purgi kasutamist suletagu see kohe korgiga ja asetatagu oma kohale.
8. Võetud reaktiivi liiga ei tohi tagasi valada reaktiivipudelisse või -purki, vaid see tuleb anda kasutamiseks järgmisele üliõpilasele.

9. Kontsentreeritud happeid ja aluseid mitte valada valamusse, vaid selleks määratud nõusse.

OHUTUSTEHNIKA

Esimesel praktikumil instrueeritakse üliõpilasi laboratoorsete tööde ohutustehnikas ja võetakse igaühelt allkiri selle kohta, et ta on tutvunud ohutustehnika eeskirjadega ning kohustub neid täpselt täitma.

Tähtsamad ettevaatusabinõud on järgmised:

1. Töötada tuleb tähelepanelikult ja täpselt, pidada kinni tööjuhistest.
2. Kontrollida katsevahendite puhtust.
3. Katsed mürgiste ja halvasti lõhnavate ainetega teha ainult tõmbekapis.
4. Mingi ebaselguse puhul tuleb töö katkestada ja pöörduda seletuse saamiseks juhendaja poole.
5. Kõik keemilised reaktsioonid tuleb teostada nendes kogustes ja kontsentratsioonides, nendes anumates ja seadistes ning neis tingimustes, nagu see on eeskirjas ette nähtud.
6. Võtnud katseks ainet, pöörake tähelepanu anuma etiketile, lugege see hoolikalt läbi ja vähimagi kahtluse puhul küsige juhendajalt.
7. Kontsentreeritud hapete lahjendamisel, eriti väävelhappe puhul, valada hapet vette, mitte vastupidi.
8. Vedeliku kuumutamisel katseklaasis mitte hoida ava enese ega naabri suunas.
9. Kuumutamisel hoida katseklaasi vastava klambri või kokkumurtud pabeririba abil.
10. Gaaside eraldumisel hoiduge kuumutamisel katsevahendi kohale kummardumast. Nuusutada tuleb eemalt, juhtides käega lehvitamisel õhku anumast enese suunas.
11. Hoiduda igasuguste reaktiivide maitsmisest.
12. Mitte süüdata gaase enne nende puhtust proovimata.
13. Kergesti süttivate ainetega töötada eemal lahtisest tules ja küttekahadest.
14. Mitte visata valamusse naatriumi, fosforit ega teisi ai-

neid, mis võivad süttida.

15. Vedeliku kuumutamisel keeduklaasis või portselankausis mitte kummarduda vedeliku kohale, sest tekkivad aaurud võivad sattuda silma või nahale.
16. Kui nahale satub kontsentreeritud hape, tuleb seda kohta pesta suure hulga veega ja seejärel neutraliseerida 5%lise soodalahusega või lahjendatud ammoniaagilahusega. Leelise sattumisel nahale tuleb nahka hoolikalt pesta veega ja neutraliseerida lahjendatud äädikhappelahusega.
17. Käte põletamisel kuuma esemega niisutage põletatud kohta kontsentreeritud kaaliumpermanganaadilahusega.
18. Põlevate vedelike või teiste ainete süttimise korral kustutage kiiresti põletit, lülitage välja elektrikuumendus-seadmed.

Asetage kaugemale anumad tuleohtlike ainetega ja võtke tarvitusele tulekustutusabinõud:

- a) põlevad vedelikud katke kuiva liivaga või asbestist tekiga;
- b) süttinud fosforit kustutage märja liiva või veega;
- c) leelismetallide süttimise korral kustutage leek kuiva liivaga, mitte veega;
- d) kõikidel juhtudel (välja arvatud leelismetallide süttimisel) kasutage vajaduse korral tulekustutajat nr.3 ja teatage juhtunust kohe tuletõrjele.

19. Kui süttivad rõivad:

- a) ärge jookske;
 - b) kustutage tuli teki, vildi, palitu jne. ümbermähkimisega. Tulekustutajaid sel juhul kasutada ei või.
20. Süttimisel tõmbekapis või tulekahju tekkimisel laboratooriumis tuleb viivitamata välja lülitada ventilatsiooni-seadmed ja asuda tule kustutamisele.

A N O R G A A N I L I S T E
Ü H E N D I T E P Ö H I K L A S S I D

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

Anorgaaniliste ühendite klassifikatsioon on samuti nagu keemiliste elementide klassifikatsioon D. I. Mendelejevi perioodsuse seaduse loogiliseks jätkuks.

Enamikku anorgaanilisi ühendeid saab paigutada ühte järgmistest ühendite klassidest: oksiidid, happed, alused, soolad.

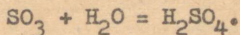
Oksiidid

Oksiidideks nimetatakse elementide ühendeid hapnikuga. Oksiidid jaotatakse aluselisteks, happelisteks, amfoteerseteks ja indiferentseteks. Erilise hapnikuühendite rühma moodustavad peroksiidid.

Aluselisteks oksiidideks nimetatakse oksiide, mis moodustavad soola hapetega reageerimisel. Enamik metallide hapnikuühendeid on aluselised oksiidid. (Metallide oksiide käsitletakse üksikasjalisemalt töös 26). Aluselistest oksiididest ja veest tuletatakse ained, mida nimetatakse alusteks. Enamik aluselisi oksiide aga ei reageeri veega otseselt. Ainult kõige aktiivsemate metallide (K, Na, Ca jt.) oksiidid reageerivad veega, moodustades enamasti hästi vees lahustuvaid aluseid.

Happelisteks oksiidideks nimetatakse oksiide, mis annavad soola alustega reageerimisel. Enamik mittemetallide hapnikuühendeid on happelised oksiidid. Happelistest oksiididest ja veest tuletuvad happed. Paljud happelised oksiidid

reageerivad veega otseselt, moodustades happe, näiteks:



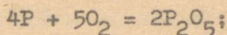
Amfoteerseteks oksiidideks nimetatakse oksiide, mis moodustavad soola nii hapetega kui ka alustega reageerimisel.

Indiferentseteks oksiidideks nimetatakse väikest arvu oksiide, mis ei reageeri ei veega, hapetega ega leelistega. Sooli nad ei moodusta. Sellised on näiteks lämmastikoksiid NO, süsinikoksiid CO.

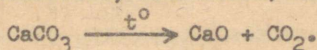
Oksiide nimetatakse vastavalt elemendi valentsile, väljendades stöhhiomeetrilised suhted kreeka keelsete arvsõnadega või märkides elemendi valentsi rooma numbritega sulgudesse elemendi nimetuse ja sõna "oksiid" vahele. Näiteks: N_2O dilämmastikoksiid ehk lämmastik(I)oksiid; NO_2 ja N_2O_4 lämmastikdioksiid ja dilämmastiktetroksiid, mõlemad on lämmastik(IV)oksiidid; SO_3 vääveltrioksiid ehk väävel(VI)oksiid.

Oksiide saadakse peamiselt kahel järgmisel viisil:

1) elemendi otsesel ühinemisel hapnikuga, näiteks



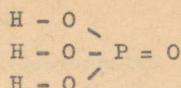
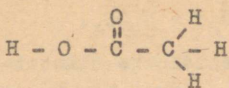
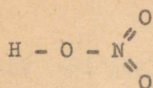
2) hüdroksiidide või teiste kergesti lagunevate hapnikühendite (karbonaatide, nitraatide) kuumutamisel, näiteks



Happed

Hapete täpne määratlus tuleneb elektrolüütilise disotsiatsiooni teooriast: happed on elektrolüüdid, mis disotsieerumisel vesilahuses annavad positiivsetest ioonidest ainult vesinikioone H^+ . Hapelahuses leiduva vesinikiooni toimel värvub sinine lakmus punaseks. Enamiku hapetest moodustavad hapnikhapped ehk oksohapped (näiteks H_2SO_4), väiksema osa moodustavad hapnikku mittesisaldavad happed (näiteks HCl). Happe molekulis esinevate metalliga asendatavate vesiniku aatomite arv määrab happe nn. aluselise. Näiteks HNO_3 - lämmastikhape - on ühealuseline; $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ - äädikhape - on samuti ühealuseline, sest ainult üks äädikhappe neljast vesiniku aatomist on asendatav metalliga; H_3PO_4 - fosforhape - on kolmealuseline. Järgnevalt on esitatud mainitud kolme

happe struktuurvalemid.



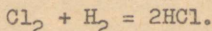
Mitmealuselised happed võivad reageerida kas kõikide oma asendatavate vesiniku aatomitega või ainult osaga nendest. Vastavalt reageerimisviisile saadakse erineva koostisega happejäägid. Happejäägi valentsi määrab vesiniku aatomite arv, mis on happe molekulist eemaldatud. Näiteks võib fosforhape H_3PO_4 anda kolm happejääki: ühevalentse $\text{H}_2\text{PO}_4^{\prime}$, kahevalentse $\text{HPO}_4^{\prime\prime}$ ja kolmevalentse $\text{PO}_4^{\prime\prime\prime}$.

Uus anorgaanilise keemia nomenklatuur näeb ette HCl , H_2S ja HCN triviaalnimetuste - kloorvesinik, väävelvesinik ja tsüaanvesinik ehk sinihape - kõrval ka nimetusi vesinikkloriid, vesiniksulfiid ja vesiniktsüaniid ning H_2SO_4 harjunud nimetuse - väävelhape - kõrval ka nimetuse divesiniksulfaat. Madalamaid oksüdatsiooniastmeid tähistatakse oksohapete juures lõppudega -is ja -us ja eesliitega hüpo-, kõrgemat oksüdatsiooniastet eesliitega per-.

Näiteks: $\overset{1+}{\text{HClO}}$ hüpokloorishape, $\overset{5+}{\text{HClO}_3}$ kloorhape, $\overset{7+}{\text{HClO}_4}$ perkloorhape, $\overset{6+}{\text{H}_2\text{MnO}_4}$ mangaanhape, $\overset{7+}{\text{HMnO}_4}$ permangaanhape.

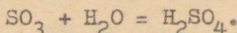
Happeid võib saada:

1. Mõnede mittemetallide ühinemisel vesinikuga ja saadud reaktsiooniproducti lahustamisel vees. Sel viisil saadakse mittehapnikhappeid. Näiteks:

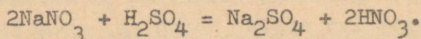


HCl lahustamisel vees saadakse kloorvesinikhape (soolhape).

2. Hapelite oksiidide ühinemisel veega, näiteks:



3. Happe ja soola vahetusreaktsioonil (tavaliselt toimitakse toodetava happe soolale väävelhappega), näiteks:



Reaktsioon kulgeb, kui üks reaktsiooni produktidest on raskesti lahustuv või soojendamisel kergesti lenduv.

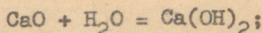
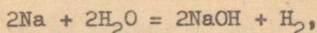
Alused on ained, mis dissotsieerumisel vesilahuses annavad negatiivsetest ioonidest ainult hüdroksiidioone OH⁻. Hüdroksiidiooni toimel värvub punane lakmus siniseks. Enamik aluseid ei lahustu vees. Vees lahustuvaid aluseid nimetatakse leelisteks, näiteks NaOH, KOH.

Hüdroksiidrühm on negatiivselt ühevalentne. Kolmevalentse raua hüdroksiid peab seega koosnema ühest raua aatomist ja kolmest hüdroksiidrühmast. Valem on Fe(OH)₃. Alusejäägi valentsi määrab hüdroksiidrühmade arv, mis on aluse molekulist eemaldatud. Näiteks võib kaltsiumhüdroksiid anda kaks alusejääki - ühevalentse CaOH⁺ ja kahevalentse Ca⁺⁺.

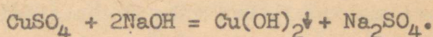
Esineb hüdroksiide, millel on nii nõrkade aluste kui ka nõrkade hapete omadused, nad võivad reageerida nii hape- tega kui ka alustega, moodustades mõlemal juhul soola. Selliseid hüdroksiide nimetatakse amfoteerseteks, näiteks Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃.

Aluseid võib saada:

1) aktiivsete metallide või nende oksiidide reageerimisel veega, näiteks:



2) leelise ja soola vahetusreaktsioonil, näiteks:



Seda tüüpi reaktsioon kulgeb ainult juhtudel, kui üks reaktsiooniproductidest on vähe lahustuv (märgitakse noolega) või vähe dissotsieeruv.

Soolad

Soolad on elektrolüüdid, mis sisaldavad nii happejäägi ioone kui ka alusejäägi ioone. Vastavalt soola molekulil koostisele jagatakse kõik soolad kolme rühma:

1) lihtsoolad, näiteks NaCl - naatriumkloriid, Cu(NO₃)₂ - vasekloriid, K₃PO₄ - kaaliumfosfaat;

2) vesiniksoolad, milles happe vesinikuaatomid ei ole täielikult asendatud metalli aatomitega, näiteks NaHSO₄ - naatriumvesiniksulfaat, Ca(HCO₃)₂ - kaltsiumvesinikkarbonaat,

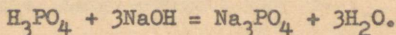
KH_2PO_4 - kaaliumdivesinikfosfaat,

3) hüdrosiidsoolad, milles aluse hüdrosiidrühmad ei ole täielikult asendatud happejäägi rühmadega, näiteks CuOHCl - vaskhüdrosiidkloriid, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ - vaskhüdrosiidkarbonaat.

Soolade valemid koostatakse vastavalt neid moodustavate aatomirühmade valentsile. Näiteks peab kaltsiumfosfaadi molekul koosnema kahevalentsest kaltsiumist ja kolmevalentsest happejäägist PO_4''' . Järelikult valem on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Aluminiiumi hüdrosiidkloriidi on kaks, sest aluminiiumhüdrosiid võib anda kaks alusejääki: ühevalentse $\text{Al}(\text{OH})_2^\circ$ ja kahevalentse AlOH'' . Vastavad hüdrosiidkloriidid oleksid $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ja AlOHCl_2 . Magneesiumvesinikkarbonaadi koostises on kahevalentne magneesium ja ühevalentne happejääk HCO_3' . Magneesium võib seega siduda kaks happejääki ja valem on $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Soolasid võib saada väga mitmesuguste reaktsioonide tulemusena. Kõigepealt vaatleme nelja reaktsiooni soolade saamiseks, mis kuuluvad vahetusreaktsioonide tüüpi.

1. Happe reageerimine alusega (neutralisatsioonireaktsioon), näiteks:

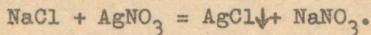


See on soolade saamise viisidest põhiline. Sageli defineeritakse soolad kui happe ja aluse reageerimise produkte. Vahetusreaktsiooni põhjustab vähe dissotsieeruvate vee molekulide moodustumine happe ja soola vesinik- ja hüdrosiidiooni-dest.

2. Happe reageerimine soolaga, tekib teine hape ja teine sool (vt. hape saamise 3. reaktsioon).

3. Leelise reageerimine lahustuva soolaga, saadakse teine alus ja teine sool (vt. aluste saamise 2. reaktsioon).

4. Kahe lahustuva soola reageerimine, kusjuures saadakse kaks uut soola, näiteks

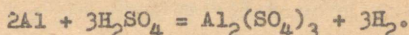


Kõik eeltoodud 4 soolade saamise viisi, olles vahetusreaktsioonid, kulgevad ainult siis, kui üks reaktsiooni produktidest on raskesti lahustuv või vähe dissotsieeruv.

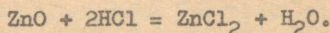
Peale eeltoodute on tähtsateks soolade saamise reaktsiooni-

deks veel:

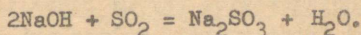
5. Paljude metallide reageerimine hapetega, näiteks



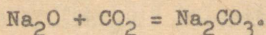
6. Aluselistel või amfoteersete oksiidide reageerimine hapetega, näiteks



7. Happelistel oksiidide reageerimine alustega, näiteks



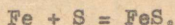
8. Aluselise oksidi reageerimine happelise oksiidiga, näiteks



9. Metallide reageerimine teise metalli soolaga, näiteks



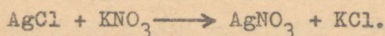
10. Metallide reageerimine mittemetalliga, näiteks



KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kirjutada valemid oksiididele, mis moodustuvad järgmiste ühendite kuumutamisel: H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
2. Kirjutada kõik alusejäägid, mida võib saada järgnevatest ühenditest; märkida nende valents: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, RbOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
3. Kirjutada järgmiste ühendite struktuurvalemid: KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, H_2SO_4 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
4. Kirjutada järgmiste vesiniksoolade happejäägid ja märkida nende valents: NaHCO_3 , CaHPO_4 , KH_2PO_4 , $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$, Na_2HAsO_3 .
5. Kirjutada valemid arseenishappe H_3AsO_3 kaaliumvesiniksoolale, äädikhappe $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ alumiiniumhüdrosiidsooladele ja süsihappe tsinkhüdrosiidsoolale.
6. Milliseid sooladest K_2CO_3 , BaCl_2 , NaCl , K_2SO_4 , võetud paarikaupa, võib kasutada KCl saamiseks? Kirjutada reaktsioonide võrrandid ja anda seletused.

7. Kas lahustis võivad kulgeda järgmised reaktsioonid:



Anda põhjendatud vastus, võttes arvesse soolade lahustuvust.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Indikaatorite värvus happelises keskkonnas.

Lahjendatud happelahusele kolmes eri katseklaasis lisada 1-2 tilka lakmuse-, metüüloranži- ja fenoolftaleiini-lahust. Vaadelda lahuste värvusi.

Katse 2. Oksiidi saamine elemendi vahetul oksüdeerimisel.

Metallist lusikakesse asetada herneterasuurune tükike väävlit ja kuumutada põleti leegil. Niipea kui väävel süttib, viia lusikas keeduklaasi, selle seinu mitte puudutades. Kui väävel on põlenud, võtta lusikas välja, valada keeduklaasi vähe destilleeritud vett ja loksutada. Uurida lahust lakmusega. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Millise iseloomuga on moodustunud oksiid?

Katse 3. Oksiidi saamine soola lagundamisel.

Kui va katseklaasi puistata veidi vaskhüdrosiidkarbonaati $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Katseklaasi kuumutada kalduasendis kuni soola täieliku lagunemiseni.

Millise värvusega aine jääb katseklaasi? Mis eraldub katseklaasi seinu jahedamal osal? Kirjutada reaktsioonide võrrandid. Moodustunud vask(II)oksiid säilitada katseks nr. 14.

Katse 4. Happe saamine happelise oksiidi ühinemisel veega.

Võtta klaaspulgaga pisut fosforpentoksiidi ja segada vähese hulga veega. Uurida saadud lahuse reaktsiooni sinise lakmuspaberiga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 5. Happe saamine happe ja soola vahetusreaktsioonil.

Katseklaasi puistata veidi kuiva naatriumatsetaati ja valada peale lahjendatud väävelhapet. Tõestada moodustuvat äädikhapet lõhna järgi. Katseklaasi avasse paigutada (seina külge puutumata) veega niisutatud sinine lakmuspaber. Kirju-

tada reaktsiooni võrrand.

Katse 6. Indikaatorite värvus leeliseses keskkonnas.

Valada kolme eri katseklaasi lahjendatud NaOH-lahust ja lisada katseklaasidesse 1-2 tilka lakmuse-, metüüloranži- ja fenoolftaleiinilahust. Vaadelda lahuste värvusi.

Katse 7. Aluse saamine aktiivsete metallide reageerimisel veega. Portselankauss täita destilleeritud veega poole mahuni ja tilgutada sinna vähe fenoolftaleiinilahust. Võtta pipetiga väike tüki metallilist naatriumi (naatrium ja kaalium säilitatakse petrooleumi all), kuivatada filterpaberiga ja heita vette (ettevaatust!). Mis toimub?

Korrata katset, kasutades naatriumi asemel kaaliumi. Kumb metall reageerib energilisemalt? Põhjendada reageerimise erinevat intensiivsust, silmas pidades mõlema metalli asendit perioodsuse süsteemis. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 8. Aluse saamine aktiivse metalli oksidi reageerimisel veega. Loksutada katseklaasis väike hulk magneesiumoksiidi või kaltsiumoksiidi veega.

Moodustunud hüdroksiidilahus eraldada filtreerimisel teise katseklaasi. Uurida filtraati lakmuse või fenoolftaleiiniga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 9. Aluste saamine leelise ja soola vahetusreaktsioonil. Valada ühte katseklaasi 0,2 n raud(III)kloriidi lahust ja teise katseklaasi vismutnitraadilahust. Kummasegi katseklaasi valada juurde 0,2 n leeliselahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 10. Soola saamine happe reageerimisel alusega.

Portselankaasis olevale 5 ml-le 2 n HCl-lahusele lisada 2 n NaOH-lahust, kuni saadav lahus on neutraalne. Lahus aurustada ettevaatlikult kuivaks. Millise aine kristallid moodustuvad? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 11. Soola saamine happe reageerimisel soolaga.

Katseklaasis olevale vähesele hulgale 0,2 n BaCl₂-lahusele lisada lahjendatud väävelhapet. Täheldada valge sademe teket. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 12. Soola saamine kahe lahustuva soola reageerimisel. Kolme katseklaasi valada paarikaupa 0,2 n lahuseid: esimesse baariumnitraadilahust ja naatriumsulfaadilahust,

teise pliinitraadilahust ja kaaliumkromaadilahust, kolmandasse pliinitraadilahust ja kaaliumjodiidilahust. Millise värvusega sademed moodustuvad? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 13. Soola saamine metalli reageerimisel happega.

Katseklaasi valada 3-4 ml väävelhapet (1:5) ja heita sinna tükike tsinki. Katse lõpupoole soojendada segu ettevaatlikult keevas vesivannis. Aeg-ajalt jälgida, kas eraldub veel gaasi. Kui gaasi eraldumine lakkab, lõpetada soojendamine ja jätta katseklaas seisma. Küllaldase kontsentratsiooni puhul eralduvad põhja tsinksulfaadi kristallid. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 14. Soola saamine aluselise oksiidi reageerimisel happega. Katses nr. 3 saadud vask(II)oksiidile, mis kujutab endast musta pulbrit, lisada ettevaatlikult natuke väävelhapet (1:5) ja soojendada vesivannil kuni lahustumiseni. Millise värvusega on lahus? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 15. Lihtsoola ja vesiniksoola saamine.

Valada katseklaasi veidi Ca(OH)_2 -lahust ja juhtida sellesse kippi aparaadist süsinikdioksiidi. Täheleda valge sademe moodustumist. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Jätkata CO_2 juhtimist reaktsiooni segusse, kuni sade lahustub. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

T ö ö 2

S Ü S I H A P P E G A A S I
M O L E K U L K A A L U M Ä Ä R A M I N E

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

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

Aine hulka grammides, mis arvuliselt on võrdne tema molekulkaaluga, nimetatakse gramm-molekuliks ehk mooliks. Igasuguse aine ühes gramm-molekulis on $6,02 \cdot 10^{23}$ molekuli.

Kõik gaaside ruumaladega seotud arvutused tuginevad Avogadro seadusele, mis ütleb, et antud füüsikaliste tingimuste juures on kõikide gaaside võrdsetes ruumalades võrdne arv molekule. Sellest järeldub, et samadel tingimustel võetud kahe gaasi võrdse ruumala kaalud peavad omavahel suhtuma nagu nende gaaside molekulkaalud:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Ühe gaasi mingi ruumala kaalu suhet teise gaasi sama ruumala kaalusse $\frac{G_1}{G_2}$, kui nad on võetud samal temperatuuril ja rõhul, nimetatakse esimese gaasi tiheduseks teise suhtes ja tähistatakse tähega D. Öeldust järeldub, et

$$\frac{M_1}{M_2} = D,$$

millest leiame, et gaasi molekulkaal võrdub selle gaasi tihedusega mingi teise gaasi suhtes, korrutatult viimase gaasi molekulkaaluga:

$$M_1 = M_2 D$$

Vesiniku molekulkaal võrdub ligikaudu kahega, mille tõttu tihedust vesiniku suhtes määrates saame:

$$D_{H_2} = \frac{M}{2}$$

ehk

$$M = 2D_{H_2}$$

Kui võrrelda uuritava gaasi kaalu vesiniku asemel õhuga, siis molekulkaalu määramise valem omandab kuju:

$$M = 29D_{\text{õhk}}$$

kus 29 - keskmine õhu molekulkaal.

Igasuguse gaasi gramm-molekul võtab normaaltingimustel (0°C ja 760 mm Hg-sammast) enda alla 22,4-liitrise ruumala. Seda ruumala nimetatakse gaasi gramm-molekulaarseks ruumalaks.

Teades gaasi ühe liitri kaalu (g) võib määrata molekulkaalu valemi järgi:

$$M = 22,4 \text{ g.}$$

Kui gaasi hulk on võetud normaaltingimustest erinevatel tingimustel, siis kasutatakse arvutamiseks valemit:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

kus

m - gaasi võetud ruumala (V) kaal,

P - gaasi rõhk,

V - gaasi ruumala,

M - gaasi molekulkaal

T - gaasi temperatuur absoluutse skaala järgi,

R - universaalne gaasi konstant.

Sõltuvalt ühikutest, milles on väljendatud rõhk ja ruumala, on universaalsel gaasikonstandil järgmised arvulised väärtused:

$$R = 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{at}}{\text{kraad}} ,$$

$$R = 62400 \frac{\text{ml} \cdot \text{mmHg}}{\text{kraad}} .$$

Katsel saadud gaasi mingi ruumala üleviimiseks normaaltingimustele kasutame valemit:

$$V_0 = \frac{VP \cdot T_0}{P_0 \cdot T} ,$$

kus

V_0 - gaasi ruumala normaaltingimustel,

V - gaasi ruumala katsetingimustel,

P - gaasi rõhk katsetingimustel,

T_0 - absoluutne null,

P_0 - normaalrõhk,

T - gaasi temperatuur absoluutse skaala järgi

$$(T = T_0 + t = 273 + t).$$

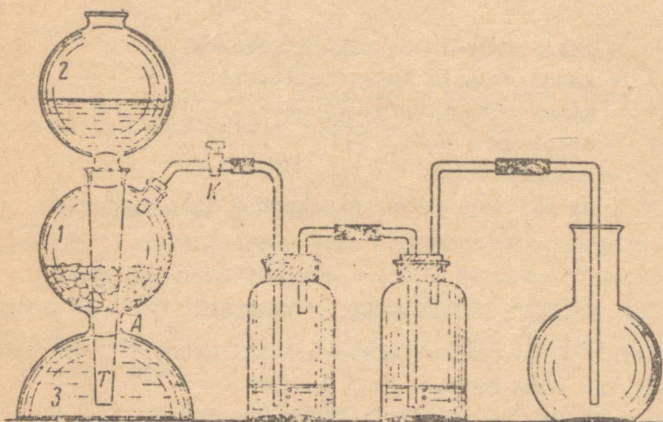
KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Millist rõhku avaldab gramm-molekul gaasi 0°C temperatuuril, kui tema ruumala on 1 liiter?
2. Leida järgmiste gaaside tihedus õhu suhtes: N_2 , SO_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 .
3. Leida tundmatu gaasi molekulkaal, teades, et 1 liiter seda gaasi normaaltingimustel kaalub 1,25 g.
4. Leida gaasi molekulkaal, kui 24 g seda gaasi võtab 27°C ja 3 at rõhu juures enda alla 4,1 l.
5. Milline hulk CaCO_3 reageeris soolhappega, kui seejuures eraldus 76 l süsihappegaasi, mõõdetuna 17°C ja 870 mm Hg-samba rõhu juures?
6. Kas kloorvesinik on raskem või kergem õhust ja mitu korda?

LABORATOORNE TÖÖ

Katseks vajalik süsihappegaas saadakse Kippi aparaadis, toimides marmorisse 10%-lise soolhappega.

Süsihappegaas vabastatakse HCl lisanditest, lastes teda läbi NaHCO_3 -lahuse ja kuivatades seejärel kontsentreeritud väävelhappega (vt. joonis 1).



Joonis 1.

Puhas kuiv kolb (300-700 ml) suletakse tihedalt kummikorgiga ja märgitakse kummirõngaga ära, kui sügavale kork tungib.

Kaalutakse kolb korgiga tehnilistel kaaludel täpsusega 0,01 g. Märgitakse üles õhuga täidetud kolvi kaal (B_1). Täidetakse kolb süsihappegaasiga (Kippi aparaadist tulev gaasi ärajuhtetoru lasta kolvi põhjani). Pärast 4-5-minutilist CO_2 juhtimist kolbi suletakse kolb korgiga nii, et kork ulatuks kolvi kaela samale sügavusele nagu esimesel kaalumisel. Kaalutakse. Märgitakse üles süsihappegaasiga täidetud kolvi kaal (B_2).

Et veenduda kolvi täitumises CO_2 -ga, tuleb kolvi täitmist CO_2 -ga ja kaalumist korrata seni, kuni kahe üksteisele

järgneva kaalumise resultaadi erinevus ei ületa +0,01 g.

Täidetakse kolb veega märgini ja mõõtsilindri abil määratakse kolvi ruumala (V).

Määratakse baromeetri ja termomeetri abil rõhk (P) ja temperatuur (t), milles katse toimus.

Katse resultaatide läbitöötamisel tuleb leitud CO₂ ruumala (V) viia üle normaaltingimustele (V₀). Teades, et 1 l õhku kaalub normaaltingimustel 1,29 g, arvutada välja õhu kaal kolvi ruumalas (a).

Tühja kolvi kaal on B₁ - a.

Süsihappegaasi kaal kolvi ruumalas on B₂ - (B₁ - a).

Andmete üleskirjutamise vorm

Õhuga täidetud kolvi kaal B₁

Süsihappegaasiga täidetud kolvi kaal B₂

Kolvi maht antud tingimustel V

Baromeetri seis P

Katse temperatuur t

Kolvi maht normaaltingimustel V₀

Õhu kaal kolvi ruumalas a

Tühja kolvi kaal B₁ - a

Süsihappegaasi kaal kolvi ruumalas B₂ - (B₁ - a)

Lähtudes sellest, et igasuguse gaasi gramm-molekul võtab normaaltingimustel enda alla 22,4 l, arvutada katseandmete põhjal välja 22,4 l CO₂ kaal, s. o. tema gramm-molekul.

Võrrelda süsihappegaasi katseliselt saadud molekukaalu

teoreetiliselt arvutatuga.

Arvutada vea protsent valemi järgi:

$$K = \frac{(M_{\text{kats.}} - M_{\text{teor.}}) \cdot 100}{M_{\text{teor.}}},$$

kus

K - katse viga protsentides,

$M_{\text{kats.}}$ - katseliselt leitud molekulaalu väärtus,

$M_{\text{teor.}}$ - teoreetiline molekulaal.

GRAMMEKVIVALENDI MÄÄRAMINE

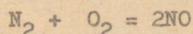
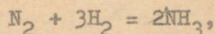
TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Elemendid ühinevad alati üksteisega kaaluhulkades, mis on võrdelised nende ekvivalentidega (ekvivalentide seadus).

Elemendi ekvivalendiks nimetatakse tema kaaluhulka, mis ühineb ühe (täpsemalt 1,008) kaaluosa vesinikuga või kaheksa kaaluosa hapnikuga või asendab neid ühendeis.

Grammekvivalent on antud aine kaaluhulk grammides, mis arvuliselt on võrdne tema ekvivalendiga.

Muutuva valentsiga elemendil on mitu ekvivalenti. Näit. reaktsioonides



on lämmastiku ekvivalent vastavalt 4,67 ja 7.

Elemendi ekvivalendi, aatomkaalu ja valentsi vahel on järgmine olenevus:

$$\text{elemendi ekvivalent} = \frac{\text{aatomkaal}}{\text{valents}}$$

Selle valemi järgi on võimalik leida aatomkaal, kui on teada ekvivalent ja valents.

Ühendite (soolade, hapete ja aluste) ekvivalendi määramisel mitteredoksreaktsioonides lähtume valemist:

$$E = \frac{M}{v}$$

kus

E - ühendi ekvivalent,

M - ühendi molekulkaal,

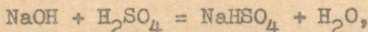
v - happe molekulis olevate antud reaktsioonist osavõtivate vesiniku aatomite arv või soola ja aluse korral nende molekulis olevate antud reaktsioonist

osavõtivate metallide aatomite või neid asendava rühma summaarne valents.

Näide 1. Väävelhappe ekvivalent reaktsioonis

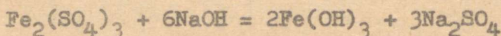


on $E = \frac{M}{2}$, aga reaktsioonis



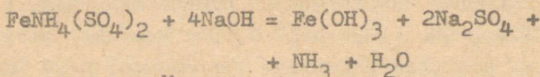
$$E = \frac{M}{1}.$$

Näide 2. Raudsulfaadi ekvivalent reaktsioonis



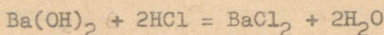
$$E = \frac{M}{2 \cdot 3}.$$

Näide 3. Raudammooniumsulfaadi ekvivalent reaktsioonis



$$E = \frac{M}{3 + 1}.$$

Näide 4. Baariumhüdrosiidi ekvivalent reaktsioonis



$$E = \frac{E_1}{2}.$$

Redoksreaktsioonide korral saame ühendi ekvivalendi, jagades tema molekulkaalu reaktsioonis molekuli poolt juurdevõetud või äraantud elektronide arvuga.

Üheks metalli grammekvivalendi määramise meetodiks osutub meetod, mis tugineb metalli võimele välja tõrjuda vesiniku mõnedest ühenditest.

Mõttes kindla kaaluhulga metalli poolt väljatõrjutud vesiniku ruumala, võib määrata metalli grammekvivalendi. Selleks on vaja eraldunud vesiniku ruumala viia üle normaaltingimustele järgmise valemi järgi:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - h)}{(273 + t) \cdot 760},$$

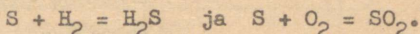
kus V - katsetingimustel eraldunud vesiniku hulk ml-tes,
 P - katserõhk mm Hg,
 t - katsetemperatuur $^{\circ}\text{C}$,
 h - küllastatud veeauru rõhk katsetemperatuuril.

Viimane võetakse vastavast tabelist.

Lähtudes sellest, et 1 grammekvivalent metalli tõrjub välja 1 g ehk 11 200 ml vesinikku (normaaltingimustel), võib koostada võrde uuritava metalli grammekvivalendi leidmiseks.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Leida väävli ekvivalent järgmistes reaktsioonides:



2. Kui suur on metalli ekvivalent, kui 1 liitri vesiniku väljatõrjumiseks (normaaltingimustel) tuleb võtta 1,0713 g seda metalli?
3. Määrata metalli ekvivalent, kui 0,1 g seda metalli tõrjub välja 62,36 ml vesinikku, mis on kogutud vee kohal 20°C ja 750 mm Hg rõhu korral.
4. Arvutada fosforhappe, magneesiumhüdrosiidi ja alumiiniumsulfaadi ekvivalendid.

LABORATOORNE TÖÖ

Metalli ekvivalendi määramine teostatakse joonisel 2 kujutatud seadmega. Katseseade koosneb kahest poole mahuni veega täidetud büretist (B_1 ja B_2), mis on alt ühendatud kummivooliku (T) abil. Ühele büretile kinnitub katseklaas (K). Enne katset on vaja veenduda seadme hermeetilisuses. Selleks tõsta büretti B_2 pärast aparaadi koostamist 15–20 cm võrra kõrgemale, kinnitada ta selles asendis ja jälgida 3–5 minuti jooksul vee tasapinda temas. Kui vee tasapind selle aja vältel ei muutu, on seade hästi koostatud ja võib töö juurde asuda.

Katseklaasi (K) valada 5–6 ml 20%-list soolhapet.

Võtta väike maisipaberi riba, keerata sellest väike torbik ja panna sinna metalli kaalutis. Pabertorbiku ülemist serva veidi niisutades asetada ta katseklaasi siseseinale nii, et pärast katseklaasi korgiga sulgemist oleks torbik 1–3 cm allpool korki ega puutuks happega kokku.

Katseklaasi sulgemise järel jälle kontrollida seadme

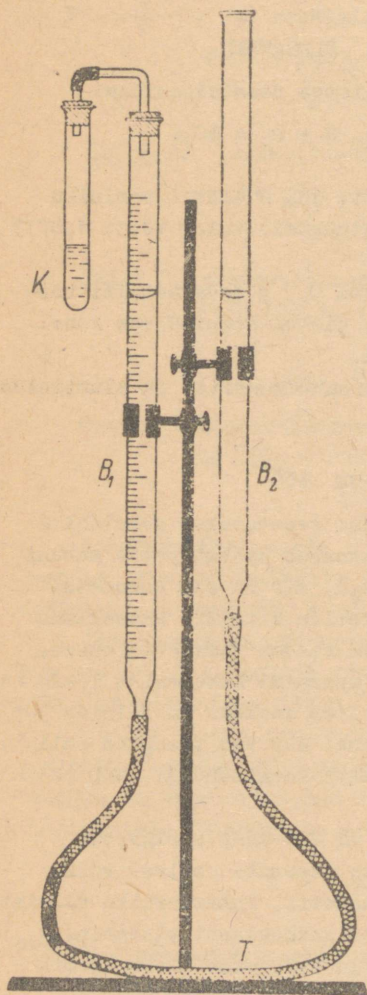
hermeetilisust. Seejärel kinnitada büretid nii, et vee tasapind neis oleks samal kõrgusel.

Märkida töövihikusse meniski seis büretis B_1 .

Kallutades katseklaasi K uhtuda torvik metalliga katseklaasi põhja.

Kogu metalli lahustumise järel lasta katseklaasil jahtuda (3-5 min.), viia vee tasapind mõlemas büretis samale tasemele ja märkida täpselt meniski asetus büretis B_1 . Kahe lugemi vahe (enne ja pärast metalli reageerimist happega) annabki eraldunud vesiniku mahuhulga.

Märkida üles termomeetri ja baromeetri seis katse ajal!



Joonis 2.

Andmete üleskirjutamise vorm

Metalli kaalutis g

Eraldunud vesiniku mahuhulk V

Katse temperatuur t

Baromeetri seis P

Küllastatud veeauru rõhk katse
temperatuuril h

Katseandmete põhjal välja arvutada metalli ekvivalent.

Küsida laborandilt, milline metall oli määramiseks antud ja arvutada välja katse viga protsentides.

L A H U S E D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Lahused on homogeensed süsteemid, mis koosnevad kahest või enamast komponendist, mille suhtelised hulgad võivad muutuda üsna laiades piirides.

Iga lahus koosneb lahustunud ainest ja lahustist, milles lahustatud aine on ühtlaselt jaotunud.

Lahused, olenedes lahustunud aine kontsentratsioonist, võivad olla küllastamata, küllastatud ja üleküllastatud.

Küllastatud lahused on niisugused, milles lahustumatu aine (sade) on antud temperatuuril lahusega tasakaalus. Aine lahustuvust mõõdetakse küllastatud lahuse kontsentratsiooniga antud temperatuuril.

Kontsentratsiooni väljendatakse lahustunud aine hulga lahusti või lahuse kindlas kaalu- või mahuhulgas.

Kui lahuse kontsentratsioon antud temperatuuril on väiksem küllastatud lahuse kontsentratsioonist, nimetatakse lahust küllastamatuks, kui aga suurem, siis üleküllastatuks.

Nagu näitas D. I. Mendelejev, moodustab lahustatud aine väga sageli lahusti molekulidega erilised, enam-vähem püsivad ühendid, mida nimetatakse solvaatideks. Kui lahustiks on vesi, kannavad need nimetust hüdraadid.

Sageli on vee molekulid seotud lahustunud aine osakestega nii tugevasti, et kristalliseerumisel jääb vesi kristallide koostisse. Niisugust vett nimetatakse kristallisatsiooniveeks ja kristallilisi moodustisi kristallhüdraatideks.

Ainete lahustumisega kaasneb kas soojuse eraldumine (positiivne soojusefekt) või soojuse neeldumine (negatiivne soojusefekt). Tahke aine lahustumisel toimub tema kristall-

võre lagunemine ja molekulide (või ioonide) jaotumine kogu lahustis, mis nõuab energiakulu. Seepärast peaks igasuguse lahustumisega kaasnema soojuse neeldumine. Mõningatel juhtudel täheldatakse aga vastupidist efekti. See näitab, et üheaegselt lahustumisega toimub mingi keemiline reaktsioon lahusti ja lahustuva aine vahel, mille puhul eraldub rohkem soojust, kui seda kulub kristallvõre lagundamiseks. Selleks reaktsiooniks on solvaatide (hüdraatide) teke.

Paljude tahkete ainete lahustuvus suureneb temperatuuri tõusuga. Lahustuvuse näitlikuks kujutamiseks koostatakse tavaliselt graafik, mis näitab lahustuvuse sõltuvust temperatuurist.

Gaaside lahustuvus on reeglina eksotermiline protsess. Selle tõttu gaaside lahustuvus temperatuuri langedes tõuseb, temperatuuri tõustes väheeb.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Difusiooni osa lahustumisprotsessis.

Väike $KMnO_4$ -kristallike kleebitakse vahaga puupirru keskkoha, täidetakse katseklaas ääreni veega ja asetatakse pirru küljes olev kristallike nii, et ta puutuks veega kokku.

Jälgida ja kirjeldada toimuvat nähtust.

Katse 2. Lahustumissoojus.

Kahte katseklaasi valada vett umbes $\frac{1}{3}$ katseklaasi mahust ja mõõta vee temperatuur. Esimesse katseklaasi puistata 2-3 g tahket NH_4NO_3 , segada ettevaatlikult termomeetriga ja märkida madalaim temperatuur. Teise katseklaasi asetada mõni tükk tahket KOH või NaOH, segada ja märkida kõrgeim temperatuur. Kirjeldada, millised soojusefektid esinevad antud katsetel, ja anda põhjendus.

Katse 3. Solvaadi moodustumise olenevus lahustist.

Kuumutada katseklaasis väikest joodikristallikest ja jälgida, milline on joodi molekulide värvus. *väike jood*

Võtta ühte katseklaasi 1-2 ml kloroformi või bensooli ja teise 1-2 ml etanooli ning lisada kumbagi katseklaasi väike kristallike joodi. Kirjeldada, missuguse värvusega on moodustunud lahused, ja selgitada katse tulemusi.

Katse 4. Kristallhüdraatide omadused.

Kuumutada kuivas katseklaasis $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -kristalle. Selleks kinnitada katseklaas statiivile, nii et katseklaasi põhi oleks avast veidi kõrgemal. Jälgida katse kulgu. Kui kristallide värvus muutub, lõpetada kuumutamine. Lasta katseklaas täielikult jahtuda ja lisada 2-3 tilka vett. Pöörata tähelepanu soojusefektile ja värvuse muutumisele. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja selgitada katset.

Katse 5. Üleküllastatud lahused.

1. 5 g tahkele NaCH_3COO -le katseklaasis lisada 3 ml vett ja soojendada soola lahustumiseni. Sulgeda seejärel katseklaasi ava vatiga ja asetada katseklaas jahedasse vette. Kui lahus on jahtunud, heita katseklaasi NaCH_3COO -kristallike. Jälgida kristallide teket.

2. Soojendada katseklaasis veidi kristalset $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kristallid sulavad 48°C juures ja moodustavad lahuse oma kristallisatsioonivees. Saadud lahus jahutada ettevaatlikult kraaniveega ja seejärel heita lahusesse $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -kristallike. Kogu vedelik muutub kristalseks massiks ja eraldub soojus.

Seejärel sulatada tekkinud kristallid uuesti, jahutada katseklaasi veega ning hõõruda katseklaasi seinu seestpoolt klaaspulgaga, jälgida kristallide teket.

Katse 6. Soolade lahustuvuse sõltuvus temperatuurist.

Katseklaasi puistata 5 g tahket KNO_3 ja lisada 5-6 ml vett. Veenduda, et võetud KNO_3 hulk antud vee hulgas ei lahustu. Nüüd soojendada katseklaasi kogu soola lahustumiseni. Seejärel jahutada katseklaasi; uuesti langevad välja kristallid. Katsest teha järeldused KNO_3 lahustumise kohta külmas ja soojas vees.

Katse 7. Soola lahustuvuse määramine.

Kaaluda tehnilistel kaaludel 3 g pulbristatud $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ja lahustada soojendamisel 15 ml vees, loksutades kolvi sisu. Nüüd jahutada lahus 25° -ni. Kuidas nimetame saadud lahust? Selge lahus dekanteerida sademelt ja kontrollida lahuse temperatuuri.

Kaalutud portselankaussi mõõta pipetiga 10 ml saadud lahust. Kaaluda kauss koos lahusega. Kuumutada kaussi ette-

vaatlikult asbestvõrgul, kuni vesi on aurustunud, lasta jahutada eksikaatoris ja kaaluda.

Korrata sama katset, kuid võtta 6 g $K_2Cr_2O_7$ ja lahustada 15 ml vees soojendamisel. Jahutada kuni $50^{\circ}C$ -ni

Katsete andmete alusel arvutada:

- a) aurustamiseks võetud lahuse kaal,
- b) lahuses sisaldunud soola kaal,
- c) lahuses sisaldunud vee kaal,
- d) võetud lahuse ruumala,
- e) kaaliumdikromaadi lahustuvus 25° ja 50° temperatuuril grammides 100 grammis vees, grammides 100 grammis lahuses ja grammides 1000 ml-s lahuses.

Tabeli andmetel joonistada $K_2Cr_2O_7$ lahustuvuskõver, teljestikus kontsentratsioon-temperatuur, määrata kõveral $K_2Cr_2O_7$ lahustuvus katsetemperatuuridel ja võrrelda neid katsetel saadud suurustega.

Katse 8. Vedeliku lahustuvus vees.

Valada katseklaasi 2 ml glütseriini ja lisada ettevaatlikult mööda katseklaasi seina niisama palju vett. Moodustub kaks kihti. Seejärel vedelikud segada ja jälgida nende täielikku lahustumist.

Katse 9. Vedeliku lahustuvuse sõltuvus temperatuurist.

Katseklaasis olevale väheele hulgale fenoolile lisada niisama suur ruumala vett. Katseklaasi sisu segada loksutamisega ja jätta seisma. Tekib kaks kihti. Asetada katseklaas veega täidetud keeduklaasi ja soojendada aeglaselt asbestvõrgul. Katseklaasi aeg-ajalt loksutada. Märkida temperatuur, mille puhul kaob kihtide piir ja kogu vedelik muutub läbipaistvaks. Jahtumisel muutub lahus uuesti häguseks emulsiooni tekke tõttu ja hiljem toimub vedelike kihistumine. Teha järel-
dused fenooli lahustuvuse kohta vees olenevalt temperatuurist.

Katse 10. Temperatuuri mõju gaaside lahustuvusele.

Valada keeduklaasi 30-50 ml veevärgivett. Soojendada ja jälgida õhumullikeste teket klaasi seintel. Anda nähtusele seletus.

$V(\text{liitr}) \times \text{Normaalsus} =$

T 6 6 5

LEELISE- JA HAPPELAHUSTE
KONTSENTRATSIOONI MÄÄRAMINE

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Lahuse kontsentratsioon võib väljendada mitmel viisil:
Protsentuaalse sisaldusena - 100 g lahuses sisalduva lahustatud aine grammide arvuga.

Molaarsuses - ühes liitris lahuses sisalduva lahustatud aine gramm-molekulide arvuga. Näiteks kui ühes liitris lahuses sisaldub 222 g CaCl_2 (molekulkaal = 111), siis niisugust lahust nimetatakse kahemolaarseks ja tähistatakse 2,0 M. Kui ühes liitris lahuses sisaldub 11,1 g CaCl_2 (0,1 g-mool), siis lahus on 0,1-molaarne (0,1 M).

Normaalsuses - 1 liitris lahuses sisalduva lahustatud aine grammekvivalentide arvuga. Näiteks kui ühes liitris väävelhappelahuses sisaldub 24,5 g H_2SO_4 (mis võrdub 0,5 grammekvivalendiga), siis niisugust lahust nimetatakse 0,5-normaalseks (0,5 n). Normaalsust tähistatakse tekstis tähega n, valemities aga N.

Vastavalt ekvivalentide seadusele reageerivad kõik ained omavahel hulkades, mis on proportsionaalsed nende ekvivalentidega. Selle tõttu mitmesuguste ainete sama normaalsusega lahused reageerivad omavahel võrdsetes mahuhulkades ning erinevate normaalsustega lahused mahuhulkades, mis on vastuproportsionaalsed nende normaalsustega.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{või} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

Tiiter on lahustatud aine hulk grammides, mida sisaldab 1 ml lahust. Näiteks, kui 1 ml lahust sisaldab 0,0051 g NaCl,

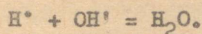
*molekulid - ehk-d ains₂ moolid on
1000 g lahuses*

siis selle lahuse tiiter $T_{\text{NaCl}} = 0,0051$.

Üheks lahuste kontsentratsioonimääramise meetodiks on mahtanalüüs. See seisneb reageerivate ainete lahuste ruumalade määramises, milledest ühe kontsentratsioon on teada. Seda protsessi nimetatakse tiitrimiseks. Et kindlaks teha momenti, mil mõõtlahust büretist on lisatud tiitritavale lahusele ekvivalentne kogus, kasutatakse indikaatoreid, s. t. reaktiive, mille värvus muutub olenevalt lahuse vesinikioonide kontsentratsioonist. Kõige rohkem kasutatavate indikaatorite värvus, olenevalt lahuse reaktsioonist, on allpool antud.

Indikaator	Lahuse reaktsioon			Indikaatori pöördeala
	Happeline	Neutraalne	Aluseline	
Metüüloranž (mo)	punane	oranž	kollane	pH 3,1-4,4
Metüülpuna (mp)	punane	oranž	kollane	pH 4,2-6,2
Fenoolftaleiin (ff)	värvusetu	värvusetu	punane	pH 8-10

Leeliste ja hapete sisaldust määratakse tavaliselt neutralisatsioonimeetodil, mille aluseks on neutralisatsioonireaktsioon:



Näide 1. 30 ml leeliselahuse neutraliseerimiseks kulus 12 ml 0,1 n happelahust. Määrata leeliselahuse normaalsus.

Lahendus. Kasutades antud ülesande lahendamisel vörrandit

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

vöime kirjutada: $30 \cdot N_{\text{leelis}} = 12 \cdot 0,1$,

kus N_{leelis} - leeliselahuse normaalsus.

$$N_{\text{leelis}} = \frac{12 \cdot 0,1}{30} = 0,04.$$

Näide 2. Määrata soolhappelahuse tiiter, kui 25 ml selle lahuse tiitrimiseks (neutraliseerimiseks) kulus 5 ml 0,1 n NaOH-lahust.

Lahendus: Nagu eelmiseski ülesandes, vöib kirjutada:

$$25 \cdot N_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 5,$$

kust

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \cdot 5}{25} = 0,02.$$

See näitab, et 1 liiter soolhappelahust sisaldab 0,02 grammekvivalenti HCl ehk $0,02 \cdot 36,5 = 0,73$ g HCl. Järelikult 1 ml lahuses sisaldub 0,00073 g HCl.

$$T_{\text{HCl}} = 0,00073$$

Näide 3. Määrata KOH-lahuse normaalsus, kui 15 ml selle lahuse neutraliseerimiseks kulus 10 ml soolhappelahust, mille tiiter

$$T_{\text{HCl}} = 0,00292.$$

Lahendus. Et T_{HCl} on 0,00292, siis lahuse 1 liitris sisaldub HCl:

$$0,00292 \cdot 1000 = 2,92 \text{ g.}$$

Võttes arvesse, et 1 liiter 1,0 n HCl-lahust sisaldab 36,5 g HCl, võib välja arvutada võetud soolhappelahuse normaalsuse:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{2,92}{36,5} = 0,08.$$

KOH-lahuse normaalsus (N_{KOH}) arvutatakse välja nii nagu eelmistes näidetes:

$$15 \cdot N_{\text{KOH}} = 10 \cdot 0,08, \text{ kust } N_{\text{KOH}} = 0,0533.$$

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

- 100 ml NaOH-lahuses sisaldub 0,4 g NaOH-d, määrata lahuse normaalsus ja tiiter.
- Mitu grammi H_2SO_4 sisaldub 400 milliliitris 0,2 n lahuses?
- Määrata leeliselahuse normaalsus, kui selle 20 ml tiitrimiseks kulus 10 ml 0,15 n happelahust.
- Määrata soolhappelahuse tiiter, kui 10 ml selle lahuse tiitrimiseks kulus 25 ml 0,2 n NaOH-lahust.
- Määrata NaOH-lahuse normaalsus, kui 25 ml selle lahuse tiitrimiseks kulus 15 ml H_2SO_4 -lahust, mille tiiter $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0012$.
- Määrata $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lahuse tiiter, kui 10 ml selle lahuse tiitrimiseks kulus 5 ml soolhappelahust, mille tiiter $T_{\text{HCl}} = 0,0005$.

LABORATOORNE TÖÖ

Mahtanalüüsis kasutatakse mõõtvahenditena pipetti ja büretti.

Pipett on kindlate lahuse mahuhulkade mõõtmiseks. Pipeti peeneks venitatud ots asetatakse vedelikku, seejärel imetakse suuga vedelik pipetti, nii et tema nivoo ulatuks üle mõõtkriipsu. Nüüd suletakse nimetissõrmega kiiresti pipeti ülemine ava; nõrgendades nimetissõrme survet, lastakse lahuse liial pipetist välja tilkuda (kuni mõõtkriipsuni). Pipetiga mõõdetud lahuse hulk lastakse voolata tiitrimisanumasse (kolb või keeduklaas), puudutades seejuures pipeti otsaga anuma seinu. Kui vedelik on pipetist välja valgunud, eemaldatakse pipett, ilma et osutataks tähelepanu vedelikutilgale, mis jääb pipeti otsa.

Büretti kasutatakse tiitrimiseks tarvitatavate lahuste täpseks mõõtmiseks. Bürett täidetakse lahusega üle mõõtkriipsu, avades kraani (või näpitsa), lastakse lahuse liial välja valguda kuni tema nivoo saavutab nullkriipsu. Vedeliku nivoo jälgimisel peab vaatleja silm asetsema täpselt meniski alumise ääre tasemel.

Tiitrimisel lastakse büretist tiitrimisanumasse pidevalt segades (ringikujuliste liigutustega loksutades) niisugune vedeliku hulk, mis kutsub esile indikaatori värvuse muutumise. Tiitrimise lõpul lisatakse vedelikku büretist tilkhaaval.

Märkides ära vedeliku nivoo büretis, leitakse tiitrimiseks kulunud lahuse hulk.

Katse 1. Leeliselahuse kontsentratsiooni määramine.

Statiivi kinnitatud bürett täita kindla normaalsusega soolhappelahusega. Seejuures osutada tähelepanu büreti otsa hoolikale lahusega täitmisele.

Puhtasse kolbi valada pipeti abil 10 ml uuritavat NaOH-lahust ja lisada 1-2 tilka metüüloranži indikaatorina.

Asetada kolb büreti alla valgele paberilehele. Lasta büretist kolbi väheste hulkadena soolhappelahust kuni indikaatori värvuse muutumiseni (tiitrida, kuni kogu lahus omandab oranži värvuse). Värvuse muutumine näitab, et kogu leelis on neutraliseeritud.

Märkida töö protokollis tiitrimiseks kulunud soolhappelahuse hulk täpsusega 0,02 ml. Esimene tiitrimine on ainult orienteerumiseks.

Korrata tiitrimist veel 3 korda. Kolme viimase tiitrimise resultaadid ei tohi erineda üksteisest rohkem kui 0,05 ml.

Tiitrimiseks kulunud happelahuse keskmise hulga alusel arvutada välja võetud leeliselahuse normaalsus ja tiiter.

Katse 2. Väävelhappelahuse kontsentratsiooni määramine.

Pipetiga mõõta kolbi 10 ml uuritavat väävelhappelahust. Puhtasse büretti valada NaOH-lahust, mille kontsentratsioon on kindlaks tehtud eelmises katses. Indikaatoriks on fenoolftaleiin. Happelahuses on ta värvusetu, selle tõttu leelise-ga tiitrides tuleb tabada seda momenti, mil esimesest liigsest leelisetilgast fenoolftaleiin punaseks värvub. Kolme tiitrimise resultaatide keskmise alusel arvutada välja väävelhappelahuse normaalsus ja tiiter.

N E U T R A L I S A T S I O O N I R E A K T S I O O N I
S O O J U S E M Ä Ä R A M I N E

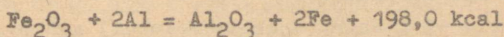
T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

Iga keemilise reaktsiooniga kaasneb energia (enamasti soojust) eraldumine või neeldumine.

Reaktsioone, mille juures toimub soojust eraldumine, nimetatakse eksotermilisteks. Reaktsioone, millega kaasneb soojust neeldumine, nimetatakse endotermilisteks.

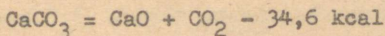
Keemilise reaktsiooni võrrandit, milles näidatakse ära reaktsiooni soojusefekt, s. o. reaktsioonil eralduva või neelduva soojuste hulk, nimetatakse termokeemiliseks võrrandiks

Näiteks termokeemiline võrrand



näitab, et ühe gramm-molekuli Fe_2O_3 reageerimisel kahe gramm-aatomi alumiiniumiga moodustub üks gramm-molekul Al_2O_3 , kaks gramm-aatomit rauda ja eralduv 198,0 kcal soojust.

Termokeemiline võrrand

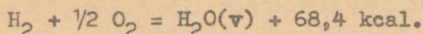


näitab, et 1 gramm-molekuli CaCO_3 lagunemisreaktsiooni soojusefekt on -34,6 kcal, s. o. antud reaktsiooniga kaasneb 34,6 kcal soojuste neeldumine.

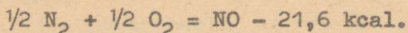
Tavaliselt märgitakse termokeemilistes võrrandites iga üksiku aine agregaatolek, sest sellest sõltub soojusefekt.

Reaktsiooni soojusefekti, mis kaasneb 1 gramm-molekuli lihtaine tekkimisega lihtainetest, nimetatakse selle lihtaine tekkesoojusteks.

Näiteks H_2O (vedel) tekkesoojust sünteesil vesinikust ja hapnikust on 68,4 kcal.

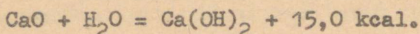


NO tekkesoojus lämmastikust ja hapnikust on -21,6 kcal:



Teades reaktsiooni soojusefekti, on kerge määrata soojushulka, mis eraldub (või neeldub) ükskõik millise reageerivate ainete hulga puhul.

Näide 1. Reaktsioon CaO ja vee vahel väljendub võrrandiga:

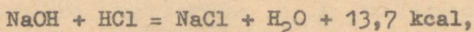


Määrata soojushulk, mis eraldub 444 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ moodustumisel.

Lahendus. Et 1 gramm-molekuli $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s. o. 74 g) moodustumisel eraldub 15,0 kcal, siis 444 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ moodustumisel eraldub:

$$q = \frac{15 \cdot 444}{74} = 90,0 \text{ kcal.}$$

Näide 2. Lähtudes termokeemilisest võrrandist



määrata soojushulk, mis eraldub 1,6 g NaOH neutraliseerimisel ekvivalentse HCl hulgaga.

Lahendus: 40 g NaOH (1 gramm-molekul) neutraliseerimisega kaasneb 13,7 kcal. 1,6 g NaOH neutraliseerimisel eraldub:

$$q = \frac{13,7 \cdot 1,6}{40} = 0,548 \text{ kcal.}$$

Näide 3. Teades, et tugeva happe neutraliseerimise reaktsiooni soojus tugeva leelisega võrdub 13,7 kcal, arvutada välja, mitme kraadi võrra peaks tõusma temperatuur, kui 50 ml 1,0 n NaOH-lahusele lisada sama ruumala 1,0 n HCl-lahust. Lahuse erikaal pärast neutraliseerimist võtta võrdseks ühega ja lahuse soojusmahtuvus võrdseks vee soojusmahtuvusega (1).

Lahendus. 1000 ml 1,0 n lahuse neutraliseerimisel tekib 1 gramm-molekul vett ja eraldub 13,7 kcal. Sama lahuse 50 ml koguse neutraliseerimisel eraldub

$$q = \frac{13,7 \cdot 50}{1000} = 0,685 \text{ kcal} = 685,0 \text{ cal.}$$

Teades, et

$$q = V \cdot d \cdot C \cdot \Delta t,$$

kus V - lahuse ruumala pärast neutralisatsioon;

d - selle lahuse erikaal;

C - selle lahuse soojusmahtuvus;

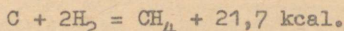
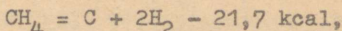
Δt - vahe alg- ja lõpptemperatuuri vahel, s. o. temperatuuri tõus, mida on võimalik kindlaks teha:

$$\Delta t = \frac{q}{V \cdot d \cdot C} = \frac{685}{100 \cdot 1 \cdot 1} = 6,85^\circ.$$

Reaktsiooni soojusefekti võib määrata kas katseliselt, kasutades selleks eri seadmeid, nn. kalorimeetreid, või arvutuse teel, mille aluseks on järgmised seaduspärasused.

1. Ühendi lagunemisel eralduv soojus võrdub arvuliselt ühendi tekkesoojusega, kuid kannab vastupidist märki.

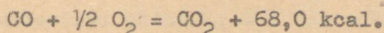
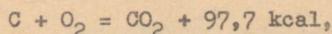
Näiteks:



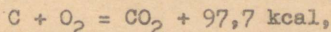
2. Reaktsiooni soojusefekt sõltub ainuüksi lähteainete ja ka produktide keemilisest iseloomust ning füüsikalisest olekust ega olene reaktsiooni vahestadiumidest. Selle seaduse avastas 1836. a. Vene Teaduste Akadeemia tegevliige G. H. Hess.

Hessi seadust võib illustreerida järgmiste näidetega.

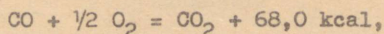
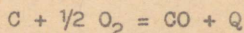
Näide 4. Määrata CO tekkesoojus, kasutades järgmisi termokeemilisi võrrandeid:



Lahendus. Kui lähtuda C-st ja O_2 -st, siis lõpp-produkti CO_2 -ni võib jõuda kas otseselt või saades algul CO ja seejärel hapendades süsinikmonooksiidi CO_2 -ks. Esimesel juhul termokeemilist protsessi väljendab võrrand:



teisel juhul:



kus Q on CO tekkesoojus.

Vastavalt Hessi seadusele peab soojusefekt mõlemal juhul olema sama, s. o.

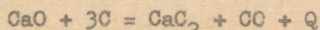
$$97,7 \text{ kcal} = Q + 68,0 \text{ kcal.}$$

Siit otsitav reaktsiooni soojusefekt on:

$$Q = 97,7 \text{ kcal} - 68,0 \text{ kcal} = 29,7 \text{ kcal.}$$

Kui on teada reaktsiooni lähteainete ja produktide tekkesoojused, siis võib reaktsiooni soojusefekti leidmiseks lähtuda Hessi seadusest tulenevast järeldusest: reaktsiooni soojusefekt võrdub reaktsiooni produktide tekkesoojuste summaga, millest on lahutatud reaktsiooni lähteainete tekkesoojused.

Näide 5. Määrata reaktsiooni

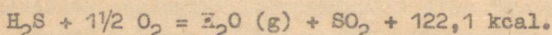


soojusefekt, teades, et CaO, CaC₂ ja CO tekkesoojused on vastavalt: 152,1 kcal, 14,1 kcal, 29,7 kcal.

Lahendus. Antud näite puhul on reaktsiooni produktideks CaC₂ ja CO ja lähteaineks liitaine CaO. Lähtudes ülaltoodud seaduspärasusest võib kirjutada:

$$Q = 14,1 \text{ kcal} + 29,7 \text{ kcal} - 152,1 \text{ kcal} = -108,3 \text{ kcal.}$$

Näide 6. Väävelvesiniku põlemise termokeemiline võrrand on:



H₂O (g) ja SO₂ tekkesoojused on vastavalt 57,8 kcal ja 69,3 kcal.

Määrata väävelvesiniku tekkesoojus.

Lahendus. Lähtudes H₂S põlemise termokeemilisest võrrandist võib kirjutada:

$$122,1 \text{ kcal} = 57,8 \text{ kcal} + 69,3 - Q(\text{H}_2\text{S}),$$

kus Q(H₂S) on väävelvesiniku tekkesoojus.

Siit:

$$Q(\text{H}_2\text{S}) = 57,8 \text{ kcal} + 69,3 \text{ kcal} - 122,1 \text{ kcal} = 5,0 \text{ kcal.}$$

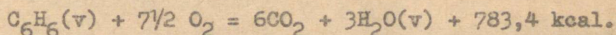
ÜLESANDED

1. 104 g C₂H₂ põlemisel eraldus 1249,6 kcal soojust. Leida

atsetüleeni põlemise reaktsiooni soojus.

2. Vesiniku põlemise reaktsiooni soojus on 57,0 kcal. Leida soojushulk, mis eraldub 336 l normaaltingimustel mõõdetud vesiniku põlemisel.

3. Bensooli põlemise termokeemiline võrrand on:



Leida bensooli tekkesoojus, teades, et CO_2 ja $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ tekkesoojused on vastavalt 97,7 kcal ja 68,4 kcal.

LABORATOORNE TÖÖ

Mõõta pipetiga kuiva keeduklaasi 25 ml 1,0 n soolhappelahust, teise keeduklaasi, mis on varustatud soojusisolatsiooniga, mõõta 25 ml 1,0 n NaOH-lahust. Asetada leeliselahusesse termomeeter. Valada kiiresti soolhappe leeliselahusesse ja segada termomeetriga. (Ettevaatust, et termomeeter ei puru- neks!) Märkida üles maksimaalne temperatuur. Võttes lahuse erikaalu pärast neutraliseerimist võrdseks ühega ja tema soojusmahtuvuse võrdseks vee soojusmahtuvusega (1), arvutada välja reaktsioonil eraldunud soojushulk.

Saadud resultaatidest lähtudes arvutada välja neutralisatsioonisoorsoojus.

Milline on katse viga, kui neutralisatsioonireaktsiooni soojuse teoreetiline väärtus tugeva happe neutraliseerimisel tugeva leelisega on 13,7 kcal?

T ö ö 7

KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS JA KEEMILINE TASAKAAL

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Keemilise reaktsiooni kiirus

Õpetust keemiliste reaktsioonide kiirusest nimetatakse keemiliseks kineetikaks. Keemiliste reaktsioonide kiiruse uurimisel on suur teoreetiline ja praktiline tähtsus. Keemilise reaktsiooni kiiruse määrab reageerivate ainete kontsentratsioonide muutumine ajaühiku vältel. Kontsentratsioonid väljendatakse reaktsiooni kiiruse käsitlemisel molaarsustena, need märgitakse seejuures sageli reageerivate molekulide või ionide sümbolite asetamisega nurksulgudesse. Näiteks $[H_2SO_4] = 0,05$ tähendab kontsentratsiooni, milles ühe liitri lahuse kohta tuleb

$$98 \cdot 0,05 = 4,9(g) H_2SO_4,$$

ja $[H^+] = 0,001$ tähendab, et lahuse igas liitris on

$$1 \cdot 0,001 = 0,001(g) H^+.$$

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete iseloomust, nende kontsentratsioonist, reaktsioonisegu temperatuurist, katalüsaatoritest jt. faktoritest.

Ainete reageerimine võib toimuda ainult aineosakeste (molekulide, ionide) kokkupõrkamise korral, seepärast, mida suurem on reageerivate ainete kontsentratsioon - molekulide arv ruumalaühikus -, seda suurem on reaktsiooni kiirus.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvus reageerivate ainete kontsentratsioonist väljendatakse keemilise kineetika põhilise seadusega: keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate

ainete kontsentratsioonide korrutisega. Üldvõrrandi

$$A + B = C$$

järgi kulgeva reaktsiooni kiiruse võrrand on järelilikult

$$v = K[A] \cdot [B],$$

kus

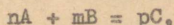
v - reaktsiooni kiirus,

$[A]$ ja $[B]$ - ainete A ja B molaarsed kontsentratsioonid (mooli/liitris),

K - kiirusekonstant, mis sõltub eelkõige reageerivate ainete iseloomust, aga ka teistest reaktsiooni kiirust mõjutavatest tingimustest, välja arvatud kontsentratsioon.

Kui ainete A ja B molaarsed kontsentratsioonid on võrdsed ühega, s. o. $[A] = [B] = 1$, siis on K arvuliselt võrdne reaktsiooni kiirusega: $K = v$.

Kui reageerivate ainete valemite A ja B ees seisavad koefitsiendid, näiteks



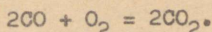
siis on kiiruse võrrand

$$v = K \cdot [A]^n \cdot [B]^m.$$

Järgnevalt on esitatud arvutusnäide, kus leitakse reaktsiooni kiiruse muutumine vastavalt kontsentratsioonide muutmisele.

Näide 1. Kuidas muutub süsinikdioksiidi ja hapniku reageerimise kiirus, kui CO kontsentratsiooni suurendada kolm korda?

Lahendus. Reaktsiooni võrrand on



Reaktsiooni esialgne kiirus on

$$v_1 = K[CO]^2 \cdot [O_2].$$

Pärast süsinikoksiidi kontsentratsiooni kolmekordistamist on reaktsiooni kiirus

$$v_2 = K(3[CO])^2 \cdot [O_2] = K \cdot 9[CO]^2 \cdot [O_2].$$

Võrreldes v_2 v_1 -ga on ilmne, et CO kontsentratsiooni suurendamisel kolm korda suureneb reaktsiooni kiirus 9 korda.

Kui on tegemist heterogeenses süsteemis kulgeva reaktsiooniga, siis tuleb reaktsiooni kiiruse arvutamisel arvestada ainult gaasilisi ja lahustunud aineid, sest tahke aine reageerib ainult oma pinnalt.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist iseloomustab eksperimentaalselt leitud seaduspärasus, mille järgi temperatuuri tõstmine iga 10°C võrra suurendab reaktsiooni kiirust ligikaudu 2-4 korda. Seda kordajat, mis on enamasti suurem kui 2 ja väiksem kui 4, nimetatakse reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendiks. Juhul kui temperatuurikoefitsient on 2, väljendatakse reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist valemiga:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

kus

v_{t_2} on reaktsiooni kiirus lõpptemperatuuril (t_2),

v_{t_1} - sama algtemperatuuril (t_1).

Järgnevas arvutusnäites käsitletakse reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist.

Näide 2. Reaktsiooni kiirus on temperatuuril 20°C 2 mooli/sek. Arvutada, mitu korda suureneb reaktsiooni kiirus temperatuuri tõstmisel 80°C-le.

Lahendus.

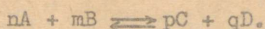
$$v_{80} = 2 \cdot 2^{\frac{80-20}{10}} = 128 \text{ mooli/sek.}$$

Järelikult suureneb reaktsiooni kiirus ligikaudu 64 korda. Reaktsiooni kiirust võivad mõjutada ka katalüsaatorid. Tuleb silmas pidada, et katalüsaatorid ei kutsu esile uut keemilist protsessi, vaid muudavad ainult keemilise protsessi kiirust. Katalüsaatorite toimet reaktsiooni kiirusele nimetatakse katalüüsiks. Suur osa kaasaegse keemiatööstuse kõige olulisemaid reaktsioone ja peaaegu kõik bioloogilised reaktsioonid kulgevad katalüsaatorite juuresolekul.

Keemiline tasakaal

Ained, mis tekivad reaktsiooni tulemusena, võivad reageerida omavahel, kusjuures moodustuvad tagasi reaktsiooni lähteained. Sellist keemiliste reaktsioonide pöörduvust võib

väljendada võrrandiga:



Märk \rightleftharpoons näitab, et algsuunaline (vasakult paremale) ja vastassuunaline (paremalt vasakule) reaktsioon kulgevad samaaegselt. Vastavalt keemilise kinetika põhilisele seadusele on algsuunalise reaktsiooni kiirus:

$$v_1 = K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m,$$

vastassuunalise reaktsiooni kiirus:

$$v_2 = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

Kui näiteks reaktsiooni algul esinesid ainult ained A ja B, siis aja jooksul v_1 väheneb, v_2 aga suureneb. Teatud momendil saavad mõlemad kiirused võrdsed: $v_1 = v_2$. Olukorda süsteemis, mille juures algsuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed, nimetatakse keemiliseks tasakaaluks. Seda seisundit iseloomustab ainete kontsentratsioonide muutumatus antud tingimustel.

Kui $v_1 = v_2$, siis

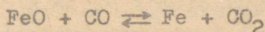
$$K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

$$\text{ja} \quad \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} = \frac{K_1}{K_2} = K,$$

kus K on tasakaalukonstant, kujutades kahe konstandi K_1 ja K_2 jagatist. Tasakaalukonstandi võrrandi olemust võib väljendada järgmiselt: keemilise tasakaalu korral on reaktsiooni saaduste kontsentratsioonide korrutise suhe reaktsiooni lähteainete kontsentratsioonide korrutisse konstantne suurus antud reaktsiooni ja antud temperatuuri puhul. Eeltoodu on nn. massi toime seaduse sõnastuseks. (Sageli nimetatakse massi toime seaduseks ka lk. 42 toodud keemilise kinetika põhilist seadust. Mõlemad seadused sõltuvad teineteisest.)

Massi toime seadus võimaldab arvutada ainete kontsentratsioone tasakaalulistest süsteemides.

Näide 3. Reaktsiooni



tasakaalukonstant 1000°C juures on 0,5. Arvutada CO ja CO_2 kontsentratsioonid tasakaalu korral, kui algkontsentratsioonid

nid olid:

$$[\text{CO}] = 0,05 \text{ mooli/liitris}; [\text{CO}_2] = 0,01 \text{ mooli/liitris}.$$

Lahendus: Antud reaktsiooni puhul on tegemist heterogeense süsteemiga. Tasakaalukonstandi võrrandisse märgitakse ainult gaasilised ained:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \cdot 0,5 = \frac{0,01 - x}{0,05 - x}$$

Olgu tasakaalu saavutamiseni reageerinud x mooli CO , siis on süsinikdioksiidi moodustunud vastavalt reaktsiooni võrrandile samuti x mooli. Kontsentratsioonid tasakaalu korral oleksid:

$$[\text{CO}] = 0,05 - x; [\text{CO}_2] = 0,01 + x.$$

Need väärtused asetatakse tasakaalukonstandi võrrandisse:

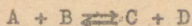
$$\frac{0,01 + x}{0,05 - x} = 0,5.$$

Võrrandi lahendamisel saadakse $x = 0,01$. Järelikult

$$[\text{CO}] = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ (mooli/liitris)},$$

$$[\text{CO}_2] = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ (mooli/liitris)}.$$

Näide 4. Määrata kõikide ainete kontsentratsioonid tasakaalu korral reaktsiooni



kohta, kui algkontsentratsioonid olid:

$$[\text{A}] = 2 \text{ mooli/liitris}, \quad [\text{C}] = 1 \text{ mool/liitris},$$

$$[\text{B}] = 2 \text{ mooli/liitris}, \quad [\text{D}] = 1 \text{ mool/liitris}$$

$$\text{ja } K = 4.$$

Lahendus: Tasakaalu võrrand:

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = 4.$$

Olgu tasakaalumomendiks reageerinud x mooli ainet A , siis on vastavalt reaktsiooni võrrandile ainet B reageerinud samuti x mooli ja ka aineid C ja D on moodustunud kumbagi x mooli. Ainete kontsentratsioonid tasakaalu korral on:

$$[\text{A}] = 2 - x, \quad [\text{C}] = 1 + x,$$

$$[B] = 2 - x, \quad [D] = 1 + x,$$

Need kontsentratsioonide väärtused kantakse tasakaalu võrrandisse:

$$\frac{(1 + x)(1 + x)}{(2 - x)(2 - x)} = 4.$$

Võrrandi lahendamisel saadakse: $x_1 = 1, \quad x_2 = 5.$

Väärtus $x_2 = 5$ ei ole tõepärane, sest ainet A ei saa reageerida 5 mooli, teda oli üldse ainult 2 mooli.

Ainete kontsentratsioonid tasakaalu korral on seega:

$$[A] = 2 - 1 = 1 \text{ mool/liitris,}$$

$$[B] = 2 - 1 = 1 \text{ mool/liitris,}$$

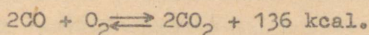
$$[C] = 1 + 1 = 2 \text{ mooli/liitris,}$$

$$[D] = 1 + 1 = 2 \text{ mooli/liitris.}$$

Keemiline tasakaal püsib aga ainult senikaua, kuni jäävad muutumata antud tasakaalutingimused - ainete kontsentratsioonid, temperatuur, rõhk. Tingimuste muutumine kutsub esile tasakaalu nihkumise, s. o. kas alg- või vastassuunalise reaktsiooni eelistatud kulgemise.

Tasakaalu nihkumise suuna lahendamisel tuleb juhinduda Le Chatelier' printsiibist: kui muuta üht tingimust, mis mõjutab tasakaalu, nihkub tasakaal selliselt, et seeläbi väheneks muutuse mõju.

Näitena vaatleme tasakaalulist süsteemi:



Kui seda tasakaalu mõjutada CO ja O_2 kontsentratsioonide suurendamisega, peab tasakaal nihkuma vastavalt Le Chatelier' printsiibile selliselt, et CO ja O_2 kontsentratsioonid väheneksid. See teostub CO ja O_2 ühinemisel CO_2 -ks. Ülekaalu saab algsuunaline reaktsioon. Tasakaal nihkub paremale. Kui mõjutame tasakaalu CO_2 kontsentratsiooni suurendamisega, siis peab tasakaal nihkuma selliselt, et CO_2 kontsentratsioon väheneks. Kiiremini hakkab kulgema vastassuunaline reaktsioon. Tasakaal nihkub vasakule.

Antud tasakaalulise süsteemi algsuunaline reaktsioon kulgeb soojuse eraldumisega, on eksotermiline; vastassuunaline reaktsioon on endotermiline - kulgeb sama hulga soojuse neeldumisega (-136 kcal). Kui mõjutada reaktsiooni tasakaalu temperatuuri tõstmisega, peab tasakaal vastavalt Le Chatelier'

printsibiile nihkuma selliselt, et nihkumisega kaasneks süsteemi jahtumine. Endotermiliseks on vastassuunaline reaktsioon. Järelikult tasakaal nihkub paremalt vasakule.

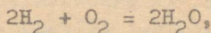
Kui eeltoodud reaktsiooni tasakaalu mõjutatakse temperatuuri alandamisega, peab tasakaal nihkuma selliselt, et sellega kaasneks reaktsioonisegu soojenemine. Kiiremini hakkab kulgema eksotermiline protsess, s. o. antud juhul algsuunaline reaktsioon. Tasakaal nihkub vasakult paremale. Võib väita: temperatuuri tõstmisel hakkab suurema kiirusega kulgema endotermiline reaktsioon, temperatuuri alandamisel aga eksotermiline reaktsioon.

Kui reageerivate ainetena esineb gaase või auru, siis on võimalik mõjustada tasakaalu ka rõhu muutmisega. Vastavalt Le Chatelier' printsibiile peab tasakaal nihkuma rõhu suurendamisel rõhu vähenemise suunas, rõhu vähendamisel rõhu suurenemise suunas. Suletud süsteemis võib aga gaaside rõhk muutuda ainult siis, kui muutub gaasi molekulide üldarv süsteemis. Antud reaktsiooni puhul kaasneb ruumala ja järelikult ka rõhu vähenemine otsesuunalise protsessiga, sest kolmest lähteainete molekulist (kaks CO molekul ja üks O₂ molekul) tekib ainult kaks reaktsiooni saaduse (CO₂) molekulit. Rõhu suurendamisel nihkub tasakaal järelikult vasakult paremale, kiiremini hakkab kulgema otsesuunaline protsess, CO₂ molekulide moodustumine, sest selle suunaga kaasneb rõhu vähenemine.

Rõhu suurenemine kaasneb vastassuunalise protsessiga, järelikult rõhu vähendamisel saab see protsess ülekaalu, tasakaal nihkub paremalt vasakule. Rõhu suurendamisel nihkub tasakaal alati väiksema arvu gaasi molekulide tekkimise suunas, rõhu vähendamisel suurema arvu gaasi molekulide tekkimise suunas.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

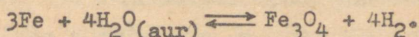
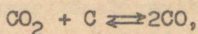
1. Kirjutada reaktsiooni kiiruse võrrandid järgmiste homogeenses keskkonnas kulgevate reaktsioonide kohta:



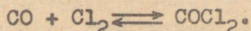
Kuidas muutub esimese reaktsiooni kiirus, kui suurendada

vesiniku kontsentratsioon kolm korda?

- Mitu korda suureneb reaktsiooni kiirus, temperatuurikoefitsiendi 2 puhul, kui tõsta temperatuur 80° võrra?
- Kirjutada tasakaalukonstandi võrrand järgnevate heterogeenses keskkonnas kulgevate reaktsioonide kohta:



- Fosgeeni COCl_2 moodustumise reaktsiooni võrrand on

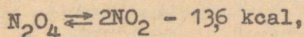
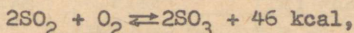


Lähteainete kontsentratsioonid olid:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,002 \text{ mooli/liitris.}$$

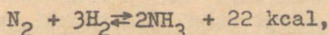
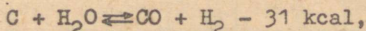
Arvutada kõigi kolme aine kontsentratsioonid tasakaalu korral ja tasakaalukonstant, teades, et reaktsiooni astus 50% CO.

- Reaktsiooni $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ tasakaalukonstant teatud temperatuuril on 1. Arvutada kõikide ainete kontsentratsioonid tasakaalu korral, kui algkontsentratsioonid olid $[\text{H}_2] = 2$ mooli/liitris, $[\text{I}_2] = 2$ mooli/liitris, $\text{HI} = 1$ mool/liitris.
- Sõnastada Le Chatelier' printsiip.
- Millises suunas nihkub järgmiste pöörduvate reaktsioonide tasakaal:



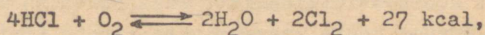
a) temperatuuri alandamisel, b) rõhu suurendamisel?

- Millises suunas nihkub järgmiste pöörduvate reaktsioonide tasakaal:



a) rõhu suurendamisel, b) temperatuuri tõstmisel? Kuidas muutuvad seejuures komponentide kontsentratsioonid mõlemas süsteemis?

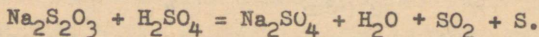
- Kuidas tuleb muuta temperatuuri, rõhku ja komponentide kontsentratsioone tasakaalulises süsteemis:



et tõuseks kloori saagis?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist. Väävelhape ja naatriumtiosulfaadi reageerimisel moodustub väävel, mis muudab lahuse häguseks:



Aeg reaktiivlahuste kokkuvalamise momendist kuni häo ilmumise alguseni sõltub selle reaktsiooni kiirusest.

Kolme eraldi katseklaasi valada 5 ml väävelhappelahust (1:200). Kolme 50-ml-se mahuga keeduklaasi või kolbi valada: esimesse 15 ml 0,3 n naatriumtiosulfaadilahust, teise 10 ml sama naatriumtiosulfaadilahust ja 5 ml vett, kolmandasse 5 ml naatriumtiosulfaadilahust ja 10 ml vett. Valada samaaegselt igasse keeduklaasi ühe katseklaasi sisu ja segada kiiresti. Jälgida, millise aja möödumisel tekib hägu igas keeduklaasis. Häo ilmuniseks lugeda moment, mil lahuse läbipaistvus hakkab erineva puhta vee läbipaistvusest. Vaatluse tulemused esitada graafilisel kujul.

Märkmete vorm

Keeduklaasi nr.	Maht (ml)			Na ₂ S ₂ O ₃ suhteline kontsentratsioon	Aeg häo ilmunise-ni t	Reaktsiooni suhteline kiirus v = $\frac{1}{t}$
	H ₂ SO ₄ lahus	Na ₂ S ₂ O ₃ lahus	H ₂ O			
1.	5	15	0	3		
2.	5	10	5	2		
3.	5	5	10	1		

Abstsissteljele märgitakse kolm punkti, mis asuvad koordinaatide algusest a, 2a ja 3a kaugusel (a - suvaliselt valitud lõik, mis vastab Na₂S₂O₃ suhtelise kontsentratsiooni ühikule). Igast punktist tõmmatakse ristjoon, mille pikkus on võrdeline reaktsiooni suhtelise kiirusega. Ristjoonte ülemisi otsi ühendav joon väljendab graafiliselt reaktsiooni kiiruse sõltuvust kontsentratsioonist. Teha järeldus reaktsiooni kiiruse sõltuvuse kohta reageerivate ainete kontsentratsioonist.

Katse 2. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist.

Katsel on aluseks sama reaktsioon, mis katse 1 puhul.

Ühte katseklaasi valada 5 ml 0,3 n naatriumtiosulfaadi lahust, teise 5 ml väävelhappelahust (1:200). Mõlemad katseklaasid asetada keeduklaasis olevasse vette. 5-7 minuti pärast mõõta vee temperatuur ja valada mõlemate katseklaaside sisu ühte. Märkida aeg reaktsiooni algusest häo ilmumiseni.

Kahte järgmisse katseklaasi valada samuti 5 ml naatriumtiosulfaadi- ja väävelhappelahust. Asetada katseklaasid keeduklaasis olevasse vette. Soojendada vesi 10° võrra kõrgema temperatuurini kui eelmises katses. Valada katseklaaside sisaldised ühte. Mõõta aeg häo ilmumiseni. Korrata katset, tõstes temperatuuri veel 10° võrra.

Vaatluste tulemused esitada graafiliselt, kandes abstsisssteljele temperatuuri ja ordinaatteljele reaktsiooni suhtelise kiiruse. Teha järeldus reaktsiooni kiiruse sõltuvuse kohta temperatuurist.

Märkmete vorm

Katse nr.	Katse temperatuur	Aeg häo ilmumiseni t	Reaktsiooni suhteline kiirus $v = \frac{1}{t}$
1.			
2.			
3.			

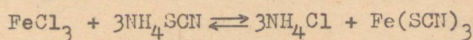
Katse 3. Katalüsaatori toime reaktsiooni kiirusele.

Vesinikperoksiidi lagunemist, mis kulgeb tavalisel temperatuuril aeglaselt, võib katalüsaatori toimel kiirendada.

Valada katseklaasi ligikaudu 1/3 mahuni 3%-list vesinikperoksiidilahust. Puistata sinna (noaotsaga) väike kogus mangaandioksiidi ja pista katseklaasi hõõguv pird. Selgitada vaadeldud nähtust. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Reageerivate ainete kontsentratsiooni muutumise mõju keemilisele tasakaalule.

Raud(III)kloriidi ja ammooniumrodaniidi reageerimisel



värvub lahus raud(III)rodaniidi $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ moodustumise tõttu punaseks. Selle värvuse intensiivsuse muutumise järgi võib otsustada tasakaalu nihkumise suuna üle reageerivate ainete kontsentratsioonide muutmisel.

50 ml mahuga keeduklaasis segada 10 ml lahjendatud (0,02 n) raud(III)kloriidi lahust niisama suure ruumala lahjendatud (0,02 n) ammooniumrodaniidilahusega. Saadud läbi-paistev punakas lahus jaotada võrdsetes kogustes nelja katse- klaasi.

Esimesse katseklaasi lisada 2-3 tilka küllastatud raud-(III)kloriidi lahust, teise katseklaasi 2-3 tilka küllasta- tud ammooniumrodaniidilahust. Kolmandasse katseklaasi puista- ta veidi tahket ammooniumkloriidi ja loksutada tugevasti.

Võrrelda lahuste värvusi nendes kolmes katseklaasis lähtelahuse värvusega neljandas katseklaasis. Kirjutada antud reaktsiooni tasakaalukonstandi võrrand.

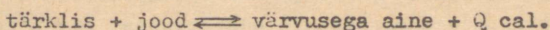
Kuidas muutus raud(III)rodaniidi kontsentratsioon kolmes katseklaasis?

Lähtudes värvuse intensiivsuse muutumisest määrata tasa- kaalu nihkumise suund.

Märkmete vorm

Katseklaasi nr.	Mida lisati	Värvuse intensiiv- suse muutumine	Tasakaalu nihkumise suund (pare- male, vasa- kule)
1.			
2.			
3.			

Katse 5. Temperatuuri muutmise mõju keemilisele tasa- kaalule. Joodi toimele tärglisele tekib ebapüsiv komplitseeri- tud ehitusega sinise värvusega aine. See reaktsioon on ekso- termiline. Reaktsiooni tasakaalu võib tinglikult väljendada võrrandiga:

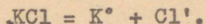


Valada kahte katseklaasi à 2-3 ml tärkliselahust ja li-
sada sellele 2-3 tilka joodi vesilahust. Täheldada sinise
värvuse ilmumist. Kuumutada ühte katseklaasi. Miks nõrgeneb
kuumutamisel värvuse intensiivsus või värvus isegi kaob?

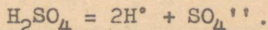
E L E K T R O L Ü Ü T I L I N E D I S S O T -
S I A T S I O O N

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

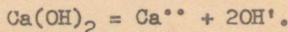
Aineid, mille vesilahused juhivad elektrit, nimetatakse elektrolüütideks. Elektrijuhtivuse põhjustab elektrolüüdi molekuli lagunemine ioonideks, s. o. aatomiteks või aatomirühmadeks, millel on elektrilaeng. Seda molekulide lagunemist ioonideks, mis kulgeb vee molekulide toimel, nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Elektrolüütideks on soolad, happed ja alused. Soolade dissotsieerumise tulemusena moodustuvad positiivselt laetud metalliioonid ja negatiivselt laetud happejäägiioonid. Näiteks:



Happed dissotsieeruvad, moodustades positiivselt laetud vesinikioone ja negatiivselt laetud happejäägiioone. Näiteks:



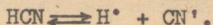
Aluste dissotsieerumisel moodustuvad positiivselt laetud metalliioonide ja negatiivselt laetud hüdrosiidioonid. Näiteks:



Positiivselt laetud ioone nimetatakse katioonideks, negatiivselt laetuid anioonideks. Omadustelt erinevad ioonid aatomitest ja molekulidest.

Kõik elektrolüüdid jaotatakse tugevateks ja nõrkadeks. Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad ioonideks täielikult, nõrgad elektrolüüdid aga mittetäielikult. Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioon on pöörduv protsess. Samaaegselt

molekulide lagunemisega ioonideks toimub lahuses ka teine protsess, ioonide ühinemine molekulideks, näiteks:



Seetõttu ainult osa nõrga elektrolüüdi molekulidest dissotsieerub ioonideks. Arvu, mis näitab milline osa elektrolüüdi molekulidest esineb lahuses ioonide kujul, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks ja märgitakse tähega α . Dissotsiatsiooniaste on seega dissotsieerunud molekulide arvu suhe lahustunud molekulide üldarvusse:

$$\alpha = \frac{\text{dissotsieerunud molekulide kontsentratsioon}}{\text{lahustunud aine molekulide üldkontsentratsioon}}$$

Sageli väljendatakse dissotsiatsiooniaste protsendina

$$\alpha \% = \alpha \cdot 100.$$

Dissotsiatsiooniaste sõltub eelkõige elektrolüüdi iseloomust ja lahuse kontsentratsioonist. Kontsentratsiooni vähenemisel dissotsiatsiooniaste suureneb.

Tugevad elektrolüüdid on täielikult dissotsieerunud ja nende dissotsiatsiooniastmeks on arv 1. Seda näitavad lahuste spektrite uurimised. Siiski, määrates dissotsiatsiooniastet elektrijuhtivuse, külmumistemperatuuri alanemise ja mõnede teiste meetoditega, saadakse väärtused, mis on ühest väiksemad. Selle põhjuseks on, et need meetodid ei arvesta elektrostaatilist mõju, mida igale ioonile avaldavad tema ümbruses olevad teised ioonid. Ioonidevahelise interaktsiooni tõttu tugeva elektrolüüdi lahuses on ioonide aktiivsus väiksem, väheneb lahuse elektrijuhtivus, samuti lahuse võime alandada külmumistemperatuuri jne. Tekib mulje, nagu oleks lahuses vabade ioonide kontsentratsioon madalam. Tugevate elektrolüütide dissotsiatsiooniastet, mis on arvutatud ioonidevahelist vastastikust toimet arvestamata, nimetatakse näivaks dissotsiatsiooniastmeks, vastandina tõelisele dissotsiatsiooniastmele, mis on võrdne ühega. Praktikas on aga sageli vaja hinnata tugeva elektrolüüdi ioonide aktiivsust, selle toimivat kontsentratsiooni, elektrolüüdi näivat dissotsiatsiooniastet.

Nõrkade elektrolüütide puhul on lahuses ioone vähe ja seetõttu on vähene ka nende poolt üksteisele avaldatav elekt-

roostaatiline mõju. Nõrkade elektrolüütide puhul on elektrijuhtivuse, külmumistemperatuuri alanemise jt. meetodite abil määratud dissotsiatsiooniaste tõielseks dissotsiatsiooniastmeks.

Tugevate elektrolüütide hulka kuuluvad:

- hapetest HCl, HNO₃, H₂SO₄ jt.,
- alustest NaOH, KOH, Ca(OH)₂ jt.,
- peaaegu kõik soolad.

Nõrkade elektrolüütide hulka kuuluvad:

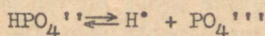
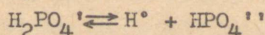
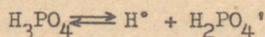
- suur hulk happeid, näiteks H₂S, HCN, HClO, H₂CO₃, HC₂H₃O₂,
- enamik aluseid, näiteks NH₄OH, Fe(OH)₃, Ca(OH)₂, Cu(OH)₂.

Happeliste omaduste kandjaks on vesinikioonid. Mida tugevam on hape, seda suurem on vesinikioonide kontsentratsioon tema lahuses antud lahjenduse juures ja seda energilisemalt astub hape keemilistesse reaktsioonidesse. Üeldu kehtib ka aluste kohta. Mida kõrgem on nende dissotsiatsiooniaste, seda rohkem hüdroksiidid saadavad nad lahusesse ja seda tugevamad alused nad on.

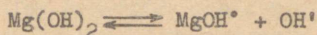
Järgnevas tabelis on esitatud mõnede elektrolüütide 0,1 n vesilahuste dissotsiatsiooniastmed 18°C temperatuuril.

Elektrolüüdi nimetus	Valem	Dissotsiatsiooniaste %des
Oblikhape	H ₂ C ₂ O ₄	50
Fosforhape	H ₃ PO ₄	27
Äädikhape	HC ₂ H ₃ O ₂	1,3
Väävelvesinikhape	H ₂ S	0,07
Tsüaanvesinikhape	HCN	0,01
Ammooniumhüdroksiid	NH ₄ OH	1,3

Mitmealuselisi happeid iseloomustab järguline dissotsiatsioon. Näiteks:



Kõige tugevamini toimub dissotsiatsioon esimeses järgus, tunduvalt nõrgemini teises järgus, äärmiselt nõrgalt kolmandas järgus. Ka nõrgad alused, mille molekulid annavad lahusesse rohkem kui ühe hüdroksiidiooni, dissotsieeruvad järguliselt. Näiteks:



Dissotsiatsiooniaseme katseliseks määramiseks on võimalik rakendada lahuste külmumistemperatuuri alanemist (krüoskoopiline meetod). Lahused külmuvad madalamal temperatuuril kui puhtad lahustid. Antud lahusti koguse juures on külmumistemperatuuri alanemine võrdeline lahustatud aine osakeste (molekulide, ionide) arvuga lahuses. Lahuse külmumistemperatuuri alanemist nendel juhtudel, kui lahustatud aineks on mitteelektrolüüdid, s. o. ained, mis saadavad lahusesse ainult molekule, mitte aga ioone, iseloomustab Raoult'i seadus: mitteelektrolüütide lahjade lahuste külmumistemperatuuri alanemine (Δt) on võrdeline molaalse kontsentratsiooniga. Molaalseks kontsentratsiooniks nimetatakse lahustatud aine gramm-molekulide (moolide) hulka 1000 g lahusti kohta. (Mitte ära vahetada molaarse kontsentratsiooniga.) Raoult'i seadus väljendatakse:

$$\Delta t = K \cdot C, \quad (1)$$

kus Δt - külmumistemperatuuri alanemine,

C - molaalne kontsentratsioon,

K - nn. krüoskoopiline konstant.

Krüoskoopiline konstant on igale lahustile iseloomulik konstantne suurus ja näitab, mitme kraadi võrra on lahuse külmumistemperatuur madalam puhta lahusti külmumistemperatuurist molaalse kontsentratsiooni 1 puhul, s. o. kui 1000 g antud lahustis on lahustatud 1 mool mittedissotsieeruvat ainet. Vee krüoskoopiline konstant on 1,86.

Külmumistemperatuuri alanemist on võimalik leida arvutamise teel Raoult'i valemi (1) abil, teades K ja C väärtusi. Mitteelektrolüütide lahuste puhul ühtivad arvutatud väärtused katseliselt saadavate väärtustega. Elektrolüütide lahuste juures rakendatuna annab aga valem (1) väärtused, mis vastak-

sid külmumistemperatuuri alanemisele juhul, kui elektrolüüt ei dissotsieeruks.

Külmumistemperatuuri alanemine sõltub osakeste arvust lahuses. Elektrolüütide lahustes aga on osakeste arv dissotsieerumise tõttu suurem (molekulid + ioonid). Seetõttu saadakse elektrolüütide puhul katselised väärtused valemi(1)abil arvutatud väärtustest kõrgemad. Erinevus arvutatud ($\Delta t_{\text{arv.}}$) ja katseliselt leitud ($\Delta t_{\text{kats.}}$) väärtuste vahel on seda suurem, mida kõrgem on antud elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste. Leitud ja arvutatud külmumistemperatuuride erinevuse suurust iseloomustatakse van't Hoffi koefitsiendi (i) abil, mis kujutab endast katseliselt leitud ja Raoult'i valemi järgi arvutatud külmumistemperatuuri alanemise väärtuste jagatist.

$$i = \frac{\Delta t_{\text{kats.}}}{\Delta t_{\text{arv.}}}$$

Näiteks dissotsiatsiooni arvestamata Raoult'i valemi järgi arvutatud külmumistemperatuuri alanemise väärtuseks lahuse puhul, mis sisaldab 1000 g vee kohta 0,1 g-mooli KCl, on

$$\Delta t_{\text{arv.}} = 0,1 \cdot 1,86 = 0,186^{\circ}$$

Tegelik, katseliselt leitud alanemine $\Delta t_{\text{kats.}}$ on aga KCl molekuli dissotsieerumise tõttu suurem:

$$\Delta t_{\text{kats.}} = 0,336^{\circ}$$

Järelikult on van't Hoffi koefitsient:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{kats.}}}{\Delta t_{\text{arv.}}} = \frac{0,336}{0,186} = 1,81.$$

Dissotsiatsiooniastme α ja van't Hoffi koefitsiendi i vahel on sõltuvus, mis võimaldab arvutada α :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Tähega n märgitakse ionide arvu, milleks antud elektrolüüdi molekul lahuses laguneb. Tugevate elektrolüütide puhul on katseliselt leitud α väärtus näivaks dissotsiatsiooniastmeks. Mittetäielik dissotsieerumine nähtub ka suuruste i ja n arvuliste väärtuste võrdlemisest. Kui $i < n$, siis kas ei ole dissotsiatsioon täielik või on tegemist näiva dissotsiatsiooniastmega.

Järgnevalt on esitatud kaks arvutusnäidet dissotsiatsi-

oonlastme määramise kohta krüoskoopilise meetodiga.

Näide 1. Arvutada $Al_2(SO_4)_3$ näiv dissotsiatsiooniaste teades, et leitud külmumistemperatuuri alanemine on 2,56 korda suurem väärtusest, mis on saadud dissotsiatsiooni arvestamata.

Lahendus. Vastavalt ülesande tingimustele $i = 2,56$. Et $Al_2(SO_4)_3$ dissotsieerub viieks iooniks, siis $n = 5$. Järelikult

$$\alpha = \frac{2,56 - 1}{5 - 1} = 0,39.$$

Näide 2. Lahus, mis sisaldab 250 g vee kohta 4,1 g $Ca(NO_3)_2$, külmub $-0,461^\circ$ juures. Arvutada kaltsiumnitraadi näiv dissotsiatsiooniaste antud lahuses.

Lahendus. 1000 g vee kohta tuleb $Ca(NO_3)_2$

$$m = \frac{1000 \cdot 4,1}{250} = 16,4 \text{ g.}$$

$Ca(NO_3)_2$ gramm-molekul on 164 g. Antud soola kogus väljendatuna moolides oleks:

$$\frac{16,4}{164} = 0,1.$$

Seega sisaldab antud lahus 1000 g lahusti (vee) kohta 0,1 g-molekuli soola. Lahuse molaalne kontsentratsioon on 0,1.

Külmumistemperatuuri alanemise leidmiseks dissotsiatsiooni arvestamata tuleb rakendada valemit (1), s. o. molaalne kontsentratsioon korrutada vee krüoskoopilise konstandiga:

$$\Delta t_{\text{arv.}} = 0,1 \cdot 1,86 = 0,186^\circ$$

Van't Hoffi koefitsient oleks:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{kats.}}}{\Delta t_{\text{arv.}}} = \frac{0,461}{0,186} = 2,48.$$

$Ca(NO_3)_2$ molekul laguneb kolmeks iooniks, seega $n = 3$. Näiv dissotsiatsiooniaste oleks:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,48 - 1}{3 - 1} = 0,74.$$

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Mida nimetatakse ioonideks?
2. Mida nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks?
3. Mida nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni astmeks?
4. Nimetada nõrku happeid.
5. Nimetada nõrku aluseid.
6. Koostada järgnevate ühendite ioonideks dissotsieerumise võrrandid: NaNO_3 , K_2SO_4 , AlCl_3 , H_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.
7. a) Arvutada MgCl_2 α , kui $i = 2,8$.
b) Arvutada AlCl_3 α , kui $i = 3,1$.
8. Arvutada NaCl -lahuse i , kui $\alpha = 0,95$.
9. Arvutada FeCl_3 -lahuse i teades, et 50% sellest soolast leidub lahuses ioonide kujul.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Lahuste elektrijuhtivus.

Keeduklaasi mahuga 50-100 ml valatakse dest. vett, millesse asetatakse vooluallikaga ühendatud elektroodid, kusjuures vooluahelasse on lülitatud elektrilamp. Kas lamp hakkab hõõguma? Pärast katset lülitada seadeldis otsekohe vooluvõrgust välja.

Teostada sama katse pärast vähese suhkru puistamist keeduklaasis olevasse destilleeritud vette. Kas suhkrulahus juhib elektrit?

Suhkrulahus valada keeduklaasist välja ja korrata katset, kastes elektroode järgemööda 0,1 n väävelhappe-, 0,1 n naatriumhüdrosiidi- ja 0,1 n naatriumkloriidilahusesse. Kui vahetatakse uuritavaid lahuseid, tuleb iga kord loputada keeduklaasi ja ettevaatlikult elektroodide otsi algul kraaniveega, siis destilleeritud veega.

Teha järeldused võetud lahuste elektrijuhtivuse kohta. Anda selgitused.

Katse 2. Tugevate ja nõrkade elektrolüütide lahuste elektrijuhtivus. Valada keeduklaasi vähe 0,3 n äädikhapet ja hinnata selle elektrijuhtivust samal viisil nagu kirjeldatud katses 1. Pöörata tähelepanu lambi hõõgumise intensiivsusele.

Äädikhape valada välja, loputada keeduklaasi ja elektroode veega ja korrata katsed 0,3 n soolhappega. Anda selgitus lambi hõõgumise intensiivsuse kohta.

Katse 3. Erinevused tugevate ja nõrkade elektrolüütide keemilises aktiivsuses.

a) Ühte katseklaasi valada 2-3 ml 2 n soolhapet, teise sama ruumala 2 n äädikhapet. Kummassegi lahusesse heita ligikaudu ühesugused tükikesed tsinki. Soojendada mõlemaid katseklaase, asetades nad keeduklaasis olevasse kuuma vette. Kumb hape toimib tsingile energilisemalt?

b) Kahte kolvikesse puistata ligikaudu 0,5 g hästi peenestatud marmorit ja valada nendesse üheaegselt juurde ligikaudu 15 ml 1 n happeid: ühte soolhapet, teise äädikhapet. Loksutades kolvikeste sisu vaadelda, kas marmor lahustub mõlemates hapetes võrdse kiirusega. Milline hape on tugevam?

Katse 4. Naatriumkloriidi näiva dissotsiatsiooniastme määramine krüoskoopilise meetodiga. Naatriumkloriidi näiva dissotsiatsiooniastme määramiseks on vaja arvutada lahuse külmumistemperatuuri alanemine dissotsiatsiooni mitte arvestades $-\Delta t_{\text{arv.}}$ (vt. teoreetiline osa) ja leida lahuse tegelik külmumistemperatuuri alanemine $-\Delta t_{\text{kats.}}$.

Suhe $\frac{\Delta t_{\text{kats.}}}{\Delta t_{\text{arv.}}}$ annab i väärtuse, mille kaudu arvutatakse α .

takse α .

Lahuse tegeliku külmumistemperatuuri alanemise leidmiseks toimida järgmiselt: Panna külmutussegusse 100 ml destilleeritud vett sisaldav 200-250 ml mahuga keeduklaas. Statiivi rõnga küljes rippuv 0,1^o-ste jaotustega termomeeter asetada selliselt, et selle elavhõbedamahuti ulatuks vette. Jälgida temperatuuri alanemist. Jääkristallide ilmumisel märkida termomeetri näit. Aeglasel rahulikult jahutamisel võib esineda vedeliku ülejahtumine. Sellisel juhul tuleb keeduklaasi kergelt loksutada. Ilmuvad lahusti kristallid ja toimub väike temperatuuri hüpe. Temperatuur, mis püsib pärast hüpet, loetakse vee külmumistemperatuuriks t_1 .

Keeduklaas võtta külmutussegust välja ja lahustada seal 10 g eelnevalt kuivatatud naatriumkloriidi peent pulbrit.

Kui keedusool on täielikult lahustunud, panna klaas lahusega uuesti külmutusse. Lahust segada ja jälgida tähelepanelikult temperatuuri alanemist. Märkida temperatuur t_2 , mille puhul ilmuvad lahusesse esimesed jääkristallid. See on antud lahuse külmumistemperatuur. Saadud andmete alusel arvutada koefitsient i ja naatriumkloriidi näiv dissotsiatsioonaste (vt. näide 2).

Märkmete vorm

Võetud naatriumkloriidi kaal m_1	
Lahusti (vee) kaal m_2	
Lahuse molaalne kontsentratsioon	
Vee krüoskoopiline konstant K	1,86
Külmumistemperatuuri alanemine, mis arvatud dissotsiatsiooni arvestamata $\Delta t_{\text{arv.}}$	
Vee külmumistemperatuur t_1	
Lahuse külmumistemperatuur t_2	
Tegelikult leitud lahuse külmumistemperatuuri alanemine $\Delta t_{\text{kats.}}$	

I O O N I L I S E D
V A H E T U S R E A K T S I O O N I D

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

Vastavalt elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale ei kulge reaktsioonid elektrolüütide lahustes mitte molekulide vahel, vaid ionide vahel, milleks elektrolüütide molekulid dissotsieeruvad. Ioonide ühinemine võib toimuda ainult sel juhul, kui moodustuv aine on kas raskesti lahustuv või nõrk elektrolüüt. Elektrolüütidevahelise vahetusreaktsiooni kulgemise vajalikuks tingimuseks lahuses on raskesti lahustuvate või vähe dissotsieeruvate ainete moodustumine. Kui lähteainete lahustes esinevad ioonid ei ole võimelised moodustama uut, vähe dissotsieeruvat või raskesti lahustuvat ainet, siis nende lahuste segamisel ei kulge mingit reaktsiooni.

Lahustes kulgevaid elektrolüütidevahelisi reaktsioone väljendatakse kõige sagedamini iooniliste võrrandite abil, mida eelistatakse molekulaarsetele võrranditele seetõttu, et nad väljendavad kulgeva reaktsiooni olemust, selle kõige olulisemat külge. Ioonilises võrrandis kirjutatakse molekulide kujul: a) raskesti lahustuvad ühendid (tahked ja gaasilised), b) lahustuvatest ühenditest nõrgad elektrolüüdid. Ioonide kujul kirjutatakse hästi lahustuvad tugevad elektrolüüdid.

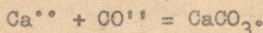
Alljärgnevas tuuakse rida vahetusreaktsioonide näiteid ja esitatakse soovitatav järjekord ioniliste võrrandite koostamiseks.

a) Raskesti lahustuvate ainete moodustumisega kulgevate reaktsioonide ioonilised võrrandid.

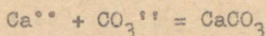
Näide 1. Kaltsiumkloriidi CaCl_2 ja kaaliumkarbonaadi K_2CO_3 vahel kulgeva reaktsiooni molekulaarne skeem on:



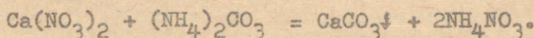
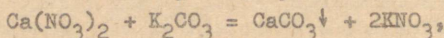
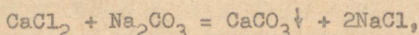
Soolad CaCl_2 ja K_2CO_3 kui tugevad elektrolüüdid esinevad lahusesioonide Ca^{++} , Cl^- , K^+ ja CO_3^{--} kujul. Nende soolade lahuste segamisel K^+ - ja Cl^- -ioonid molekulile ei moodusta (KCl on tugev elektrolüüt) ja nad jäävad lahusesse. Ioonid Ca^{++} , ühinedes CO_3^{--} -ioonidega, moodustavad raskesti lahustuva CaCO_3 molekulile, mis eralduvad sademena. Kulgeva reaktsiooni olemus väljendatakse võrrandiga:



See ongi CaCl_2 ja K_2CO_3 vahel kulgeva reaktsiooni iooniline võrrand. Ioone K^+ ja Cl^- ioonilises võrrandis ei näidata, sest nad ei võta reaktsioonist osa. Tuleb märkida, et iooniline võrrand

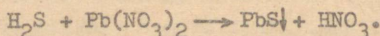


on ka terve rea teiste ainete lahuste vahel toimuvate reaktsioonide väljenduseks. Näiteks:



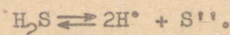
Kõikidel nendel juhtudel kulgeb üks ja seesama protsess: Ca^{++} -ioonide ühinemine CO_3^{--} -ioonidega.

Näide 2. Vähe dissotsieerunud väävelvesiniku ja pliinitraadi reageerimisel saadakse raskesti lahustuv sulfiid PbS . Reaktsiooni molekulaarne skeem on:



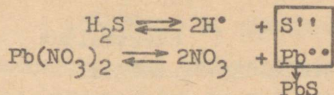
nõrk hape

Väävelvesinikhape on nõrk elektrolüüt, mis ainult vähesel määral dissotsieerub ioonideks H^+ ja S^{--} :



Seetõttu ei ole mitte kõik ioonid, mis kuluvad PbS moodustamiseks, lahuses olemas reaktsiooni algul. H_2S - ja $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lahuste reageerimisel ühinevad S^{--} -ioonid Pb^{++} -ioonidega,

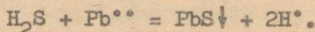
kutsudes sellega esile H_2S ja ioonide H^+ ja S^{2-} vahelise tasakaalu nihkumise paremale; seda võib väljendada skeemiga:



H_2S dissotsieerumise protsess kulgeb niikaua, kui praktiliselt kogu väävelvesinikhape on astunud reaktsiooni. Selle protsessi tulemusena vabanevad H^+ -ioonid, mis enne reaktsiooni olid molekuli koostises. Seepärast kirjutatakse ioonilise võrrandi paremale poolele mitte ainult PbS molekulid, vaid ka H^+ -ioonid.

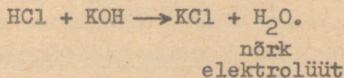
Kuigi see reaktsioon kulgeb ainult ioonide Pb^{2+} ja S^{2-} vahel, kirjutatakse võrrandi vasakule poolele mitte S^{2-} -ioonid, vaid H_2S molekulid. Sellega rõhutatakse, et enne reaktsiooni algust on lahuses põhiliselt H_2S molekulid, kuna S^{2-} -ioonid moodustuvad alles reaktsiooni kulgemisel.

Ioonilise võrrandi lõplikuks koostamiseks tuleb vasakule poole võrdusmärgi kirjutada Pb^{2+} ja valida koefitsiendid. Saame võrrandi:

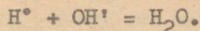


b) Vähe dissotsieeruvate ainete moodustumisega kulgevate reaktsioonide ioonilised võrrandid.

Näide 3. HCl - ja KOH -lahuste kokkuvalamisel kulgeva reaktsiooni skeem on



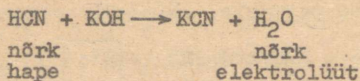
Et HCl , KOH ja KCl on hästi lahustuvad tugevad elektrolüüdid, H_2O aga praktiliselt ei dissotsieeru, võib selle reaktsiooni olemust väljendada järgmise ioonilise võrrandiga:



See iooniline võrrand väljendab mitte ainult HCl ja KOH vahelist reaktsiooni, vaid ükskõik millise tugeva happe neutraliseerimist ükskõik millise tugeva alusega.

Näide 4. Nõrga vesiniktsüaniidhappe (e. sinihappe) HCN neutraliseerimise reaktsioon kaaliumhüdrosiidiga kulgeb

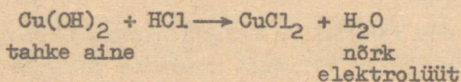
järgmise skeemi järgi:



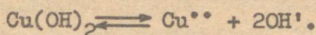
Selle reaktsiooni iooniline võrrand on:



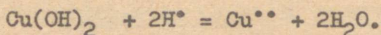
Näide 5. Paljud ained, mis vees ei lahustu, lahustuvad hästi hapetes või leelistes. Näiteks vees mittelahustuvad alused lahustuvad tugevates hapetes. Vask(II)hüdrosiidi ja soolhappe vahelise reaktsiooni skeem on:



Tahke aine Cu(OH)_2 molekulide ja lahuses oleva minimaalse koguse Cu^{**} ja OH' -ioonide vahel on tasakaal:



Happe lisamisel seotakse hüdrosiidiioonid vesinikioonide poolt praktiliselt dissotsieerumata vee molekulideks. Tasa-kaal nihkub paremale ja sade lahustub järk-järgult. Cu(OH)_2 ja soolhappe vahelist reaktsiooni väljendatakse ioonilise võrrandiga



Läbiarutatud näidete alusel võib iooniliste võrrandite koostamiseks soovitada alltoodud järjekorda.

1. Kirjutada reaktsiooni molekulaarne skeem.
2. Määrata, millise aine moodustumine põhjustas reaktsiooni kulgemise ja kirjutada selle aine valem reaktsioonivõrrandi paremale poolele.
3. Selgitada, millised ioonid kulutati selle aine moodustamiseks. Kui need ioonid esinesid juba lähteainete lahustes, siis tuleb kirjutada võrdusmärgist vasakule poole nende sümbolid.

Kui aga ioonid moodustusid alles reaktsiooniprotsessis tahkest või vähe dissotsieeruvast ühendist, siis tuleb kirjutada aine valem, millest nad moodustusid.

4. Reaktsioonivõrrandi paremal poolel näidata ioonid,

mis ilmusid lahusesse reaktsiooni tulemusena.

5. Valida koefitsiendid.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

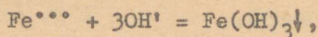
1. Mis on vahetusreaktsiooni kulgemise vajalikuks tingimuseks?
2. Millised ained kirjutatakse ioonilises võrrandis molekuli-
dena, millised ioonidena?
3. Kirjutada tugeva aluse ja tugeva happe vahel kulgeva neut-
raliseerimisreaktsiooni iooniline võrrand.
4. Kirjutada järgmiste ainete vahel kulgevate reaktsioonide
ioonilised võrrandid:
 - a) kaaliumtsüaniid ja väävelhape,
 - b) vask(II)sulfaat ja naatriumhüdrosiid,
 - c) baariumhüdrosiid ja lämmastikhape,
 - d) tsinkkarbonaat ja soolhape,
 - e) kroom(III)hüdrosiid ja väävelhape,
 - f) süsihape ja kaaliumhüdrosiid.
5. Valida ained, millevahelised reaktsioonid väljendatakse
järgmiste iooniliste võrranditega:
 - a) $Zn^{2+} + 2OH^{-} = Zn(OH)_2 \downarrow$,
 - b) $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS \downarrow$,
 - c) $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3 \downarrow$,
 - d) $CN^{-} + H^{+} = HCN$.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Reaktsioonid, mis kulgevad raskesti lahustuvate
ühendite moodustumisega.

- a) Kolme katseklaasi valada à 2-3 ml: esimesse 0,2 n
naatriumsulfaadi Na_2SO_4 lahust, teise 0,2 n tsinksulfaadi
 $ZnSO_4$ lahust, kolmandasse 0,2 n ammoniumsulfaadi $(NH_4)_2SO_4$
lahust. Igasse katseklaasi lisada sama ruumala 0,2 n baarium-
kloriidi $BaCl_2$ lahust. Kõikides katseklaasides moodustub
baariumsulfaadi $BaSO_4$ sade. Kirjutada reaktsioonide molekuli-
laarsed võrrandid ja üks ühine iooniline võrrand.
- b) Teostada reaktsioon, mis on väljendatav ioonilise

võrrandiga



kasutades selleks laboratooriumi töölaual riiulil olevaid reaktiive. Reaktiivide soovitatav kontsentratsioon on 0,2 n. Kirjutada reaktsiooni molekulaarne võrrand. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sade säilitada katseks 2c.

c) Ühte katseklaasi valada 2-3 ml 0,2 n kaadmiumsulfaadi CdSO_4 lahust, teise sama ruumala 0,2 n vask(II)sulfaadi lahust. Kumbagi katseklaasi valada juurde vesiniksulfiidi (H_2S) vett. Katse teostada tõmbekapis! Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed ja ioonilised võrrandid. Moodustunud sulfiidide valemite alla kirjutada nende värvus.

Katse 2. Reaktsioonid, mis kulgevad vähe dissotsieerivate ühendite moodustumisega.

a) Valada katseklaasi 2-3 ml 0,2 n naatriumatsetaadi lahust $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ja lisada natuke 0,2 n soolhapet. Lõhna abil leida, et reaktsioonil moodustub äädikhape. Kirjutada reaktsiooni molekulaarne ja iooniline võrrand.

b) Katseklaasis olevasse vähesesse vette puistata naotsatäis pulbriks peenestatud kriiti (CaCO_3) ja lisada sinna natuke 0,2 n soolhapet. Milline gaas eraldub seejuures? Koostada reaktsiooni molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.

c) Kasutades katsest 1b järelejäänud raud(III)hüdrosiidi sadet, teostada reaktsioon, mis on väljendatav järgmise ioonilise võrrandiga.



Kirjutada reaktsiooni molekulaarne võrrand.

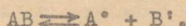
T ö ö 10

I O O N I L I S E T A S A K A A L U N I H K U M I N E J A L A H U S T U V U S K O R R U T I S

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

Ioonilise tasakaalu nihkumine

Nõrga elektrolüüdi dissotsieerumine on pöörduv protsess ja seda väljendatakse üldise võrrandiga:



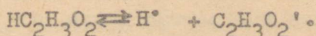
Vastavalt massi toime seadusele on

$$\frac{[A^{\circ}] \cdot [B^{\circ}]}{[AB]} = K.$$

See valem näitab, et nõrga elektrolüüdi lahuses on ioonide kontsentratsioonide korrutise suhe mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsioonisse võrdne mingi konstantse suurusega K, mida nimetatakse dissotsiatsioonikonstandiks.

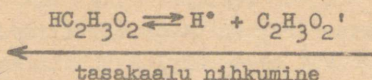
Elektrolüüdi tugevust, s. o. võimet dissotsieeruda ioonideks, võib iseloomustada dissotsiatsioonikonstandi väärtuse abil. Mida tugevam on elektrolüt, seda suurem on ioonide kontsentratsioon ja seda suurem on dissotsiatsioonikonstandi K väärtus. Erinevusena dissotsiatsiooniastmest ei sõltu dissotsiatsioonikonstant elektrolüüdi kontsentratsioonist lahuses. Ühe lahuses oleva iooni kontsentratsiooni muutmine kutsub esile ioonilise tasakaalu nihkumise, konstant K aga selle juures ei muutu.

Näide. Äädikhape dissotsieerub võrrandi järgi:

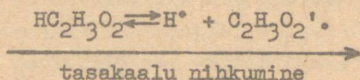


Kui selle happe lahusele lisada mingit tema hästi lahustuvat

soola, mis annab suure hulga $C_2H_3O_2'$ -ioone, näiteks $NaC_2H_3O_2$, siis nihkub eeltoodud tasakaal äädikhappe molekulide moodustumise suunas

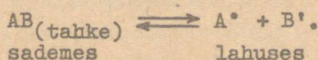


Kui lisada aga äädikhappelahusele leelist, siis hüdroksiidioonid hakkavad siduma vesinikioone ($OH' + H^+ = H_2O$) ja tasakaal nihkub äädikhappe dissotsieerumise suunas.



Lahustuvuskorrutis

Kui raskesti lahustuva tugeva elektrolüüdi küllastatud lahus on kokkupuutes oma tahke faasiga, siis avaldub järgmine tasakaal:



Rakendades massi toime seadust võib kirjutada:

$$\frac{[A^+] \cdot [B']}{[AB(\text{tahke})]} = K$$

või

$$[A^+] \cdot [B'] = [AB(\text{tahke})] \cdot K.$$

Korrutis $[AB(\text{tahke})] \cdot K$ on konstantne suurus. Järelikult ka ioonide kontsentratsioonide korrutis $[A^+] \cdot [B']$ raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastatud lahuses on konstantne suurus (antud temperatuuril). Seda suurust nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja märgitakse L_{AB} .

$$[A^+] \cdot [B'] = L_{AB}.$$

Ioonide kontsentratsiooni väljendatakse gramm-ioonides liitri kohta. Gramm-ioon on antud iooni grammide hulk, mis on võrdne iooni kaaluga süsinikühikutes. Näiteks on Ca^{++} gramm-ioon võrdne 40,008 g ja NO_3' gramm-ioon on võrdne $14,008 + 16 \cdot 3 = 62,008$ g.

Lahustuvuskorrutis iseloomustab elektrolüüdi lahustumisvõimet. Mida väiksem on lahustuvuskorrutis, seda väiksem on ka lahustuvus.

Alljärgnevalt on esitatud näiteid lahustuvuskorrutise valemil kasutamise kohta, sademete moodustumise ja lahustamisega seotud küsimuste kvantitatiivseks käsitlemiseks.

Lahustuvuse arvutamine lähtudes lahustuvuskorrutisest

Näide 1. AgCl lahustuvuskorrutis on $1,2 \cdot 10^{-10}$. Arvutada AgCl lahustuvus, väljendades see grammides liitri kohta.

Lahendus. Vastavalt katse tingimustele:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}.$$

Et tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad täielikult, siis moodustub igast lahuses olevast AgCl molekulist üks Ag^+ -ioon ja üks Cl^- -ioon.

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-10}} =$$

lahustunud
hõbekloriidi
kontsentratsioon

$$= 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mooli/liitris.}$$

Leitud hõbekloriidi molaarse kontsentratsiooni korrutamisel hõbekloriidi molekulkaaluga saadakse kontsentratsioon grammides liitri kohta:

$$1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 143,4 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/liitris.}$$

Lahustuvuskorrutise arvutamine lähtudes lahustuvusest

Näide 2. Kaltsiumkarbonaadi küllastatud lahus sisaldab 1 liitris 0,007 g seda soola. Arvutada lahustuvuskorrutis.

Lahendus. CaCO_3 molekulkaal on 100. Lahustuvus liitri kohta väljendatuna moolides on

$$0,007 : 100 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mooli/liitris.}$$

Et igast CaCO_3 molekulist saadakse üks Ca^{2+} -ioon ja üks CO_3^{2-} -ioon, siis saadakse ka igast CaCO_3 moolist üks grammioon Ca^{2+} ja üks grammioon CO_3^{2-} .

Järelikult

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/liitris.}$$

Kaltsiumkarbonaadi lahustuvuskorrutis on seega

$$L_{\text{CaCO}_3} = 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot 7,0 \cdot 10^{-5} = 4,9 \cdot 10^{-9}.$$

Sademe moodustumine lahuste reageerimisel

Küsimuse lahendamisel, kas tekib mingite lahuste reageerimisel sadet, tuleb lähtuda sellest, et sade moodustub ainult siis, kui lahuses olevate ionide kontsentratsioonide korrutis ületab saadava aine lahustuvuskorrutise.

Näide 3. Kas moodustub CaC_2O_4 sadet ($L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$),

kui segada võrdsed ruumalad 0,001-molaarset CaCl_2 -lahust ja 0,001-molaarset $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -lahust?

Lehendus. Et võeti võrdsed ruumalad mõlemat lahust, siis on saadud segu ruumala kaks korda suurem ükskõik kumma ühe lähtelahuse ruumalast. Siit järgneb, et CaCl_2 ja $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kontsentratsioonid on segus kaks korda väiksemad kui lähtelahustes.

$$\begin{aligned} [\text{CaCl}_2] &= [\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,001 \cdot 0,5 = 0,0005 = \\ &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ mooli/liitris.} \end{aligned}$$

CaCl_2 molekuli dissotsieerumisel moodustub üks Ca^{2+} -ioon ja $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ molekuli dissotsieerumisel üks $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioon.

Seega:

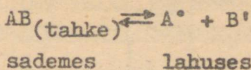
$$\begin{aligned} [\text{CaCl}_2] &= [\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \\ &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/liitris.} \end{aligned}$$

Ca^{2+} - ja $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide kontsentratsioonide korrutis $5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ on suurem CaC_2O_4 lahustuvuskorrutisest ($2,6 \cdot 10^{-9}$), seepärast CaC_2O_4 sade moodustub.

Samanimeliste ionide kontsentratsiooni suurendamise toime

Ioone, millest sade on moodustunud, nimetatakse sademega samanimelisteks ionideks. Raskesti lahustuva elektrolüüdi

küllastatud lahuses esinev tasakaal



nihkub samanimeliste ioonide lisamisel sademe moodustumise suunas.

Näide 4. Antud BaSO_4 -lahus on ruumitemperatuuril küllastatud. $L_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. BaSO_4 molekul dissotsieerub üheks

Ba° -iooniks ja üheks SO_4° -iooniks, järelikult

$$[\text{Ba}^{\circ}] = [\text{SO}_4^{\circ}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}.$$

Kui suurendada $[\text{SO}_4^{\circ}]$ kuni $1 \cdot 10^{-2}$ g-iooni liitris, siis ületab

Ba° ja SO_4° kontsentratsioonide korrutis ($1,05 \cdot 10^{-5}$ ·

$1 \cdot 10^{-2} = 1,05 \cdot 10^{-7}$) lahustuvuskorrutise ($1,1 \cdot 10^{-10}$) ja teatud hulk BaSO_4 sadeneb välja. Sademe moodustumine jätkub, kuni lahuses olevate ioonide kontsentratsioonide korrutis osutub võrdseks lahustuvuskorrutisega.

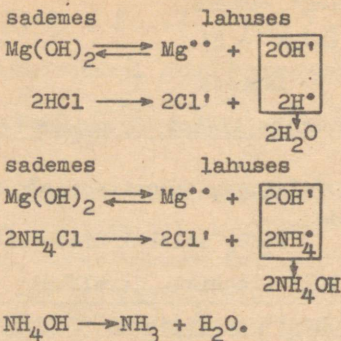
Samanimeliste ioonide kontsentratsiooni vähendamise toime

Elektrolüüdi küllastatud lahuses, mis on kontaktis tahke faasiga, kutsub ioonide kontsentratsioonide vähendamine esile sademe lahustumise.

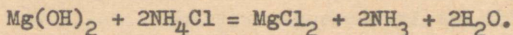
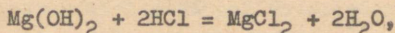
Ioonide kontsentratsiooni vähenemist lahuses on võimalik esile kutsuda ainete lisamisega, mis seovad vastavaid ioone vähedissotsieeruvateks molekulideks.

Näide 5. Magneesiumhüdroksiid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ei lahustu mitte ainult hapetes, vaid ka ammooniumsoolades. Seletub see sellega, et nii happe H° -ioonid kui ka ammooniumkloriidi NH_4° -ioonid seovad OH° -ioone, moodustades vähe dissotsieerunud elektrolüütide molekule. OH° -ioonide kontsentratsiooni vähenemise tõttu lahuses muutub Mg° - ja OH° -ioonide kontsentratsioonide korrutis väiksemaks $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lahustuvuskorrutisest, ja selleks et uuesti püstituks lahustuvuskorrutisega määratud tasakaal, peab osa sadet lahustuma. Magneesiumhüdroksiidi lahustumist happes ja ammooniumsoolades võib kujutada järgmis-

te skeemide abil:



Nagu nähtub esitatud skeemidest, põhjustab nii NH_4^+ -ioonide kui ka H^+ -ioonide lisamine tasakaalu nihkumise paremale, s. o. sademe lahustumise suunas. Molekulaarsel kujul võib eeltoodud reaktsioone väljendada järgmiselt:



KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

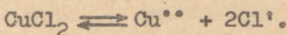
1. Mida nimetatakse dissotsiatsioonikonstandiks? Kirjutada valem üldkujul.
2. Kuidas saab esile kutsuda ioonilise tasakaalu nihkumist?
3. Mida nimetatakse lahustuvuskorrutiseks? Kirjutada valem üldkujul.
4. Kuidas mõjutab samanimeliste ionide lisamine sademe lahustuvust?
5. Kuidas mõjutab samanimeliste ionide kontsentratsiooni vähendamine sademe lahustumist? Kuidas saab ionide kontsentratsiooni vähendada?
6. Mis toimub, kui PbCl_2 küllastatud lahusele lisada $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ küllastatud lahust? Anda seletus (vrdl. näide 4).
7. Kas CaCO_3 sadeneb, kui 100 ml-le 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -lahusele lisada sama ruumala 0,001 M Na_2CO_3 -lahust? Vastus motiveerida (vrdl. näide 3).

Katse 1. Ioonilise tasakaalu nihkumine elektrolüüdi ühe iooni kontsentratsiooni suurendamise tagajärjel.

a) Kahte katseklaasi valada à 2-3 ml 0,1 n äädikhapet ja à 2-3 tilka indikaatorit (metüüloranži). Ühte katseklaasi puistata vähe kristalset naatriumatsetaati. Katseklaasi sisu segada hästi. Miks muutub lahuse värvus?

b) Kahte katseklaasi valada à 2-3 0,2%-list ammooniumhüdrosiidilahust ja 2-3 tilka fenoolftaleiini. Lahus omandab roosa värvuse. Ühte katseklaasi lisada mõni kristallike ammooniumkloriidi ja loksutada hästi. Võrrelda värvusi katseklaasides. Selgitada, miks värvus muutus.

c) Vask(II)kloriidi lahuse iooniline tasakaal on väljendatav võrrandiga:



Vask(II)kloriidi vesilahuse värvus muutub sõltuvalt molekulide CuCl_2 (rohelist) ja hüdratiseerunud Cu^{2+} -ioonide (helesinised) kontsentratsioonist.

Valada kahte katseklaasi à 2-3 ml kontsentreeritud CuCl_2 -lahust ja lisada ühte nendest mõne kloriidi (NaCl , CaCl_2 jne.) kontsentreeritud lahust. Jälgida värvuse muutumist katseklaasis, kuhu lisati kloriid. Anda seletus.

d) Valada katseklaasi 2-3 ml kontsentreeritud CoCl_2 -lahust (roosa) ja lisada 3-4 tilka kontsentreeritud soolhapet. Miks muutub lahuse värvus?

Katse 2. Sademete moodustumine.

a) Valada katseklaasi 3-5 ml küllastatud CaCO_3 -lahust ja lisada 2-4 tilka kontsentreeritud kaltsiumkloriidilahust. Seletada, miks ilmuvad kaltsiumsulfaadi kristallid.

b) Kahte väiksesse keeduklaasi valada kumbagi 20 ml 0,1 n $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lahust. Ühte keeduklaasi lisada 20 ml 0,5 n NaCl -lahust, teise 5 ml 0,5 n NaCl -lahust ja 15 ml destilleeritud vett. Kumbes klaasis ilmub sade? Millised on Pb^{2+} - ja Cl^- -ioonide kontsentratsioonid enne ja pärast lahuste segamist?

Arvutada ioonide kontsentratsioonide korrutised segudes. Millisel juhul on see korrutis suurem $PbCl_2$ lahustuvuskorrutisest? $PbCl_2$ lahustuvuskorrutis ruumitemperatuuril on $[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Märkmete vorm

		$\frac{[Pb^{2+}]}{g\text{-iooni liitris}}$	$\frac{[Cl^-]}{g\text{-iooni liitris}}$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$
1.	Lähtelahus
klaas	Pärast segamist
2.	Lähtelahus
klaas	Pärast segamist

c) Valada väiksesse keeduklaasi 10 ml 1,0 n $Pb(NO_3)_2$ -lahust ja samuti 10 ml 1,0 n KCl-lahust. Segada. Jätta seisma $PbCl_2$ põhjasettimiseni. Vedelik filtreerida. Filtraat jaotada kahte ossa. Ühele lisada 2-3 ml 0,1 n KCl-lahust, teisele niisama palju 0,1 n KI-lahust. Selgitada, miks moodustub PbI_2 sade, ei moodustu aga $PbCl_2$ sade. Vastavate soolade lahustuvuskorrutised ruumitemperatuuril on järgmised:

$$L_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}; \quad L_{PbI_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}.$$

Katse 3. Sademete lahustamine.

a) Kolme katseklaasi valada à 2-3 ml 1 n magneesiumkloriidilahust ja à 3-4 ml 1%-list ammoniaagilahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Ühte katseklaasi lisada 5-6 ml kontsentreeritud soolhapet, teise 5-6 ml kontsentreeritud (20-25%-list) ammooniumkloriidilahust, kolmandasse (jäáb võrdluseks) niisama palju vett. Mis toimub? Anda seletus näite 5 alusel.

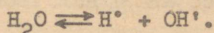
b) Kahte katseklaasi puistata mõned kristallikesed kaltsiumoksalaati CaC_2O_4 . Ühte katseklaasi lisada 0,1 n soolhapet, teise 0,1 n äädikhapet. Millises happes lahustub kaltsiumoksalaat, millises mitte? Anda seletus, lähtudes soolhappe, äädikhape ja oblikhappe dissotsiatsioonistmetest,

K E S K K O N N A R E A K T S I O O N

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Vee iooniline korrutis

Vesi on väga nõrk elektrolüüt. Ta dissotsieerub järgmise võrrandi järgi:



22°C juures leidub ühes liitris vees ionideks dissotsieerunud vee molekulidele ainult üks kümnemiljondik gramm-molekuli. Massi toime seaduse rakendamisel vee dissotsiatsiooni puhul saame:

$$\frac{[\text{H}^{\circ}] \cdot [\text{OH}^{\circ}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \text{või}$$

$$[\text{H}^{\circ}] \cdot [\text{OH}^{\circ}] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

Et vee dissotsiatsiooniaste on äärmiselt madal, siis võib dissotsieerumata H₂O molekulide kontsentratsiooni lugeda konstantseks, ja seda mitte ainult puhtas vees, vaid ka igas lahjendatud vesilahuses. Asendades korrutise K·H₂O uue konstantiga K_{vesi}, võib kirjutada:

$$[\text{H}^{\circ}] \cdot [\text{OH}^{\circ}] = K_{\text{vesi}} \quad (1)$$

K_{vesi} on antud temperatuuril konstantne suurus, seda nimetatakse vee iooniliseks korrutiseks. 22°C juures on:

$$[\text{H}^{\circ}] \cdot [\text{OH}^{\circ}] = K_{\text{vesi}} = 10^{-14}$$

Et igast H₂O molekulist moodustub üks H[°]-ioon ja üks OH[°]-ioon, siis on puhtas vees ja neutraalsetes lahustes [H[°]] = [OH[°]], seega

$$[\text{H}^{\circ}] = [\text{OH}^{\circ}] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}.$$

Vee ioonilise korrutise valemist (1) nähtub, et nii vesinikioonide kui ka hüdroksiidioonide kontsentratsioon ei saa ühelgi tingimusel võrdsuda nulliga, sest sellisel juhul peaks ka K_{vesi} võrduma nulliga. Järelikult esineb happelises keskkonnas mitte ainult H^+ -ioone, vaid ka OH^- -ioone ja vastupidi: leelises keskkonnas esineb OH^- -ioonide kõrval alati H^+ -ioone, ükskõik kui kõrge ka ei oleks selle leelise OH^- -ioonide kontsentratsioon. Kui puhtale veele lisatakse mingit hapet, suureneb vesinikioonide kontsentratsioon, vastavalt aga väheneb hüdroksiidioonide kontsentratsioon, nii et K_{vesi} jääks konstantseks.

Valemis (1) väljenduv H^+ - ja OH^- -ioonide kontsentratsioonide vaheline sõltuvus võimaldab kvantitatiivselt iseloomustada iga lahust, kui märgitakse ära ainult lahuse H^+ -ioonide kontsentratsioon.

Neutraalses lahuses: $[\text{H}^+] = 10^{-7} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}$;

happelises lahuses: $[\text{H}^+] > 10^{-7} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}$;

leelises lahuses: $[\text{H}^+] < 10^{-7} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}$.

Kui teatakse lahuse vesinikioonide kontsentratsiooni, võib arvutada hüdroksiidioonide kontsentratsiooni, ja vastupidi.

Näited.

1) Arvutada hüdroksiidioonide kontsentratsioon, kui vesinikioonide kontsentratsioon on 10^{-3} .

Lahendus. Et valemi (1) põhjal $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{\text{H}^+}$, siis

saame $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$; hüdroksiidioonide kontsentratsioon on $10^{-11} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}$.

2) Arvutada vesinikioonide kontsentratsioon, kui

$[\text{OH}^-] = 10^{-5}$.

Lahendus.

$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$; vesinikioonide kontsentratsioon

on $10^{-9} \frac{\text{g-iooni}}{\text{liitris}}$.

VesinikekspONENT (pH)

Lahuste happelisuse ja leelisuse iseloomustamine negatiivsete astmenäitajatega arvudega on ebamugav. Keskkonna reaktsioon väljendatakse tavaliselt vesinikioonide kontsentratsiooni negatiivse logaritmina, nn. vesinikeksponeendina, mille tähistuseks on pH. Seega

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+].$$

Alltoodud skaala näitab $[\text{H}^+]$ ja pH muutumist sõltuvalt keskkonna reaktsioonist.

$[\text{H}^+]$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
<p>Happelisus suureneb ←</p> <p>→ Leelisus suureneb</p>														
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Järgnevalt on esitatud näiteid vesinikeksponeendi arvutamise kohta, lähtudes vesinikioonide või hüdroksiidioonide kontsentratsioonist, ja vastupidi.

Näited

1. Arvutada 0,0001 n soolhappe pH, kui dissotsiatsioon lugeda täielikuks.

Lahendus. $[\text{H}^+] = 0,0001 = 10^{-4}$;

$\text{pH} = 4$.

2. Arvutada 0,01 n kaaliumhüdroksiidilahuse pH, kui dissotsiatsioon lugeda täielikuks.

Lahendus. $[\text{OH}^-] = 0,01 = 10^{-2}$;

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}; \quad \text{pH} = 12.$$

3. $[H^+] = 4 \cdot 10^{-7}$, arvutada pH.

Lahendus. $\lg[H^+] = \lg 4 + (-7)$; $-\lg[H^+] = -\lg 4 + 7 =$
 $= -0,6 + 7 = 6,4$;

pH = 6,4.

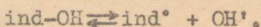
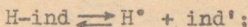
4. pH = 5,4, arvutada $[H^+]$.

Lahendus. Suuruse 5,4 kirjutame 6,0 - 0,6; $-\lg[H^+] =$
 $= 6,0 - 0,6$; $\lg[H^+] = -6,0 + 0,6$; $[H^+] = 10^{-6} \cdot 4$;
 $[H^+] = 4 \cdot 10^{-6}$.

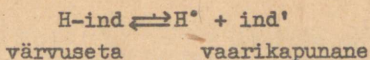
Indikaatorid

Kõige sagedamini määratakse keskkonna reaktsiooni indikaatorite abil. Indikaatorid on ained, mille värvus muutub koos vesinikioonide kontsentratsiooni muutumisega lahuses. Nad on kas nõrgad orgaanilised happed või nõrgad alused, mille mittedissotsieerunud molekulide värvus erineb dissotsieerumisel saadavate ionide värvusest. Näiteks tuntuima indikaatori - lakmuse - mittedissotsieerunud molekulid on punased, anioonid aga sinised. Teise tuntud indikaatori fenoolftaleiini molekulid on värvuseta, aga anioonid intensiivselt vaarikapunased. Värvuste erinemine on seletatav ionide ehituse erinemisega molekulide ehitusest.

Indikaatorite koostist võib tinglikult väljendada valemita H-ind ja ind-OH, kus ind tähendaks komplitseeritud orgaanilistiooni - esimesel juhul aniooni, teisel juhul katiooni. Kasutades toodud märkimisviisi, võib kirjutada nende nõrkade hapete või aluste dissotsiatsiooni võrrandid järgmisel kujul:



Kui indikaatorilahusele lisatakse hapet või leelist, s. o. suurendatakse või vähendatakse vesinikioonide kontsentratsiooni, nihkub indikaatori dissotsiatsiooni tasakaal - dissotsieerumata molekulide ja ionide kontsentratsioonide suhe muutub ja tulemuseks on lahuse värvuse muutumine. Näiteks fenoolftaleiin on nõrk hape ja dissotsieerub võrrandi järgi:



Fenoolftaleiinilahusele happe lisamisel nihkub tasakaal H^+ -ioonide kontsentratsiooni tõstmise tagajärjel vasakule, s. o. suunas, kus moodustuvad värvuseta molekulid (H-ind). Leelise (OH' -ioonide) lisamisel seotakse H^+ -ioonid ($\text{OH}' + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$) ja tasakaal nihkub paremale, s. o. vaarikapunase värvusega ionide ind' kontsentratsiooni suurenemise suunas.

Lahuse pH järkjärgulise muutumisega kaasnevat indikaatori värvuse muutumist täheldab silm ainult teatud kindlas piirkonnas. Näiteks on pH 4 juures lakmusel punane värvus ja see ei muutu vesinikioonide kontsentratsiooni suurenemisega; pH 8 juures aga on lakmusel sinine värvus, mis ei muutu vesinikioonide kontsentratsiooni vähendamisel. Intervallid pH 5-st pH 8-ni toimub lakmuse värvuse järkjärguline üleminek punasest siniseks. Vahemaad kahe pH väärtuse vahel, mille piirides toimub antud indikaatori värvuse muutumine, nimetatakse indikaatori pöördealaks ehk indikaatori intervalliks. Metüülpuna muudab oma värvust silmale märgatavalt pH 4,2-st 6,2-ni, fenoolftaleiin aga intervallid pH 8,2-st 10,0-ni.

Mõnede indikaatorite tabel

Indikaatori nimetus	Värvus indikaatori pöördealast madalamate pH väärtuste puhul	Indikaatori pöördeala	Värvus indikaatori pöördealast kõrgemate pH väärtuste puhul
Metüüloranž	punane	3,2-4,4	kollane
Metüülpuna	punane	4,2-6,2	kollane
Lakmus	punane	5,0-8,0	sinine
Fenoolpuna	kollane	6,8-8,2	punane
Fenoolftaleiin	värvuseta	8,2-10,0	vaarikapunane

Indikaatorite värvuste muutumist sõltuvalt vesinikioonide kontsentratsioonist kasutatakse pH kolorimeetriliseks määramiseks, mis, võrreldes teiste pH määramise meetoditega,

on kõige lihtsamini teostatav.

Teatud indikaatorite segamisel võib valmistada nn. uni-versaalindikaatori, mis vastavalt pH muutumisele omandab järk-järgult mitmesuguseid värvusi ja mida võib kasutada pH ligikaudseks määramiseks küllaltki ulatusliku osa piirides. Laialdaselt kasutatakse universaalindikaatoritega immutatud filterpaberi ribasid, mis teevad pH ligikaudse määramise eriti lihtsaks. Selliste indikaatoripaberitega peab olema kaasas värvuste skaala, mille vahendusel toimub määramine. Universaalindikaatoritega saab iseloomustada pH-d ainult 0,5 ühiku täpsusega.

Järgnevas katselises osas kasutatakse pH määramiseks indikaatoreid, mis on värvunud ainult leeliseses keskkonnas ja on happelises värvuseta. Indikaatoreid, mis on ainult ühe värvusega, kas siis leeliseses või happelises keskkonnas, nimetatakse ühe värvusega indikaatoriteks. Sellesse rühma kuulub ka fenoolftaleiin.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kirjutada vee ioonilise korrutise valem ja väärtus.
2. Arvutada 0,00001 n leeliselahuse $[H^+]$, lugedes dissotsiatsiooni täielikuks.
3. Mida nimetatakse vesinikeksponentiks?
4. Mida nimetatakse indikaatori pöördealaks?
5. Arvutada 0,001 n lämmastikhappe pH, kui dissotsiatsiooni lugeda täielikuks.
6. Arvutada 0,0001 n naatriumhüdroksiidlahuse pH, kui dissotsiatsiooni lugeda täielikuks.
7. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon on a) $6 \cdot 10^{-3}$, b) $3 \cdot 10^{-5}$.
8. Arvutada lahuse vesinikioonide kontsentratsioon, kui vesinikeksponent on a) 6,3, b) 8,1.

LABORATOORNE TÖÖ

pH määramiseks kasutatava komplekti kirjeldus

Komplekti koosseisu kuuluvad:

1. Universaalindikaator ja paberileht värvuste skaalaga pH ligikaudseks määramiseks.

2. Portselanplaat uuristega katse teostamiseks universaalindikaatoriga. Tilgapipetid. Klaaspulk.

3. Neli indikaatorilahust pH täpsemaks määramiseks:

- a) alfa-dinitrofenool, kasutada pH piirides 2,8-4,4;
- b) gamma-dinitrofenool, kasutada pH piirides 4,0-5,4;
- c) para-nitrofenool, kasutada pH piirides 5,3-7,0;
- d) meta-nitrofenool, kasutada pH piirides 6,8-8,4.

4. Neli rida värvusega võrdluslahuseid kinnisulatatud katseklaasides (kokku 35 etalooni). Igale neljast indikaatorist vastab üks võrdluslahusterida.

5. Jaotustega pipetid à 5 ml.

6. Komparaator, mis võimaldab määrata ka juhul, kui analüüsitud lahus on nõrgalt hägune.

Kirjelatud pH määramise komplekti olulisema osa moodustavad seega neli nitrofenooli, indikaatorit, mis on leeliseses keskkonnas kollased, happelises värvuseeta. Komplekti nimetatakse määramismeetodi printsipi autori biokeemik L. Michaelise järgi sageli Michaelise komplektiks.

pH kolorimeetriline määramine ühe värvusega indikaatorite komplekti abil

Uuritava lahuse pH määratakse algul ligikaudse täpsusega, kasutades universaalindikaatorit. Portselanplaadi uurisesse valada 2-3 ml uuritavat lahust ja lisada 2-3 tilka universaalindikaatorit, segada klaaspulgaga ja hinnata pH, võrreldes lahuse värvust värvuste skaalaga paberil.

Ligikaudseks pH määramiseks võib kasutada ka universaalindikaatoriga immutatud filterpaberiribasid. Need indikaatorpaberid on tavaliselt köidetud väikesteks raamatukesteks, mille "kaane" siseküljel asub skaala.

Kui pH on määratud orienteeruvalt universaalindikaatori abil, valida täpseks määramiseks sobiv ühe värvusega indikaator. Näiteks kui leiti, et ligikaudne pH = 4,5, siis tuleb võtta indikaator gamma-dinitrofenool. Kui osutub, et pH on määratav kahe indikaatoriga, valida see indikaator, mida kasutades uuritav pH on ligemal piirväärtuste keskkohale. Näiteks kui pH ligikaudseks väärtuseks osutus 7, siis ei tule kasutada mitte para-nitrofenooli, vaid meta-nitrofenooli.

Uuritavast lahusest võtta 6 ml puhtasse, eelnevalt sama lahusega uhitud katseklaasi, lisada juurde 1 ml sobivat indikaatorit, segada ja jätta värvuse ilmumiseni 2-3 minutiks seisma. Võrrelda saadud värvusega lahust selle võrdlusvärvuste reaga, mis vastab kasutatud indikaatorile. Uuritava lahuse värvuse intensiivsusega kõige rohkem ühtival võrdluslahuseklaasil märgitud pH-väärtus lugeda uuritava lahuse pH-ks. Kui uuritav lahus on hägune, kasutada komparaatorit. Selleks asetada indikaatoriga käsitlemata uuritava lahusega täidetud katseklaas komparaatori avasse võrdluslahuse taha. Uuritava lahuse taha asetada katseklaas destilleeritud veega. Seda viisi toimides kompenseeritakse uuritava lahuse hägusus.

SOOLADE HÜDROLÜÜS

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Enamiku lihtsoolade vesilahustel on happeline või leeliline reaktsioon, kuigi vastavad soolad dissotsieerumisel vesinikioone ega hüdroksiidioone ei moodusta. Näiteks raud(III)-kloriidi FeCl_3 lahusel on happeline reaktsioon, naatriumkarbonaadi Na_2CO_3 lahustamisel vees saadakse aga leelilise reaktsiooniga lahus. Mainitud nähtus - keskkonna reaktsiooni muutumine - on põhjustatud soola ionide reageerimisest vee ionidega.

Vesi dissotsieerub vähesel määral ionideks H^+ ja OH^- . Soola lahustumisel vees võivad katioonid ühineda vee hüdroksiidioonidega, anioonid aga vesinikioonidega. Kui katioonide ühinemisel OH^- -ioonidega moodustuvad vähe dissotsieeruvad produktid (molekulid või ioonid), siis väheneb seejuures lahuse OH^- -ioonide kontsentratsioon ja ilmub vesinikioonide liig, s. o. lahus omandab happelise reaktsiooni. Soola anioonide ühinemine vee H^+ -ioonidega kutsub esile OH^- -ioonide liia. Lahus muutub sel juhul leeliliseks. Soola ionide reageerimist vee ionidega nimetatakse soolade hüdrolüüsiks.

Hüdrolüüs võib toimuda siis, kui soola ionidest ja vee ionidest võivad moodustuda vähedissotsieeruvad produktid (molekulid või ioonid). Hüdrolüüsi ioonilised võrrandid koostatakse samade reeglite järgi nagu teistegi vahetusreaktsioonide ioonilised võrrandid.

Hüdrolüüsile alluvad kõik soolad, peale selliste, mis on moodustunud tugevast alusest ja tugevast hapest, näiteks NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 , BaCl_2 .

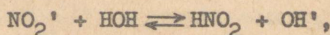
Alljärgnevas on esitatud võimalike hüdroolüüsijuhtude näiteid.

1. Soola hüdroolüüs, kui sool on moodustunud nõrgast hapest ja tugevast alusest.

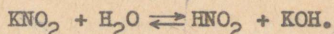
a) Soola moodustanud nõrk hape on ühealuseline, näiteks KNO_2 .

Kaaliumnitrit esineb lahuses ioonidena K^+ ja NO_2^- . K^+ -ioonid ei saa ühineda OH^- -ioonidega, sest kaaliumhüdrosiid KOH on tugev alus. HNO_2 on aga seevastu nõrk hape, mistõttu osa NO_2^- -ioone ühineb vee H^+ -ioonidega, moodustades HNO_2 molekule. Tulemusena ilmub lahusesse hüdroksiidioonide liig ja reaktsioon muutub leeliseks, $\text{pH} > 7$.

KNO_2 hüdroolüüsi iooniline võrrand on:



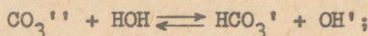
molekulaarne võrrand:



b) Soola moodustanud nõrk hape on kahealuseline, näiteks K_2CO_3 .

Selle soola lahustamisel vees seotakse CO_3^{2-} -ioonid vee H^+ -ioonide poolt ja moodustuvad vähe dissotsieerunud ioonid HCO_3^- .

K_2CO_3 hüdroolüüsi iooniline võrrand:



K_2CO_3 -lahusel on leelise reaktsioon, $\text{pH} > 7$.

Hüdroolüüsi molekulaarne võrrand:

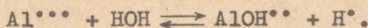


Seega antud juhul ei ole hüdroolüüsiproduktideks mitte hape ja alus nagu KNO_2 hüdroolüüsi puhul, vaid vesiniksool ja alus (täpsemalt HCO_3^- - ja OH^- -ioonid).

2. Soola hüdroolüüs, kui sool on moodustunud tugevast hapest ja nõrgast alusest.

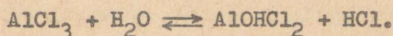
AlCl_3 hüdroolüüsi puhul näiteks reageerivad Al^{3+} -ioonid OH^- -ioonidega ja moodustuvad AlOH^{2+} -katioonid.

Hüdroolüüsi iooniline võrrand:



Ioonilisest võrrandist nähtub, et AlCl_3 hüdrolüüsi tulemuseks on vesinikioonide liia ilmumine, järelikult omandab lahus happelise reaktsiooni, $\text{pH} < 7$.

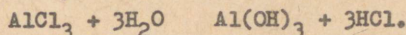
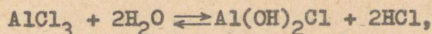
AlCl_3 hüdrolüüsi molekulaarne võrrand:



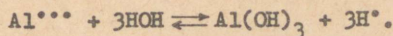
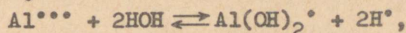
hüdoksiidsool

Hüdrolüüs soola puhul, mis on moodustunud tugevast hapest ja nõrgast alusest, ei kulge tavaliselt mitte aluse moodustumisega, vaid moodustub hüdoksiidsool (hüdoksiidsoola kation).

Sellise soola lahuse soojendamisel või ka lahendamisel hüdrolüüs intensiivistub ja võib kulgeda näiteks soola $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ moodustumiseni või isegi aluse $\text{Al}(\text{OH})_3$ moodustumiseni.

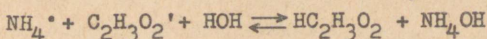


Ioonilisel kujul:

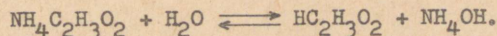


3. Soola hüdrolüüs, kui sool on moodustunud nõrgast alusest ja nõrgast hapest.

Selliste soolade hüdrolüüsil seotakse vee H^+ - ja OH^- -ioonidega nii soola anioon kui ka kation. Hüdrolüüsi produktideks on nõrk hape ja nõrk alus või hüdoksiidsoola kation. Näiteks võib olla ammooniumatsetaadi $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ hüdrolüüs:

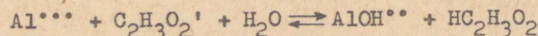


või molekulaarsel kujul:

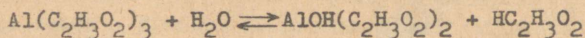


Teise näitena nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdrolüüsi kohta käsitleme alumiiniumatsetaadi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ hüdrolüüsi.

Iooniline võrrand:



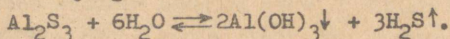
Molekulaarne võrrand:



Nõrga happe ja nõrga aluse soolade lahuste pH sõltub hüdroolüüsi produktide dissotsiatsiooniastmest.

Kõik esitatud hüdroolüüsi reaktsioonid kujutavad endast pöörduvaid protsesse.

Hüdroolüüs on praktiliselt pöördumatu ainult nendel juhtudel, kui hüdroolüüsuv sool on moodustunud väga nõrgast alusest ja väga nõrgast hapest. Sellisel juhul läheb sool täielikult üle vastavaks aluseks ja happeks. Näitena võib esitada alumiiniumsulfiidi Al_2S_3 hüdroolüüsi, mis kulgeb järgmise võrrandi järgi:



Soolalahuse temperatuuri tõstmine tugevdab kõikidel juhtudel hüdroolüüsi. Selle põhjuseks on vee dissotsiatsiooniastme tunduv suurenemine temperatuuri tõstmisel. Mida rohkem aga vesi dissotsieerub, seda rohkem on lahuses H^+ - ja OH^- -ioonid.

Hüdroolüüsi tugevdab ka vee lisamine hüdroolüüsitava soola lahusele, teiste sõnadega lahuse lahjendamine.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Millist protsessi nimetatakse soolade hüdroolüüsiks?
2. Missugune on järgmiste soolade vesilahuste reaktsioon: naatriumsulfiid, vask(II)kloriid, kaaliumtsüaniid, tsinksulfaat, naatriumfluoriid, kaaliumsulfaat, naatriumfosfaat? Soolade kohta, mis hüdroolüüsuvad, kirjutada reaktsiooni molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.
3. Kirjutada järgmiste reaktsioonide võrrandid, silmas pidades võimalikku hüdroolüüsumist:
 - a) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow$
 - b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow$

Arvestada, et alumiiniumsulfiid Al_2S_3 ja raud(III)karbonaat hüdroolüüsuvad täielikult.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Mitmesuguste soolade lahuste reaktsioon.

Eraldi katseklaasidesse valada 2-3 ml: esimesse - destilleeritud vett, teise - K_2CO_3 - või Na_2CO_3 -lahust, kolmandasse - $Al_2(SO_4)_3$ -lahust, neljandasse KNO_3 -lahust. Igasse katseklaasi lisada mõni tilk neutraalset (violetse värvusega) lakmuselahust või panna katseklaasi väikesed tükikesed punast ja sinist lakmuspaberit.

Võrrelda lakmuse värvust soolade lahustes selle värvusega vees. Andmed esitada tabeli kujul. Koostada vastavate soolade hüdrolüüsi ioonilised ja molekulaarsed võrrandid.

Märkmete vorm

Katseklaasi nr.	Lahustunud aine valem	Lakmuse värvus	Keskkoona reaktsioon	pH (kas väiksem või suurem kui seitse)	Kas sool allub hüdrolüüsile
1.					
2.					
3.					
4.					

Katse 2. Hüdrolüüsi tugevnemine lahuse lahjendamisel.

Valada katseklaasi 1-2 ml vismutnitraadi $Bi(NO_3)_3$ lahust ja lahjendada seda veega, kuni ilmub sade. Sade säilitada järgmiseks katseks.

Koostada hüdrolüüsi molekulaarsed ja ioonilised võrrandid teades, et sadenes hüdrosiidsool $Bi(OH)_2NO_3$.

Katse 3. Vesinikioonide kontsentratsiooni suurendamise mõju vismutnitraadi hüdrolüüsi tasakaalule.

Katseklaasi $Bi(OH)_2NO_3$ sademega, mis säilitati celmisest katsest, lisada mõni tilk kontsentreeritud lämmastikhapet. Jälgida sademe lahustumist. Anda seletus.

Katse 4. Temperatuuri toime naatriumatsetaadi
hüdrolüüsile.

3-4 ml-le naatriumatsetaadi $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ lahusele lisada 1-2 tilka fenoolftaleiini ja kuumutada keemiseni. Pöörata tähelepanu roosa värvuse ilmumisele, mis kaob lahuse jahtumisel.

Kirjutada naatriumatsetaadi hüdrolüüsireaktsiooni ioonilised ja molekulaarsed võrrandid. Selgitada täheldatud nähtust, pidades silmas, et fenoolftaleiin on indikaatoriks OH^- -ioonidele.

Katse 5. Täielik hüdrolüüs.

1-2 ml-le alumiiniumsulfaadi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lahusele lisada sama ruumala sooda Na_2CO_3 lahust.

Jälgida süsinikdioksiidi CO_2 eraldumist ja sademe $\text{Al}(\text{OH})_3$ moodustumist. Kirjutada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid, mis väljendavad võetud soolade koos hüdrolüüsumist.

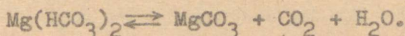
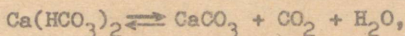
V E E K A R E D U S E M Ä Ä R A M I N E
T I I T R I M I S M E E T O D I L

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

Vee karedust põhjustavad looduslikus vees lahustunud soolad, peamiselt kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Need soolad esinevad enamasti vesinikkarbonaatidena, kloriididena ja sulfaatidena.

Vesinikkarbonaadid püsivad lahustunud olekus vees ainult seni, kuni vees on vaba süsihappegaasi.

Lahust, mis sisaldab kaltsiumi ja magneesiumi vesinikkarbonaate, võib vaadelda tasakaalusüsteemina:



Süsihappegaasi kontsentratsiooni vähendamine lahuses viib tasakaalu nihkumisele, kusjuures vesinikkarbonaadid lagunevad ja moodustuvad vastavad karbonaadid. Et gaaside lahustuvus temperatuuri tõustes väheneb, siis lahuse kuumutamisega võib vesinikkarbonaadid praktiliselt täielikult üle viia raskesti lahustuvateks karbonaatideks.

Vee karedust, mille kutsuvad esile vees lahustunud vesinikkarbonaadid, nimetatakse mööduvaks, eristades viimast püsivast karedusest, mida põhjustavad vees lahustunud sulfaadid, kloriidid ja teised soolad.

Mööduva kareduse ja püsiva kareduse summa moodustab vee uldise kareduse.

Vee karedust väljendatakse kaltsiumi- ja magneesiumioonide milligrammekvivalentide sisaldusega ühes liitris

vees (kuni 1952. aastani väljendati vee karedust kareduskraadides, kusjuures 1 kareduskraad vastab 0,35663 kareduse milligrammekvivalendile). Üks kareduse milligrammekvivalent vastab 20,04 mg/l Ca^{2+} - või 12,16 mg/l Mg^{2+} -sisaldusele.

Mööduvat karedust määratakse tiitrides vee kindlat mahuhulka soolhappega, mille normaalsust teame.

Näide 1. 100 ml vee tiitrimiseks kulub 2,5 ml 0,12 n HCl-lahust. Milline on vee mööduv karedus?

Lahendus. On teada (vt. tööd, kus toimus happe ja leelise kontsentratsiooni määramine tiitrimise teel), et

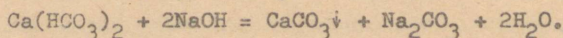
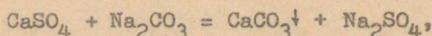
$$100 \cdot N = 2,5 \cdot 0,12,$$

kus N - vee karedust põhjustavate soolade normaalsus (Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ioonide grammekvivalentide hulk).

$$\text{Siit } N = \frac{2,5 \cdot 0,12}{100} = 0,003,$$

s. o. ühes liitris vees sisaldub seega 0,003 grammekvivalenti. Mööduv karedus on 3,0 mg-ekvivalenti/l.

Üldise kareduse määramisel leiab kasutamist tagasitiitrimise meetod, kus uuritavale veele lisatakse liias 0,1 n Na_2CO_3 - ja 0,1 n NaOH-lahuste võrdsetest mahuhulkadest valmistatud segu. Selle juures Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ioonid sadenevad välja:



Reageerimata jäänud Na_2CO_3 ja NaOH hulka määratakse tiitrides 0,1 n HCl-lahusega. Saades teada leeliste segu hulga, mis kulub karedust põhjustavate soolade sadestamiseks, võib kindlaks teha ka vee üldise kareduse.

Näide 2. 100 ml uuritavale veele on lisatud 20 ml 0,1 n leeliste segu lahust. Tagasitiitrimiseks kulub 10,0 ml 0,15 n HCl-lahust.

Lahendus. Tähistades soolhappega tiitritud 0,1 n leeliste segu mahtu V, võib kirjutada:

$$0,1 \cdot V = 10,0 \cdot 0,15,$$

$$\text{kust } V = \frac{10,0 \cdot 0,15}{0,1} = 15 \text{ ml.}$$

Karedust põhjustavate sooladega reageerinud 0,1 n leeliste segu mahuhulk võrdub:

$$20 \text{ ml} - 15 \text{ ml} = 5 \text{ ml}.$$

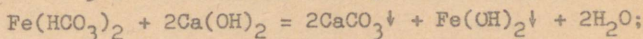
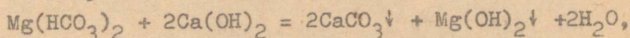
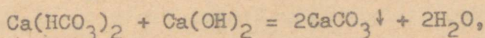
Kulutatud leelise hulk on ekvivalentne uuritavas vees sisalduvate soolade hulga. Kui 100 ml vee peale kulus 5 ml leeliste segu lahust, siis 1 liitri peale kuluks 50 ml. Sellises leeliste segu lahuse hulgas sisaldub $\frac{50 \cdot 0,1}{1000} = 0,005$ grammekvivalenti ehk 5,0 milligrammekvivalenti. Niisama palju milligrammekvivalente sooli sisaldub uuritavas vees. Seega on vee üldine karedus 5,0 mg-ekv/l.

Protsessi, mis viib karedust põhjustavate soolade sisalduse vähenemisele vees, nimetatakse vee pehmemdamiseks.

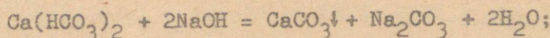
Vee pehmemdamiseks kasutatakse meetodeid, kus katlakivi tekitajad (Ca-, Mg-, Fe-soolad) muudetakse praktiliselt lahustumatuteks ühenditeks. Tuntakse vee pehmemdamise termilisi ja keemilisi meetodeid. Termilisest meetodist rääkisime eespool.

Keemiliste meetodite puhul töödeldakse vett mitmesuguste reagentidega: lubjaga, kaltsineeritud soodaga, naatriumhüdrosiidiga, naatriumfosfaadiga ja teistega. Reaktsioone, mis seejuures toimuvad, võib kirjutada järgmiste reaktsiooni-võrranditega:

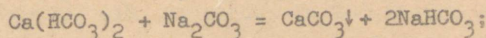
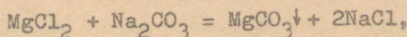
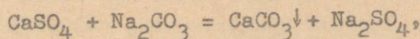
a) lubja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toimel:



b) NaOH toimel:

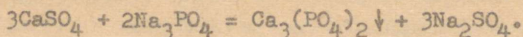


c) kaltsineeritud sooda Na_2CO_3 toimel:



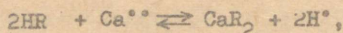
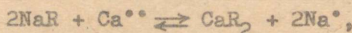
d) naatriumfosfaadi Na_3PO_4 toimel:





Vee pehmemdamiseks kasutatakse sageli mitmesuguseid kationiide. Selleks lastakse karedal veel nõrguda läbi vees praktiliselt lahustumatu tahke materjali, nn. kationiidikihi, millel on võime katioonide vahetamiseks. Ca^{++} - ja Mg^{++} -ioonid seotakse kationiidi poolt ja nende asemel lähevad lahusesse Na^+ - ja H^+ -ioonid.

Reaktsioone, mis seejuures toimuvad, võib kujutada järgmiselt:



kui R on kationiidi keerulise ehitusega anioon.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Veel, mis sisaldab ainult kaltsiumvesinikkarbonaati, on karedus 2,5 mg-ekv/l. Arvutada selle vee 100 liitris sisalduva kaltsiumvesinikkarbonaadi hulk.
2. 100-ml vee tiitrimiseks kulus 4 ml 0,08 n HCl-lahust. Milline on vee mööduv karedus?
3. 100 ml vee tiitrimiseks lisati veel 15 ml 0,1 n leeliste segu lahust. Tagasitiitrimiseks kulus 7,2 ml 0,09 n HCl-lahust. Leida vee üldine karedus.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Katseklaasis olevasse lubjavette juhtida Kippi aparaadist süsihappegaasi. Algul väljalangev sade lahustub gaasi edasisel läbijuhtimisel. Lahus säilitada katse 2 jaoks.

Kirjutada kulgevate reaktsioonide võrrandid.

Katse 2. Katse 1 juures saadud lahus jagada kahte ossa. Ühele osale lisada 1-2 ml lubjavett. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Teine lahuse osa kuumutada keemiseni. Mida võib märgata? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 3. Valada katseklaasi 2-3 ml $MgSO_4$ -lahust ja lisada 1-2 ml soodalahust. Mida võib märgata? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Valada katseklaasi $CaSO_4$ -lahust ja pehmedada seda, lisades veidi naatriumfosfaadilahust. Mida võib märgata?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 5. Vee mööduva kareduse määramine.

Võtta kolbi pipetiga 100 ml uuritavat vett. Lisada 2-3 tilka metüüloranži ja büretist 0,1 n HCl-lahust seni, kuni uuritav vesi ühest happetilgast muutub kollasest oranžiks. Kolme üksteisele järgneva tiitripise resultaadi ei tohi erineda üksteisest rohkem kui 0,05 ml. Saadud andmete põhjal arvutada välja vee karedus milligrammekvivalentides liitri kohta.

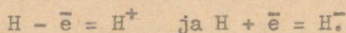
V E S I N I K . H A P N I K . O S O O N

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Vesinik

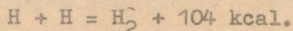
Vesinik on elementide perioodsuse süsteemis esimeseks elemendiks. Tema aatomil on ainult üks elektron. Vesinik on kõige kergem element; 1 liiter seda gaasi kaalub normaaltingimustel 0,0899 g.

Keemilistes reaktsioonides võib vesinik olla nii taandajaks kui ka oksüdeerijaks:



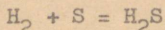
Tema oksüdeerivad omadused avalduvad üsna harva, mõningate aktiivsete metallidega reageerimisel.

Vesiniku aatomite ühinemisega molekuliks kaasneb soojuste eraldumine:

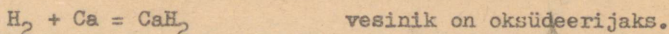
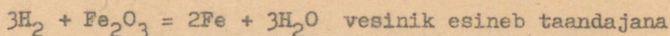


Kahel vesiniku aatomil on rohkem siseenergiat kui vesiniku molekulil ning atomaarne vesinik on tunduvalt aktiivsem molekulaarsest. Praktikas kasutatakse sellepärast redutseerimisreaktsioonides sageli atomaarset vesinikku (vesinik in statu nascendi).

Tavalisel temperatuuril ühineb vesinik ainult fluoriga (H_2 ja F_2 segu plahvatab isegi pimedas) ja klooriga (tugeval valgustamisel). Temperatuuri tõstmisel vesiniku aktiivsus kasvab ning ta reageerib nii liht- kui ka liitainetega. Näiteks:



vesinik esineb taandajana,

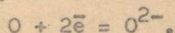


Laboratoorses praktikas saadakse vesinikku metallide reageerimisel veega, lahjendatud hapetega ja leelistega (viimasel juhul kasutatakse amfoteerseid metalle). Kasutada saab pingereas vesinikust eespool asuvaid metalle. Kõige tavalisem on tsingi ja sool- või väävelhappe vahelise reaktsiooni rakendamine. Tehniline tsink sisaldab lisandeid (arseeni, fosforit, väävlit jt.), sellepärast on tsingi toimel happesse saadud vesinik saastatud gaasiliste ainetega (AsH_3 , PH_3 , H_2S jt.) ning ta juhatakse läbi oksüdeerivaid aineid sisaldavate pesupudelite, kus toimub nimetatud lisandite hapendumine mittelenduvaiks aineiks.

Kahest ruumalaühikust vesinikust ja ühest ruumalaühikust hapnikust koosnevat segu nimetatakse paukgaasiks. Süütamisel paukgaas plahvatab. Peab mainima, et ka teistsugustes vahekordades vesiniku ja hapniku segud (kuni 6-67% vesinikku) samuti plahvatavad. Seepärast peab laboratoorsesel katsetel enne vesiniku süütamist veenduma, et ta ei ole segatud hapniku ega õhuga.

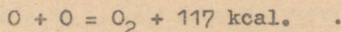
Hapnik

Hapnik on looduses kõige levinum element. Perioodsuse süsteemi kaheksanda elemendi - hapniku - aatomituuma ümber tiirleb 8 elektroni: sisemises kihis 2, välises 6. Keemilistes reaktsioonides täiendab hapniku aatom väliskatte elektrone kuni kaheksani:

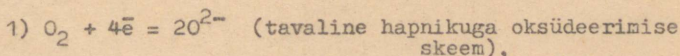


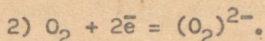
Seetõttu on hapnik tugev oksüdeerija.

Sarnaselt vesinikuga on atomaarne hapnik tunduvalt aktiivsem molekulaarsest, sest aatomite ühinemisel molekulideks eraldub suur hulk soojust:



Hapniku reaktsioonivõime, mis on väike tavalisel temperatuuril, kasvab selle tõstmisel. Oksüdeerimisreaktsioonides võib hapnik reageerida järgmiste skeemide järgi:



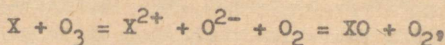


$(O_2)^{2-}$ ioone sisaldavaid ühendeid (näit. BaO_2 , $Na_2(O_2)$ jt.) nimetatakse vastavate metallide ülihapendeiks ehk peroksiidideks.

Laboratooriumis saadakse hapnikku tavaliselt teda sisaldavate soolade ($KMnO_4$, $KClO_3$, KNO_3 jt.) kuumutamisel. Samuti võib hapnikku saada metallide või vesinikperoksiididest. Et hapnik on õhust vähe raskem, võib teda koguda seisvasse silindrisse.

Osoon.

Osoon on hapniku allotroopne modifikatsioon, tema molekul koosneb kolmest aatomist. Reaktsioonides laguneb osooni molekul molekulaarseks ja atomaarseks hapnikuks ($O_3 = O_2 + O$). Osooni molekuli kujutatakse järgmiselt: $(O_2 \cdot O)$. Et atomaarne hapnik on molekulaarsest tunduvalt aktiivsem, on osoon hapnikust tugevam oksüdeerija. Osoon reageerib järgmise skeemi järgi:



kus tema molekul saab juurde kaks elektroni, näiteks:



Osooni saadakse osonaatorites vaigse elektrilahenduse toimel.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Koostada reaktsiooni võrrandid hapniku saamiseks järgmistest sooladest: $KMnO_4$, $KClO_3$, KNO_3 .
2. Missugune ruumala hapnikku (mõõdetud rõhul 770 mm Hg ja temperatuuril $27^\circ C$) eraldub 500 g $KClO_3$ kuumutamisel?
3. Kui suur on eralduva vesiniku ruumala (mõõdetud rõhul 760 mm Hg ja temperatuuril $20^\circ C$), kui 20 g tsinki reageeris lahjendatud HCl-ga?

Katse 1. Vesiniku saamine metalli reageerimisel happega.

Koostada seade: katseklaas on suletud korgiga, mida läbib väljavenitatud otsaga klaastoru. Paigutada katseklaasi mõned tsingitükid ja valada neile ca 5 ml lahjendatud H_2SO_4 . Tihedalt suletud katseklaas kinnitatakse vertikaalselt statiivi külge. Jälgida gaasi eraldumist. Veenduda, et torust väljuv vesinik ei sisalda õhku. Selleks paigutatakse klaastoru kohale põhjaga ülespoole pööratud katseklaas, millesse kogutakse poole minuti vältel eralduvat gaasi. Seejärel lähendatakse katseklaas samasuguses asendis põleti leegile. Kui katseklaasis on puhas vesinik, siis süttib see vaikselt ja põleb kahvatu sinise leegiga. Kui katseklaasis on vesinik segus õhuga, toimub väike plahvatus, millega kaasneb terav heli. Sellisel juhul tuleb gaasi puhtuse kontrolli korrata. Kui katseklaasist eraldub puhas vesinik, süüdatakse ta venitatud otsaga toru ava juures.

NB! Ühegi katse juures vesinikuga ei tohi süüdata sead-
mest eralduvat gaasi enne, kui ei ole kontrollitud tema puh-
tust. Vastasel korral võib seadme sisemuses toimuv plahvatus
purustada seadme.

Hoida vesiniku leegi kohal kuiva klaasi. Panna tähele peenikesi veetilgakesi, millega kattub klaasi pind. Kirjutada toimuvate reaktsioonide võrrandid.

Katse 2. Metallide reaktsioonid leeliselega.

Kasutada eelmises katses olnud seadet. Katseklaasi valada NaOH-lahust ja puistata sellesse mõni alumiiniumilaastuke. Sulgeda katseklaas korgiga. Veenduda õhu väljatõrjumise täielikkuses. Süüdata vesinik. Kirjutada vesiniku saamise reaktsiooni võrrand.

Katse 3. Vee lagundamine naatriumiga.

Petrooleumist kuivatatud ja oksiidikihist vabastatud väike naatriumitükk (herneterast väiksem) visatakse vesivanni. Kirjeldada toimuvat reaktsiooni. Lisada veele indikaatoriks natuke fenoolftaleiini. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Reaktsiooni soojus.

Vee lagundamisel naatriumi toimel eraldub palju soojust (mooli H_2 eraldumisel 88 kcal). Kui takistada soojuse hajumist, pannes naatriumi reageerima ühel kohal, tekib nii tugev kuumus, et eralduv vesinik plahvatab põlema.

Vee pinnale asetatakse tükike filterpaberit ja selle peale õige väike tükike naatriumi. Viimane plahvatab ja põleb kollase leegiga. Reaktsiooni lõpu eel põlev kerake purskub tavaliselt laiali. Seepärast pole soovitatav olla reaktsiooninõule väga lähedal.

Katse 5. Vee lagundamine kaltsiumiga.

Katse sooritatakse analoogiliselt katsele 3, ainult selle vahega, et kaltsiumitükikest hoitakse tiigeltangidega ja eralduv gaas kogutakse veega täidetud katseklaasi. Kas kogutud gaas põleb? Täita veel katseklaas ja proovida, kas gaas toetab põlemist (kuidas?). Uurida lahuse reaktsiooni fenoolftaleiini suhtes. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 6. Atomaarse ja molekulaarse vesiniku omaduste võrdlemine.

Valada kahte katseklaasi $KMnO_4$ -lahust, hapustada väävelhappega. Esimesse katseklaasi juhtida vesinikku Kippi aparaadist. Teise katseklaasi puistata vähe tsinkpulbrit. Misugused on katsete tulemused? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 7. Vesinikperoksiidi tõestamise reaktsioon.

Vesinikperoksiidi avastamiseks kasutatakse tavaliselt tema reaktsiooni kaaliumdikromaadiga. Reaktsioonil tekib sinine peroksiidne kroomiühend, mis lahustub eetris paremini kui vees.

Katseklaasis lisatakse 5 ml veele 1 ml eetrit, 1-3 tilka $K_2Cr_2O_7$ -lahust, niisama palju H_2SO_4 ja pärast seda natukene vesinikperoksiidilahust. Loksutatakse tugevasti. Vesinikperoksiidi esinemisel värvub pealne eetrikiht intensiivselt siniseks. Sinine peroksiidne ühend ei ole püsiv. Tema lagunemisel tekivad roheline värvusega kroomisoolad. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 8. Vesinikperoksiidi katalüütiline lagunemine.

3%-lisse vesinikperoksiidilahusesse visatakse väike hulk pulbrilist MnO_2 . Kohe algab H_2O_2 lagunemine hapniku eraldumisega. Viimast võib tõestada hõõguva pirruga.

Katse 9. Kaaliumjodiidi oksüdeerimine vesinikperoksiidiga. Tugevasti lahjendatud ja väävelhappega hapustatud kaaliumjodiidilahusele lisatakse mõni tilk vesinikülhapendit. Eralduv jood värvib vedeliku kollakaspruuniks. Reaktsiooni tundlikkus tõuseb märgatavalt, kui lahusele lisada veidi tärgliselahust. Tärgkis annab joodiga intensiivse sinise värvusega ühendi. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja H_2O_2 oksüdeeriva lagunemise skeem.

Katse 10. Vesinikperoksiid taandajana.

Väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadilahusele lisatakse vesinikperoksiidi. Vedeliku värvusetuks muutumisega kaasneb energiline hapniku eraldumine (katse hõõguva pirruga). Kirjutada reaktsiooni võrrand ja H_2O_2 taandava lagunemise skeem.

Katse 11. Vesinikperoksiidi moodustumine.

Võtta umbes 1 g pulbrilist baariumperoksiidi ja lisada väikeste hulkadena, klaaspulgaga segades, katseklaasi hästi jahutades, 5 ml lahjendatud väävelhapet. $BaSO_4$ sademelt hägune vedelik filtreerida. Tõestada H_2O_2 . Kirjutada vesinikperoksiidi moodustumise reaktsiooni võrrand.

Katse 12. Hapniku saamise allikad.

Kuumutada eri katseklaasides MnO_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$ ja SiO_2 . Teha kindlaks, kas mainitud ained lagunevad hapniku eraldumisega. Hapniku tõestamiseks kasutada hõõguvat pirdu. Missugused võetud aineist lagunevad, millised mitte? Kirjutada lagunemisreaktsioonide võrrandid.

Katse 13. Katalüsaatori suunav toime.

Võtta puhas kuiv katseklaas, puistata sinna üsna vähe Berthollet' soola. Kinnitada katseklaas klambri abil vertikaalses asendis statiivi külge ning sulatada Berthollet' soola võimalikult madalal temperatuuril (kannatust!), nii et

Berthollet' soola lagunemine toimuks väga aeglaselt. Hõõguv pird võib tugevamini helendada ainult soola pinna läheduses. Eemaldada põleti. Kohe puistata sulatatud soolasse väike hulk juba varem uhmris peenestatud mangaandioksiidi ning kiiresti paigutada katseklaasi hõõguv pird. Kas toimub hapniku eraldumine mangaandioksiidi manulusel energilisemalt kui ilma? Iisada veel mangaandioksiidi ning viia reaktsioon lõpuni. Töödel-da jääki veega. Kas lahustub kogu sade? Lahus filtrida. Filt-rile jäänud sade kuivatada asbestpaberil nõrgalt soojendades. Kuiva sademe toimet kontrollitakse uue Berthollet' soola an-nusega. Kas see kiirendab jällegi kaaliumklooraadi lagunemist? Missuguseid aineid nimetatakse katalüsaatoriteks?

Katse 14. Hapniku saamine ja kogumine.

Kaaluda tehnilistel kaaludel 7 g $KClO_3$ ja 3 g pulbrilist värskest kuumutatud ja jahutatud MnO_2 . Segada pulbrid portse-lankausikeses klaaspulgaga ja puistata segu kuiva katseklaa-si. Katseklaas seguga kaaluda (kaalutis a). Katseklaas sulge-da korgiga, millest on läbi pandud painutatud gaasi ärajuhti-mise toru.

Silinder, millesse tahetakse koguda gaasi, täidetakse kõigepealt veega, suletakse klaasplaadiga, paigutatakse vee-ga poolenisti täidetud vanni põhjaga ülespoole. Klaasplaat eemaldatakse vee all.

Katseklaas kinnitada statiivile kaldasendis ja hakata kuumutama segu katseklaasis. Algul kuumutada katseklaasi ettevaatlikult kogu pikkuses, hiljem tugevasti segu kohalt. Jälgida, et katseklaas ei sulaks. Viia hõõguv pird gaasi väl-jajuhtimise toru ava juurde ja veenduda, et eraldub hapnik.

Nüüd paigutada toru ots vette veega täidetud silindri alla. Koguda silindrisse hapnikku, jättes veidi vett silind-risse. Tõsta veest gaasi väljajuhtimise toru ots ja alles siis katkestada kuumutamine (miks?). Sulgeda silinder vees klaas-plaadiga, tõsta veest välja ja paigutada lauale. Selliselt täita hapnikuga veel kolm silindrit. Kuumutada segu katse-klasis $KClO_3$ täieliku lagunemiseni.

Hapnikuga täidetud silindrid säilitada järgmisteks katse-teks. Pärast jahtumist kaaluda katseklaas järelejäänud $KClO_3$ -ga ja MnO_2 -ga (kaalutis b). Vahe (a-b) annab eraldunud hapni-

ku kaalu. Arvutada teoreetiline hapniku saagis 7 grammis $KClO_3$ -s (c).

Määrata hapniku saagis protsentides teoreetilisest va-
lemi järgi:

$$X = \frac{(a-b) 100}{c}$$

Katse 15. Magneesiumi põlemine hapnikus.

Raudtangide vahel hoitav magneesiumlindi tükike süüdatakse õhus põlema ja asetatakse siis hapnikuga täidetud purki. Põlemine toimub seal tunduvalt energilisemalt. Põlevale magneesiumile mitte kaua vaadata! Pärast magneesiumi täielikku põlemist valada purki vähe vett, loksutada hästi ja lisada lakmuselahust. Millise värvuse omandab lakmus? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 16. Väävlil põlemine hapnikus.

Raudlusikale võetakse herneterasuurune tükike väävlit, süüdatakse põleti leegi abil ja asetatakse seejärel hapnikuga täidetud purki. Õhus aeglaselt põlev väävel põleb hapnikus heleda sinise leegiga. Põlemise lõppemisel lisatakse purki vett ja lakmust. Milline värvus on viimasel? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 17. Rauda põlemine hapnikus.

Peenike terastraadike keeratakse spiraaliks, mille otsa pistetakse tükike taela. Kui taela serv on põletil hõõgvele kuumutatud, asetatakse kogu spiraal hapnikuga täidetud purki, mille põhjal on vett. Raud põleb purgis sädemeid pildudes. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 18. Söe põlemine sulas salpeetris.

Katseklaas täidetakse 1/3-ni kaaliumnitraadiga. Viimane sulatatakse põletil kuumutades. Kui sulast massist hakkab eralduma gaasimulle (soola lagunemise algus), aetakse tükike sütt põletil hõõguma ja heidetakse katseklaasi. Järgnev põlemisreaktsioon toimub niivõrd tormiliselt, et söetükike sageli klaasist välja viskub. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 19. Osooni tekkimine.

Katseklaasi paigutada vähe pulbrilist baariumperoksiidi ja valada sellele kontsentreeritud väävelhapet. Tekkivat osooni saab tõestada:

- 1) lõhna järgi (nuusutada ettevaatlikult) ja
- 2) paigutades KI-ga immutatud punane lakuspaber katseklaasi avasse (katseklaasi seinu puudutamata).

Kirjutada osooni tekke ja tõestamise reaktsiooni võrrandid.

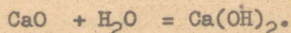
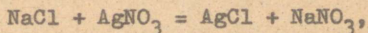
T ö ö 15

REDUKTSIOONI - OKSÜDATSIONIREAKTSIOONID

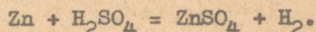
TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Keemiliste elementide omaduste tundmaõppimisel tuleb sageli kokku puutuda reduktsiooni-oksüdatsioonireaktsioonidega. Paljude järgnevate laboratoorsete tööde õigeks mõistmiseks peab tundma reduktsiooni-oksüdatsioonireaktsioonide olemust ja oskama koostada nende reaktsioonide võrrandeid.

Esineb kaht tüüpi keemilisi reaktsioone. Ühete juures ei muutu reageerivate ainete koostisse kuuluvate elementide valents, näiteks:



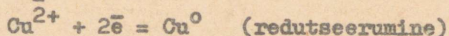
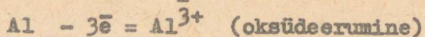
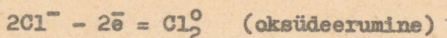
Teist tüüpi reaktsioonide juures aga elementide valents muutub, näiteks:



Selle reaktsiooni tulemusena tõuseb tsingi valents 0-lt +2-le, vesiniku valents aga langeb +1-lt 0-le.

Akadeemik L. V. Pissarževski (oli aastail 1904-1908 Tartu Ülikooli keemiaprofessor) teooria järgi on elementide valentsi muutumine põhjustatud elektronide üleminekust ühelt aatomilt või ioonilt teisele.

Protsessi, milles aatom või ioon loovutab elektroni, nimetatakse oksüdeerumiseks ehk hapendumiseks. Protsessi, milles aatom või ioon omastab elektrone, nimetatakse redutseerumiseks ehk taandumiseks. Eelöeldut võib väljendada nn. elektronvõrranditega:



Aineid, aatomeid või ioone, mis seovad endaga elektrone, nimetatakse oksideerijajaks ehk hapendajajaks. Elektronide sidumise tulemusena oksideerija ise redutseerub.

Aineid, aatomeid või ioone, mis loovutavad elektrone, nimetatakse redutseerijateks ehk taandajateks. Elektronide loovutamise tulemusena redutseerija ise oksideerub.

Kõik reaktsioonid, millega kaasneb valentsi muutumine, on tegelikult ühtsed oksideerimise- ja redutseerimise reaktsioonid, sest oksideerimisega kaasneb alati redutseerimine ja redutseerimisega samaaegselt kulgeb alati ka oksideerimine. Lühendatult nimetatakse oksideerimise- ja redutseerimise reaktsioone redoksreaktsioonideks.

Üleminevate elektronide arvu loendamine kergendab redoksreaktsioonide võrrandite koostamist.

Redoksreaktsiooni võrrandi koostamisel on vaja kõigepealt teada, milleks muunduvad reageerivad ained.

Vaatleme konkreetse näite abil redoksreaktsiooni võrrandi koostamist.

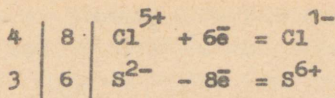
Näide 1. Reaktsioon kulgeb skeemi järgi:



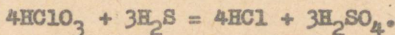
Kõigepealt tuleb kindlaks teha, millised elemendid muudavad valentsi selle reaktsiooni kulgemisel:



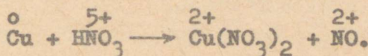
Skeemist nähtub, et kloori valents langeb +5-lt -1-le, vävli valents aga tõuseb -2-lt +6-le. Järelikult on kloorhape oksideerijaks (viievalentse kloori aatomid omastavad elektrone), vävelvesinik aga redutseerijaks (negatiivselt kahevalentse vävli ioonid loovutavad elektrone). Seda väljendatakse elektronvõrranditega järgmiselt:



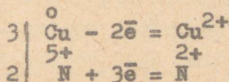
Et oksüdeerijaga liidetav elektronide arv peab võrduma elektronide arvuga, mida loovutab redutseerija, tuleb esimest elektronvõrrandit korrutada neljaga, teist kolmega. Pärast leitud koefitsientide asetamist reaktsiooni skeemi omandab reaktsiooni võrrand järgmise kuju:



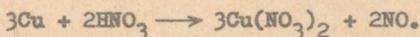
Näide 2. Vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhap-
pega on redoksreaktsiooni produktideks vask(II)nitraat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
ja lämmastikoksiid NO:



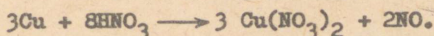
Skeemist on näha, et neutraalne vase aatom reaktsiooni tulemusel oksüdeerub, loovutades kaks elektroni, ja viievalent-
ne lämmastiku aatom redutseerub, omastades kolm elektroni:



Järelikult kulub kolme vase aatomi oksüdeerimiseks kaks molekuli lämmastikhapet ja redoksreaktsiooni tulemusel peab tekkima kolm vask(II)iooni, mis lähevad $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ koostisse, ja kaks NO molekuli:

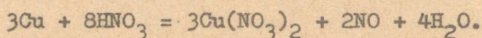


Kui aga võrdleme nüüd vase ja lämmastiku aatomite arvu skeemi mõlemal poolel, siis näeme, et paremal on 6 lämmasti-
ku aatomit rohkem kui vasakul. Et võrdsustada lämmastiku
aatomite arvu, tuleb skeemi vasakul poolel suurendada koefit-
sienti lämmastikhappe valemi juures kaheksani. Järelikult
võtavad reaktsioonist osa kokku 8 lämmastikhappe molekuli,
kuid ainult kaks neist kuluvad vase oksüdeerimiseks, sest
ainult kahel lämmastiku aatomil väheneb valents pluss viielt
pluss kahele:



Kontrollime nüüd vesiniku aatomite arvu. Skeemi vasakul

poolel on 8 vesiniku aatomit, kuna paremal poolel puudub vesinik täiesti. Ilmselt tekib reaktsiooni käigus veel neli molekuli vett. Märkides need skeemi paremale poolele saame reaktsiooni võrrandi lõplikul kujul:



Reaktsioonid, mille puhul oksüdeerija või redutseerija peale oma otseste funktsioonide täitmise seob veel ka reaktsiooni käigus tekkivaid ioone, esinevad üsna sageli. Kõikidel niisugustel juhtudel toimub koefitsientide valik, nagu eespool näidatud.

Redoksreaktsiooni võrrandi koostamisel on otstarbekas kinni pidada järgmisest korrast:

- 1) koostada reaktsiooni skeem;
- 2) määrata, millised elemendid muudavad valentsi reaktsiooni tulemusena;
- 3) koostada vastavad oksüdatsiooni- ja reduktsiooni- protsesse väljendavad elektronvõrrandid ja leida koefitsiendid oksüdeerijale, redutseerijale ning nende muundumis- produktidele, silmas pidades, et redutseerija poolt loovutatud elektronide arv peab võrduma oksüdeerija poolt omastatavate elektronide arvuga;
- 4) leida koefitsiendid ülejäänud ainetele, mis võtavad osa antud reaktsioonist.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Milliseid reaktsioone nimetatakse oksüdatsiooni-reduktsioonireaktsioonideks (redoksreaktsioonideks)?
2. Milles seisneb oksüdeerumise ja redutseerumise olemus?
3. Millised järgnevatest reaktsioonidest on redoksreaktsioonid:
 - a) $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 - b) $\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS}$,
 - c) $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$,
 - d) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Vastus põhjendada.

4. Koostada elektronvõrrandite alusel järgnevate skeemide järgi kulgevate reaktsioonide täielikud võrrandid:

- 1) $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Bi} + \text{SnCl}_4$,
- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$,
- 3) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{HClO} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$,
- 5) $\text{H}_2\text{S} + \text{HIO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 6) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- 7) $\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,
- 8) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$,
- 9) $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- 10) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$,
- 11) $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
- 12) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$,
- 13) $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

Näidata, mis on taandajaks ja mis hapendajaks.

5. Koostada järgmiste skeemide järgi kulgevate reaktsioonide võrrandid:

- a) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$,
- c) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

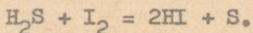
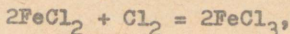
H A L O G E E N I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Halogeenide aatomeid iseloomustab seitsme elektroni esinemine välimises elektronkihis. Halogeenide aatomid, omastades ühe elektroni ja täiendades välimise elektronikihi kaheksani, avaldavad oma tüüpilist valentsi -1 .

Kloori ja joodi maksimaalne positiivne valents on 7, broomil (seni tuntud ühendeis) 5, fluoril aga positiivset valentsi ei esine. Ühendid, milles halogeenid avaldavad negatiivset valentsi, on püsivamad positiivse valentsiga halogeenühenditest. Kõik halogeenid on vabas olekus tugevad oksüdeerijad.

Vabade halogeenide tugevad hapendavad omadused avalduvad näiteks nende väga energilisel reageerimisel metallidega. Halogeenid reageerivad väga energiliselt ka mitmesuguste oksüdeerumisevõimeliste liitainetega. Näiteks:



Järjekorranumbri tõusuga, s. o. aatomiraadiuse suurenemisega, väheneb halogeenide oksüdeeriv võime. Sellega on seletatav ka ühtede halogeenide väljatõrjumine nende ühenditest teiste halogeenidega. Näiteks tõrjub kloor välja broomi ja joodi, broomiga aga on võimalik välja tõrjuda ainult joodi.

Sõltuvalt järjekorranumbrist muutub ka vabade halogeenide agregaatolek. Tavalisel temperatuuril on fluor gaas (peasegu värvuseta), kloor - kollakasroheline gaas, broom - punakaspruun vedelik, jood - mustjasvioletse värvusega tahke kristalne aine. Tahke aine on ka kõige raskem halogeen astat

(järjekorranumber 85), mis on radioaktiivne ja mida seni on saadud äärmiselt vähestes kogustes.

Vabad halogeenid on terava lõhnaga. Nad kõik kutsuvad juba vähestes hulkades esile hingamisteede tugeva ärrituse ja kõri ning nina limaskestade põletiku. Seepärast nõuab nendega töötamine suurt ettevaatust ja võib toimuda ainult tšembekapis.

Halogeenide lahustuvus vees on võrdlemisi madal: 100 g vees lahustub 20°C juures 0,73 g (ca 250 ml) kloori, 3,5 g broomi, 0,03 g joodi. Tunduvalt paremini kui vees lahustuvad halogeenid orgaanilistes lahustites - alkoholis, eetris, kloroformis, bensoolis, bensiinis, väävelsüsinikus.

Vabade halogeenide saamise meetodid põhinevad nende negatiivse laenguga ioonide oksüdeerimisel. Mida suurem on halogeeni järjekorranumber, seda kergemini on tema negatiivse laengugaioon oksüdeeritav ja seda kergem on saada vastavat vaba halogeeni. Oksüdeerijatena võib seejuures kasutada MnO_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ jt.

Halogeenide ühendid vesinikuga - halogeenvesinikud - on värvuseta terava lõhnaga gaasid, lahustuvad hästi vees. Üks mahuosa vett näiteks lahustab 0°C juures ligikaudu 500 mahuosa kloorvesinikku.

Halogeenvesinike vesilahused on tüüpilised happed. Nende hapete reageerimisel metallidega osutub oksüdeerijaks vesinikioon. Tähtsaim kõikidest halogeenvesinikhapetest on soolhape (HCl). Tavaline kontsentreeritud soolhape erikaaluga 1,19 sisaldab ligikaudu 37% HCl.

Hapnikuga ei ühine halogeenid vahetult; halogeenide hapnikuühendeid saadakse kaudsel teel ja nad on võrdlemisi ebapüsivad. Halogeenid on hapnikuühendites positiivse valentsiga. Halogeenide oksiidid on nendele vastavate halogeenhapete anhüdriidideks.

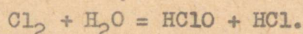
Kloori ühendid hapnikuga

Oksiidid	Happed		Soolade nimetused
	valeimid	nimetused	
Cl_2O	HClO	hüpokloorishape	hüpokloritid
(Cl_2O_3)	HClO_2	kloorishape	kloritid
ClO_2	-	-	-
(Cl_2O_5)	HClO_3	kloorhape	kloraadid
Cl_2O_7	HClO_4	perkloorhape	perkloraadid

Tabelis sulgudes esitatud oksiide ei ole seni saadud, omakorda ei ole tuntud klooridoksiidile ClO_2 vastavat hapet.

Kõik kloori hapnikuühendid on tugevad hapendajad.

Kloori juhtimisel vette saadakse lahus, mis sisaldab peale kloori ka hüpokloorishapet ja soolhapet:



Kui vesi, millesse juhitakse kloori, sisaldab leelist, siis tekivad vastavad soolad, näiteks KClO ja KCl . Nende soolade segu lahust nimetatakse žavelli veeks ja kasutatakse pleegitamiseks. Hüpokloorishappe kaltsiumsoola $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ja kaltsiumkloriidi CaCl_2 segu nimetatakse kloorlubjaks ehk pleeklubjaks.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kuidas saadakse vabu halogeene nende ühenditest?
2. Kuidas saadakse kloori tehnikas?
3. Milliste reaktsioonide alusel saadakse kloori hapnikuühendeid?
4. Millised aatomid või ioonid hapenduvad ja millised taanduvad järgmistes reaktsioonides:
 - a) $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KCl}$,
 - b) $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}$,
 - c) $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$.

5. Kas negatiivse laenguga halogeniidioonidel on oksüdeerivad või redutseerivad omadused? Vastus põhjendada.
6. Millised anioonid leiduvad kloorvees?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Kloori saamine. (Teostada tõmbekapis!)

Puistata katseklaasi umbes 1 g KMnO_4 ja lisada umbes 3 ml 2 n soolhappelahust. Kloori eraldumist jälgida ettevaatlikult lõhna järgi (sügavalt mitte sisse hingata). Pöörata tähelepanu eralduva kloori värvusele. Kirjutada reaktsiooni võrrand, võttes arvesse, et seitsmevalentne mangaan taandub antud reaktsioonil kahevalentseks mangaaniks.

Katse 2. Kloori oksüdeerivad omadused.

Valada ühte katseklaasi 2-3 ml 2 n kaaliumbromiidi-lahust, teise 0,1 n kaaliumjodiidilahust ja siis mõlemasse katseklaasi 0,3 - 0,5 ml bensooli. Loksutada. Pöörata tähelepanu bensoolikihi värvusele.

Valada mõlemasse katseklaasi natuke kloorvett ja loksutada uuesti. Jälgida bensoolikihi värvuse muutumist. Milles lahustuvad jood ja broom paremini, kas vees või bensoolis?

Kirjutada ioonilised ja molekulaarsed võrrandid joodi ja broomi väljatõrjumise kohta nende sooladest kloori poolt.

Katse 3. Broomi hapendavad omadused.

Valada katseklaasi 2-3 ml broomvett, lisada 3-4 tilka väävelvesiniku vett ja loksutada tugevasti. Jälgida vaba väävi moodustumist. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Joodi sublimeerumine.

Kulva katseklaasi puistata mõned kristallid joodi. Kuumutada nõrgalt katseklaasi alumist osa. Jood sublimeerub, s. o. muutub auruks ilma vahepeal vedelaks muutumata.

Joodi aurud kondenseeruvad ja sadenevad katseklaasi ülemises jahedamas osas.

Katse 5. Reaktsioon joodile.

Valada katseklaasi 1-2 ml joodi vesilahust ja lisada 2-3 tilka värskelt valmistatud tärkliselahust. Mida võib täheldada?

Katse 6. Reaktsioonioonidele Cl', Br' ja I'.

Valada ühte katseklaasi 0,3 n kaaliumkloriidilahust, teise 0,3 n kaaliumbromiidilahust ja kolmandasse 0,3 n kaaliumjodiidilahust. Siis lisada igasse katseklaasi mõned tilgad hõbenitraadilahust. Mida võib täheldada? Kirjutada reaktsiooni molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.

V Ä Ä V E L J A T E M A Ü H E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

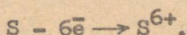
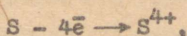
Väävel on Mendelejevi elementide perioodse süsteemi kuuenda rühma tüüpiline esindaja.

Selle rühma mittemetallide aatomitel on välises elektronikihis kuus elektroni. Võrreldes halogeenidega on need elemendid nõrgemad oksüdeerijad. Oksüdeerimisvõime rühma piires väheneb aatomiraadiuse suurenemisega.

Väävel moodustab mitu allotroopset modifikatsiooni. Ta ei lahustu vees, kuid lahustub küllalt hästi bensoolis, väävelsüsinikus jne.

Väävli aatom võib kaks elektroni juurde võtta:

$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$, s. o. olla oksüdeerijaks, või anda ära elektrone:



ning evida redutseerivaid omadusi. Väävel ühineb otseselt paljude metallide ning mittemetallidega.

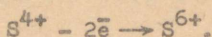
Väävli ühend vesinikuga - väävelvesinik - on mürgine gaas, millel on iseloomulik mädamuna lõhn, sellepärast peab väävelvesinikuga töötama tömbekapis. Väävelvesiniku lahus vees (väävelvesinikuvesi ehk väävelvesinikhape) on happeliste omadustega, sest H_2S dissotsiatsioonil eraldub H^+ -ioone. Väävelvesinikhape on nõrk hape, ning olles kahealuseline, moodustab normaalseid ja happelisi sooli.

Väävelvesinikku iseloomustab tugev redutseerimisvõime, mis on tingitud molekulis esineva väävli ioonist S^{2-} . Oksüdeerimisel muutub väävel S^{2-} vabaks väävlikuks. Tugevad hapen-

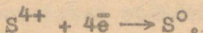
dajad võivad S^{2-} hapendada kuni S^{4+} või S^{6+} .

Hapnikuga moodustab väävel mitu oksiidid, millest kõige tähtsamad on SO_2 , mis on väävlihappe anhüdriidiks, ja SO_3 , mis on väävelhappe anhüdriidiks. SO_2 -le vastab väävlihape H_2SO_3 , mis on väga ebapüsiv ja tuntud ainult vesilahustes. Neljavalentse väävli S^{4+} olemasolu väävlihappe molekulis põhjustab viimase taandavad ja oksüdeerivad omadused.

Oksüdeerumisel S^{4+} muutub S^{6+} :



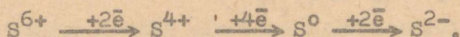
Taandumisel S^{4+} liidab elektrone:



Väävelhape on värvusetu, õlisarnane vedelik. Müügil olev väävelhape sisaldab tavaliselt 96,5% H_2SO_4 ja on erikaaluga 1,84. Väävelhappe lahustamisel vees eraldub palju soojust.

Kontsentreeritud väävelhape absorbeerib intensiivselt veeauru ja teda kasutatakse seetõttu sageli gaaside kuivatamiseks. Võimega siduda vett seletub paljude orgaaniliste ainete söestumine kontsentreeritud H_2SO_4 toimel.

Väävelhape on oksüdeerivate omadustega, kusjuures lahjendatud happes on oksüdeerijaks vesinikioon, kontsentreeritud happes - kuuevalentne väävel, mis sõltuvalt taandaja aktiivsusest võib taanduda järgneva skeemi kohaselt:



Väävelhape on üks tugevamaid happeid. Väävelhappega töötades tuleb jälgida, et hapet ei satuks nahale ega riidele. Väävelhape tekitab nahale raskesti paranevaid põletushaavu ja söövitab riideid.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Mis on tugevam oksüdeerija, kas väävel või Se? Vastus põhjendada, lähtudes aatomiraadiusest.
2. Missugune hape on tugevam - H_2S või H_2Se ? Vastus põhjendada, lähtudes ioonraadiusest.

3. Kui suur on maksimaalne elektronide arv, mida võib loovutada S^{2-} -ioon? Kirjutada vastav elektronvõrrand.
4. Tuua näiteid väävelvesiniku normaalse ja happelise soola kohta.
5. Missugused omadused - kas oksüdeerivad või redutseerivad - on väävlil järgmistes ühendites: H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2S ? Kinnituseks tuua vastavad elektronvõrrandid.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Plastilise väävli saamine.

Lühikeses laias katseklaasis sulatatakse väävliit ja keemiseni kuumutatult valatakse ta külma vette. Veenduda moodustunud massi plastilisuses. Säilitada ta, et jälgida tema aeglast üleminekut amorfsest kristalliliseks.

Katse 2. Rombilise väävli saamine.

Katseklaasi asetada 2-3 herneterasuurst kangväävli tükikest, lisada 2 ml väävelsüsinikku (CS_2) ja loksutades lahustada väävel. CS_2 on kergesti süttiv vedelik ja temaga peab töötama tulest kaugel. Mõned tilgad saadud lahust valada uuriklaasile, lasta CS_2 lenduda ja jälgida rombiliste väävlikristallide eraldumist.

Väävelsüsiniku asemel võib kasutada ka bensooli, toluooli, kloroformi.

Katse 3. Monokliinse väävli saamine.

Täita pool tiiglit väävli pulbriga ja kuumutada ettevaatlikult. Lasta sulanud väävliil jahtuda, kuni väävli pinnale moodustub õhuke koorik. Purustada see ja valada vedel väävel veega täidetud anumasse. Vaadelda tiigli seintele moodustunud monokliinseid väävlikristalle.

Katse 4. Vase põlemine väävli aurudes.

Laias katseklaasis aetakse veidi väävliit keema ja tangide abil pistetakse väävli aurudesse õhuke, eelnevalt kuumutatud vaskpleki riba. Toimub vase energiline põlemine. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 5. H_2S saamine ja põlemine.

Katseklaasi asetada väike tükike väävelrauda ja valada 2-3 ml lahjendatud (1:1) soolhapet (tõmbekapis). Panna tähe-

le eralduva gaasi lõhna. Kirjutada toimuva reaktsiooni võrrand. Paigutada katseklaasi ava juurde märjastatud sinise lakmuspaberi riba. Kuidas see värvub? Sulgeda katseklaasi ava korgiga, millest on läbi asetatud gaasi ärajuhtimise toru. Süüdata eralduv gaas toru otsas. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Panna tähele leegi värvust. Hoida leegi kohal niisutatud sinise lakmuspaberi riba. Mida märkate? Asetada leegi ülemisse ossa portselanitükike. Jälgida, mis ilmub selle pinnale? Kirjutada väävli tekke reaktsiooni võrrand H_2S mittetäielikul põlemisel.

Katse 6. H_2S oksüdatsioon.

Väikesele hulga H_2S veele lisada katseklaasis joodilahust kaaliumjodiidis. Toimub joodilahuse valastumine ja vaba väävli eraldumine sademena (valge hägu). Kirjutada väävli oksüdatsiooni võrrand.

Katse 7. Sulfiidide saamine.

Kuude katseklaasi valada katioonide Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} ja Cu^{2+} lahused. Igasse neist lisada natuke $(NH_4)_2S$ -lahust. Jälgida moodustunud sademete värvusi. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 8. S^{4+} omadused.

Valada katseklaasi 2-3 ml H_2S -vett ja lisada SO_2 -lahust. Täheldada lahuse hägustumist. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Valada katseklaasi 2-3 ml Na_2SO_3 -lahust ja lisada tilga-kaupa broom- või joodvett. Halogeenid, oksüdeerides S^{4+} , kaotavad oma värvuse. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 9. S^{6+} omadused.

Katse teha tõmbekapis, kaitstes nägu klaasseinaga. Katseklaasi asetada herneterasuurune sötükike ja lisada umbes 1 ml konts. H_2SO_4 (erikaaluga 1,84). Ettevaatlikult soojendada. Nuusutada tekkinud gaasi lõhna. Kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et süsi oksüdeerub kuni CO_2 .

Katse 10. Vee sidumine konts. H_2SO_4 poolt.

Valada väikesesse katseklaasi vähe konts. H_2SO_4 . Märjastada sellega klaaspulga ots ja puudutada viimasega paberit või riidet. Vähesese aja järel on kokkupuutekohas märgata musta plekki, hiljem tekib auk.

See katse näitab, et kontsentreeritud H_2SO_4 -ga töötades peab olema ettevaatlik.

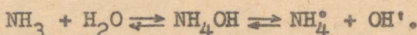
Katse 11. Valada kahte katseklaasi 2-3 ml $BaCl_2$ -lahust ja lisada ühele naatriumsulfaadi-, teisele aga naatriumsulfitilahust. Tekkinud sademetelt valada lahused võimalikult ära, jäägile aga lisada 1-2 ml konts. soolhapet. Mis toimub? Kirjutada kõikide reaktsioonide võrrandid.

L Ä M M A S T I K U Ü H E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

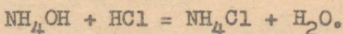
Lämmastik kuulub elementide perioodsuse süsteemi viienda rühma pea-alarühma. Selle rühma elementidest avalduvad lämmastikul mittemetallilised omadused kõige tugevamini. Tavalisel temperatuuril on lämmastik inertne gaas, kuid kõrgemal temperatuuril tema aktiivsus kasvab ja ta ühineb paljude elementidega.

Vesinikuga moodustab lämmastik mitu ühendit, millest olulisemaks on ammoniaak NH_3 . Ammoniaagi lahustamisel vees tekib ammooniumhüdroksiid, mis osaliselt dissotsieerub NH_4^+ - ja OH^- -ioonideks:

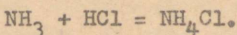


Selle süsteemi tasakaal on tugevasti nihkunud vasakule, mille tõttu lahuses on vähe OH^- -ioone ja NH_3 vesilahust loetakse nõrgaks aluseks.

Mingi happe lisamisel NH_3 vesilahusele nihkub tasakaal paremale ja tekib vastav ammooniumsool, näiteks:



Ammooniumsoolad tekivad ka NH_3 vahenditult ühinemisel hapetega, näiteks:



Hapnikuga moodustab lämmastik mitu oksidi, millest N_2O_3 on lämmastikushappe ja N_2O_5 lämmastikhappe anhüdriidid. Lämmastikushape HNO_2 on nõrk ebapüsiv hape. Tema soolad on märgatavalt püsivamad ja evivad nii taandavaid kui ka hapendavaid omadusi. Esimesel juhul läheb kolmevalentne lämmastik

üle viievalentseks, teisel juhul aga kahevalentseks.

Lämmastikhape on värvuseta vedelik, mis valguse käes ja kuumutamisel laguneb veeks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks (punakaspruun gaas).

Lämmastikhape on tugev hape ja tugev hapendaja. Hapendaja osa etendab nii lahjendatud kui ka kontsentreeritud happe puhul viievalentne lämmastik, mitte aga vesinikioon.

Lämmastikhape reageerib peaaegu kõigi metallidega, kusjuures sõltuvalt metalli aktiivsusest võib HNO_3 taanduda mitmete ühenditeni:



Enamasti on HNO_3 taandusproduktideks NO või NO_2 . Lämmastikhappesoolad on samuti tugevateks hapendajateks.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kirjutada võrrand reaktsioonile Zn ja väga lahja HNO_3 -lahuse vahel.
2. Mida nimetatakse "kuningveeks"?
3. Palju hapnikku (mahu järgi) on tarvis 136 g ammoniaagi põlemiseks kuni vaba lämmastikuni?
4. Kirjutada magneesiumnitriidi ja boornitriidi valemid. Kuidas laguneb esimene vee toimel? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
5. Selgitada, millised järgmistest metallidest lahustuvad konts. HNO_3 -s, millised mitte: Cu, Al, Cr, Ag, Pt.

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Ammoniaagi saamine.

Umbes 0,5 g mingile ammooniumsoolale katseklaasis lisada umbes kahekordne kogus kaltsiumhüdrosiidi. Soojendada. Nuusutada ettevaatlikult eralduvat gaasi ja hoida katseklaasi ava kohal veega märjastatud punast lakmuspaberit. Mis toimub? Hoida katseklaasi ava kohal soolhappega ($e = 1,19$) niisutatud pulka. Mida võib märgata?

Kirjutada kõigi reaktsioonide võrrandid.

Katse 2. HNO₃ oksüdeerivad omadused. (Teostada tõmbekapis!)

a) Vaselaastudele katseklaasis lisada konts. HNO₃. Milline gaas eraldub? Koostada reaktsiooni võrrand.

b) Korrata eelmist katset, võttes kontsentreeritud HNO₃ asemele lahjendatud (1:1) HNO₃. Milline gaas eraldub? Koostada reaktsiooni võrrand.

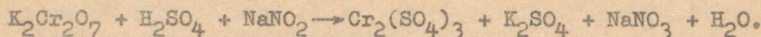
Katse 3. Salpeetri oksüdeerivad omadused.

Kuiva katseklaasi asetada 1-2 g tahket salpeetrit (KNO₃ või NaNO₃). Katseklaas kinnitada vertikaalselt statiivile ja soojendada, kuni salpeetrist hakkab eralduma üksikuid gaasimulle. Siis visata salpeetrisse eelnevalt hõõguma aetud söetükike ja kui see on peaaegu põlenud, visata sisse vävli-tükike.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid: a) söe põlemisele salpeetris ja b) vävli põlemisele salpeetris, arvestades, et KNO₃ muutub KNO₂-ks.

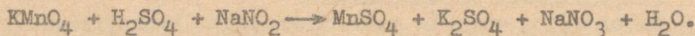
Katse 4. HNO₂ taandavad omadused.

a) 2-3 ml K₂Cr₂O₇-lahusele katseklaasis lisada vähe väävelhapet (hapustamiseks) ja siis 3-4 ml lämmastikushappesoola lahust. Soojendada ettevaatlikult. Kuidas muutub lahuse värvus? Reaktsioon kulgeb järgmise skeemi järgi:



Koostada elektronvõrrandid ja leida koefitsiendid.

b) 2-3 ml lahjendatud väävelhappelahusele lisada mõni tilk KMnO₄-lahust. Saadud lahust lisada tilgaviisi mingile lämmastikushappesoola lahusele. Jälgida värvuse muutumist, mida põhjustab seitsmevalentse mangaani muutumine kahevalentseks. Reaktsioon kulgeb skeemi järgi:

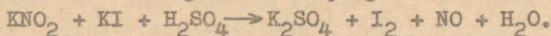


Koostada elektronvõrrandid ja leida koefitsiendid.

Katse 5. HNO₂ hapendavad omadused.

2-3 ml NaNO₂-lahusele lisada sama hulk KI-lahust ja vähe lahjendatud H₂SO₄. Ettevaatlikult loksutada ja lisada umbes 0,5 ml tärgliselahust. Millele viitab sinise värvuse teke?

Reaktsioon kulgeb skeemi järgi:



Koostada elektronvõrrandid ja leida koefitsiendid.

S Ü S I N I K J A T E M A Ü H E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Süsinik (C) on perioodsuse süsteemi IV rühma esimene element. Aatomite elektronstruktuuri poolest kuuluvad süsiniku rühma veel räni (Si), germaanium (Ge), tina (Sn) ja plii (Pb). Kõik need viis elementi moodustavad IV rühma peaarühma ehk süsiniku rühma.

Element	Jrk. nr.	Aatomkaal	Aatomi raadius Å	Elektronide paigutus kihtide järgi
Süsinik	6	12,01	0,77	2, 4,
Räni	14	28,09	1,13	2, 8, 4,
Germaanium	32	72,60	1,22	2, 8, 18, 4
Tina	50	118,70	1,40	2, 8, 18, 18, 4
Plii	82	207,21	1,74	2, 8, 18, 32, 18, 4

Aatomite ruumala suurenemisega rühma piires ülevalt alla nõrgenevad elektronide omastamise võime ja mittemetallilised omadused, kuna elektronide loovutamise kergus suureneb. Nii avalduvadki germaaniumil juba selgesti metallilised omadused. Seega on IV rühma peaarühmas C ja Si mittemetallid, kuna aga Ge, Sn ja Pb tuntakse tavaliselt metallidena.

Nelja elektroni esinemise tõttu aatomi väliskihis võrdub kõigi süsiniku rühma elementide kõrgem valents - nii positiivne kui negatiivne - neljaga.

Looduses esineb süsinik nii ehedalt kui ka arvukate ühenditena, kuuludes maakeral kõige levinumate elementide hulka. Süsinik on tuntud 3 allotroopse modifikatsioonina:

teemandina, grafiidina ja amorfse süsinikuna.

Ühendite rohkuse ja mitmekesisuse poolest asub süsinik keemiliste elementide hulgas esikohal. Uuritud süsinikuühendite arv ületab tunduvalt miljoni, samal ajal kui kõigi teiste elementide ühendeid pole rohkem kui ca 30 000. Süsinikuühendite mitmekesisus seletub süsiniku aatomite võimega omavahel ühineda, moodustades pikki ahelaid ja ringe, mis sisaldavad kümneid ja sadu süsiniku aatomeid.

Süsiniku üks tähtsamaid omadusi on tema adsorptsiooni-võime, s. o. võime siduda oma pinnal gaase, auru- ja lahustunud aineid. Eriti hästi adsorbeerib gaase aktiveeritud süsi. Selle omaduse kasutas ära akadeemik N. D. Zelinski gaasitorbiku valmistamisel.

Puhas teemant on värvusetu, läbipaistev, tema erikaal on 3,5 ja ta on kõige kõvem kõigist tuntud mineraalidest.

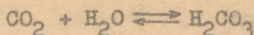
Grafiit on hall läbipaistmatu rasvjas mass erikaaluga 2,2. Ta on äärmiselt pehme - teda saab kriimustada kergesti juba sõrmeküünega. Hõõrumisel jätab ta paberile hallid jäljed. Amorfne süsinik läheneb omaduselt grafiidile. Tema erikaal kõigub tavaliselt 1,8-2,1 piires. Süsiniku sulamistäpp on ca 3500°C.

Keemiliste omaduste poolest on süsinik tavalisel temperatuuril inertne ja reageerib väga energiliselt vaid oksüdeerijatega. Kuumutamisel süsiniku aktiivsus suureneb ja ta ühineb kergesti hapnikuga, olles heaks redutseerijaks, mistõttu teda kasutatakse laialdaselt metallurgias metallide tootmisel.

Hapnikuga moodustab süsinik kaks peamist oksiidid - süsinikdioksiidi ehk süsihappegaasi CO_2 ja süsinikoksiidi CO.

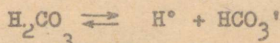
Väga kõrgetel temperatuuridel ühineb süsinik vesinikuga, väävliga, räniga, booriga ja paljude metallidega, andes karbiide. Süsiniku ühendeist metallidega on suurima praktilise tähtsusega kaltsiumkarbiid CaC_2 , mida kasutatakse atsetüleeni saamiseks.

Süsinikdioksiid on tavalistes tingimustes umbes 1,5 korda õhust raskem, 1 liiter kaalub 1,98 g (normaaltingimustel). Süsihappegaasi vesilahusel on nõrgalt happeline reaktsioon, mis on tingitud pöörduva reaktsiooni

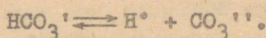


kohaselt vähesel hulgal tekkiiva süsihappe esinemisest lahuses.

Süsihape H_2CO_3 on väga nõrk hape ja püsib ainult vesilahuses. Lahuses ta dissotsieerub peamiselt:

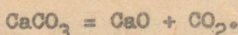


ja väga vähesel määral ka:



Kahealuselise happena moodustab süsihape normaalseid ja happelisi sooli ehk karbonaate ja vesinikkarbonaate. Karbonaatidest on vees lahustuvad Na^+ -, K^+ - ja NH_4^+ -soolad. Esimest kahte soola võib sulatada, ilma et need laguneksid, enamik teisi karbonaate aga laguneb hõõgkuumutamisel vastava metalli oksiidiks ja CO_2 -ks.

Näit.:

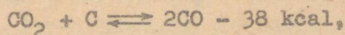


Tugevate hapete mõjul lagunevad kõik karbonaadid, moodustades vastavate hapete soolaid, vett ja CO_2 .

Tehniliselt tähtsamate karbonaatide hulka kuuluvad Na_2CO_3 (pesusooda ehk kaltsineeritud sooda), K_2CO_3 (potas) ja CaCO_3 (lubjakivi).

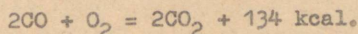
Vastandina enamikule karbonaatidele on kõik vesinikkarbonaadid vees enamasti kergesti lahustuvad.

Süsinikoksiid CO on värvusetu mürgine gaas, mis tekib süsiniku või tema ühendite põlemisel hapniku vajakuga. Samuti moodustub CO süsihappegaasi kokkupuutumisel hõõgivate sütega:



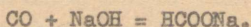
mida kasutatakse metallurgias metallioksiidide redutseerimiseks vajaliku CO saamiseks.

Süsinikoksiid põleb sinaka leegiga:

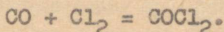


Reaktsioonil eralduv suur soojushulk teeb CO väärtuslikuks gaasiliseks kütuseks.

CO lahustub vees väga vähe ega reageeri veega. Temperatuuril 150–200°C reageerib leelistega, moodustab sipelg-happesooli:



Klooriga ühinedes annab CO mürgise gaasi fosgeeni:



Süsiniku ühendeist väavli ja lämmastikuga on tähtsamad väävelsüsinik CS_2 ja sinihape HCN.

Väävelsüsinik on mürgine, kergesti süttiv, keemistemperatuuriga 46°C vedelik. Temas lahustuvad väävel, fosfor, jood, mitmesugused rasvad ja valkained. Tehnikas kasutatakse teda kunstiidi viskoosi valmistamiseks. Sinihape HCN on väga lenduv (keemistemperatuur 26,5°C), värvuseta ja iseloomuliku mõrumandli lõhnaga vedelik. Väga nõrk hape. Tema sooli nimetatakse tsüaniidideks. Praktilise tähtsusega on leelismetallide tsüaniidid.

Sinihape on üks tugevamatest mürkidest (surmav doos vähem kui 0,05 g).

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Millised on süsiniku allotroopsed teisendid? Milleks neid kasutatakse?
2. Kuidas reageerivad veega CO ja CO_2 ?
3. Kuidas nimetatakse süsihappesooli? Näiteid.
4. Kuidas Ca(OH)_2 -st saab Ca-vesinikkarbonaati?
5. Kuidas lagunevad termiliselt järgmised karbonaadid: ZnCO_3 , CuCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ? Milline neist laguneb kõige kergemini, milline väga kõrgel temperatuuril ja missugused üldse ei lagune?
6. Milline ruumala süsihappegaasi (nt) saadakse HCl liia puhul 20 g-sse igasse järgmisse soola: Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 ?
7. Kuidas kaltsiumkarbiid reageerib veega? Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada, mitu liitrit atsetüleeni (nt) saadakse 640 g kaltsiumkarbiidist, mis sisaldab 10% lisan-
deid.

8. Missugused süsihappesoolad on vees lahustuvad?
9. Millise praktilise tähtsusega on süsihappesoolad ja kus neid kasutatakse?
10. Mis on sinihape?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. CO₂ raskus.

Tehnilistel kaaludel (tundlikkusega 0,01 g) tareeritakse suur kuiv klaas. Kui klaas on tasakaalustatud, valatakse sellesse ettevaatlikult, klaasi seinu puudutamata, CO₂ ühest varem täidetud nõust või otseselt Kippi aparaadist. Et CO₂ on õhust raskem, vajub klaasiga kaalukauss alla.

Katse 2. Küünla kustumine CO₂-s.

CO₂-ga täidetud nõusse pistetakse traadi külge kinnitatult väike põlev küünal, mis kustub kohe.

Katse 3. Magneesiumi põlemine CO₂-s.

CO₂-ga täidetud purki pistetakse õhus enne põlema süüdatud metallilise Mg lint. Viimane jätkab põlemist ka CO₂ atmosfääris, moodustades MgO valge sademe ja vaba süsiniku mustad terad.

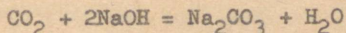
Katse 4. CO₂ lahuse happelisus.

Katseklaasis olev destilleeritud vesi küllastatakse Kippi aparaadist süsihappegaasiga. Katseklaasi lisatud neutraalne (violetne) lakmuslahus värvub vee küllastumisel CO₂-ga valkjaspunaseks. Keeta lahust. Mis toimub?

Katse 5. CO₂ absorbeerimine leeliseiga.

Süsihappegaasiga täidetud katseklaas asetatakse avaga allapoole 5%-lise NaOH-lahusega täidetud portselankaussi ja avatakse seejärel vedeliku sees (käed tuleb kohe hoolega puhtaks pesta, et vältida naha söövitust leeliseiga).

Reaktsiooni



toimumise tõttu tungib leeliselahus katseklaasi.

Katse 6. Karbonaatide termiline lagunemine.

Toruga varustatud katseklaasis kuumutada üksteise järel järgmisi karbonaate (umbes 1 g): CaCO₃, Na₂CO₃, CuCO₃ ja

NaHCO_3 . Gaasi äravoolu toru ots asetada teise katseklaasi barüütvette. Määrata, milline karbonaatidest laguneb, milline mitte. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 7. CO saamine ja põlemine. (Töö teostada tõmbe-kapis). Segada MgCO_3 ja Zn tolm ja kuumutada kuivas katseklaasis, mis on varustatud korgi ja väikese torukesega. Toru otsas süüdatakse eralduv gaas. Anda reaktsiooni käigu selgitus ja kirjutada võrrandid.

Katse 8. CO redutseerivad omadused.

2-3 ml AgNO_3 0,1 n lahusele lisatakse vähehaaval NH_4OH kuni esialgu väljalangeva Ag_2O lahustumiseni. Seejärel juhitakse lahusesse CO vool, kasutades selleks eelmise katse seadeldist. Toimub metallilise Ag väljasadestumine. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

S Ü S I N I K U
O R G A A N I L I S E D Ü H E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Derivaatide rikkuselt ja mitmekesisuselt ületab süsinik kõiki ülejäänud elemente: kui keemilisi ühendeid, mis ei sisalda oma koostises süsinikku, on mõnikümmend tuhat, siis süsinikuühendite arv ulatub mitme miljonini. See asjaolu sunnib süsinikuühendite detailset uurimist eraldama eri valdkonda, mida nimetatakse orgaaniliseks keemiaks.

Kaasaegne orgaaniliste ühendite klassifikatsioon põhineb järgmistel keemilise struktuuri teooria teesidel, millele pani aluse oma töödega vene teadlane A. M. Butlerov.

1. Molekulide koostisse kuuluvad aatomid on üksteisega ühinenud kindlas järjestuses. Selle järjestuse muutmine viib uute omadustega ainete moodustumisele.

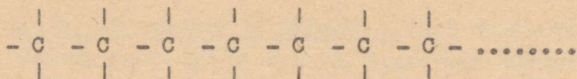
2. Aatomid ühinevad üksteisega vastavalt oma valentsile. Kõikide aatomite valentsid on molekulis vastastikku küllastatud. Vabu valentse aatomitel molekulis ei esine.

3. Ainete omadused sõltuvad järjestusest, milles nende molekulide koostisse kuuluvad aatomid on üksteisega ühinenud ja nende aatomite vastastikuse mõju iseloomust. Kõige tugevamat vastastikust mõju avaldavad vahetult üksteisega seotud aatomid. Seepärast on ühesuguseid aatomirühmi sisaldavil molekulidel lähedased omadused.

4. Igal süsiniku aatomil on neli valentsiühikut, mille arvel ta võib enesega siduda teisi aatomeid või aatomite rühmi.

5. Süsiniku aatomid on võimelised üksteisega ühinema, moodustades aatomite ahelaid.

Tähistades süsiniku aatomite valentssidemeid kriipsudega, võib lihtsamat ahelat kujutada järgmiselt:



Kõrvuti eeltoodud tüüpi lihtsate ahelatega esinevad ka harunenud, kaksik- või kolmiksidemetega ahelad ning kinnised ringitaolised ehk tsüklilised ahelad. Ringidega omakorda võivad liituda lahtised ahelad ja teised ringid.

Püsivate ahelate moodustumise võimaluse tõttu saadakse nn. homoloogilised read, milles iga järgnev liige on tuletatud eelmisest, seda mingi aatomite grupiga täiendades. Näiteks metaani homoloogiline rida (valem C_nH_{2n+2}) on tuletatav metaanist CH_2 -grupi lisamisega igale järgnevale liikmele.

Vastavalt süsiniku ahela ehitusele liigitatakse kõik orgaanilised ühendid kolme suurde rühma:

1. Lahtise süsiniku aatomite ahelaga ehk atsüklilised ehk rasvarea ühendid, mis omakorda jagunevad küllastatud ehk piirilisteks (sisaldavad molekulis ainult ordinaarseid sidemeid) ja küllastamata ehk alapiirilisteks ühenditeks (sisaldavad molekulis süsiniku aatomite vahel kaksik- ja kolmiksidemeid).

2. Kinnise süsiniku aatomite ahelaga ehk karbotsüklilised ühendid, mis jagunevad:

a) aromaatses rea ühendid, mille molekule iseloomustab 6-st C aatomist koosnev ring, milles vahelduvad ordinaarsed ja kaksiksidemed. Niisugune ring esineb bensooli molekulis ja teda nimetatakse bensooli ringiks;

b) alitsüklilised ühendid - kõik ülejäänud karbotsüklilised ühendid, mis erinevad üksteisest C aatomite arvu ja nendevaheliste sidemete iseloomu poolest.

3. Heterotsüklilised ühendid - sisaldavad ringides peale süsiniku aatomite ka teiste elementide (hapniku, lämmastiku, väävl jne.) aatomeid.

Orgaaniliste ühendite klassifitseerimisel peetakse põhiliseks süsivesinike klassi kuuluvaid ühendeid, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust (heterotsükliliste ühendite

puhul süsinikust ja vesinikust ning teisest tsüklisse kuuluvast elemendist ehk heteroaatomist). Kõiki ülejäänud ühendeid vaadeldakse tuletatuina süsivesinikest osa või kõigi vesiniku aatomite asendamise teel nende molekulides teiste aatomite või aatomirühmadega.

Näiteks alkoholid saadakse süsivesinike molekulis ühe või mitme vesiniku aatomi asendamisel hüdroksüülrühmaga -OH.

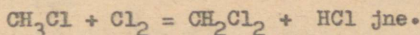
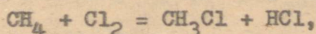
Küllastatud e. piirilised süsivesinikud

Siia kuulub metaani homoloogiline rida:

Nimetus	Valem	Sulamistäpp	Keemistäpp
Metaan	CH ₄	-184°	-164°
Etaan	C ₂ H ₆	-172°	- 88°
Propaan	C ₃ H ₈	-188°	- 44°
Butaan	C ₄ H ₁₀	-135°	+ 1°
Pentaan	C ₅ H ₁₂	-130°	+ 36°
Heksaan	C ₆ H ₁₄	- 95°	+ 69°
Heptaan	C ₇ H ₁₆	- 91°	+ 98°
Oktaan	C ₈ H ₁₈	- 57°	+126°
Nonaan	C ₉ H ₂₀	- 54°	+151°
Dekaan	C ₁₀ H ₂₂	- 30°	+174°

Homoloogilistes ridades avaldub selgesti üldine loodusseadus - kvantiteedi kvaliteediks ülemineku seadus. Molekuli koostise muutumine ühe süsiniku ja kahe vesiniku aatomi võrra viib füüsikaliste omaduste poolest täiesti erineva ühendi moodustumisele. Homoloogid, mis sisaldavad kuni 4C aatomit molekulis, on gaasid, C₅H₁₂ kuni C₁₆H₃₄ on vedelikud ja ülejäänud on tahked ained tavalistel tingimustel.

Keemiliselt on metaani homoloogid vähe aktiivsed, seetõttu nimetatakse neid ka parafiinideks. Nad võivad anda asendusreaktsioone, nagu näiteks metaan:

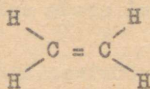


Aatomite arvu suurenemisega küllastatud süsivesinike molekulides kaasneb veel üks kvalitatiivne iseärasus - järjest suurema arvu isomeeride esinemine.

Küllastatud süsivesinikud kuuluvad nafta ja naftasaaduste koostisse».

Küllastamata e. alapiirilised süsivesinikud.

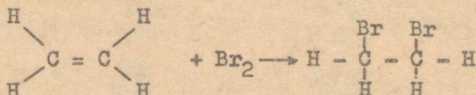
Lihtsaim süsivesinik, mille molekulis asub kaksikside, on



etüleen

Etüleen on värvusetu, nõrga meeldiva lõhnaga, vees küllalt hästi lahustuv gaas. Ta on tähtsaks tooraineks paljude sünteetiliste produktide saamisel. Etüleenile, nagu kõigile küllastamata ühendele, on iseloomulikud ühinemisreaktsioonid.

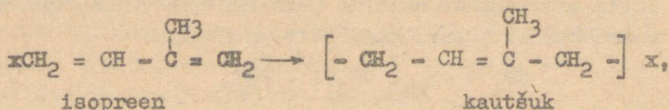
Näiteks:



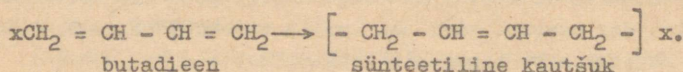
Etüleeni molekulid on võimelised ka omavahel ühinema e. polümeriseeruma. Polümeriseerumiseks nimetatakse mitme alapiirilise ühendi molekuli ühinemist üheks suureks molekuliks, mis toimub ainult liitumise teel kaksik- ja kolmiksidemete kohtadel.

Etüleen on etüleenirea süsivesinike e. olefiinide esimeseks esindajaks. Järgnevad propüleen C_3H_6 , butüleen C_4H_8 jne.

Etüleeni ja tema homologide saamise peamised allikad on naftasaaduste krakkimise gaasid. Väga tähtsateks küllastamata süsivesinikeks on looduslik ja Lebedevi poolt sünteesitud kautšuk. Looduslik kautšuk on isopreeni polümeer:

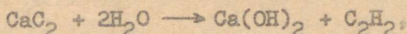


Lebedevi sünteetiline kautšuk on aga butadieeni polümeer:



Tähtsaim süsivesinik, mille molekulis sisaldub kolmikside, on atsetüleen: $H - C \equiv C - H$.

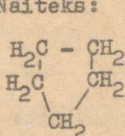
Teda võib saada kaltsiumkarbiidist vee toimel:



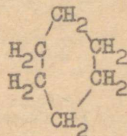
samuti mitmesuguste süsivesinike krakkimisel. Kasutatakse autogeenkeevitamisel ja paljudes sünteesides lähtainena (äädikhape, plastmasside, mitmesuguste lahustite jne. valmistamiseks).

Tsüklilised süsivesinikud

Tsüklilisi süsivesinikke, mille molekulis on 5-6 C aatomit ja nende vahel ainult ordinaarsed sidemed, nimetas Markovnikov nafteenideks, mis moodustavad Bakuu nafta peamise koostisosa. Näiteks:



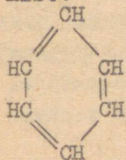
tsüklopentaan



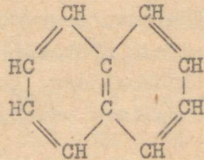
tsükloheksaan

Oma omadustelt on tsüklilised süsivesinikud sarnased lahtise ahelaga küllastatud süsivesinikega.

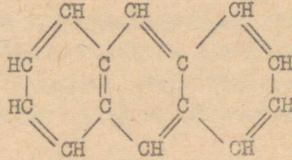
Väga tähtsa rühma moodustavad süsivesinikud, mille molekulide koostises olevad tsüklid koosnevad vaheldumisi ordinaarsete ja kaksiksidemetega ühendatud kuuest süsiniku aatomist:



bensool



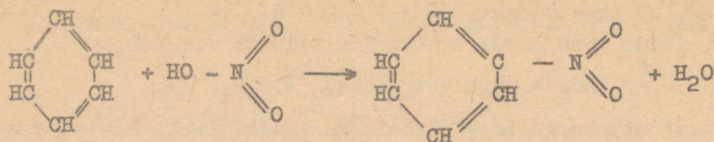
naftaliin



antratseen

Niisuguseid süsivesinikke nimetatakse aromaatsseteks. Neid saadakse kiviõletõrvast ja samuti ka naftast vastaval töötlemisel. Aromaatsetele ühenditele on iseloomulikud reaktsioonid, mille puhul vesiniku aatomid asenduvad teiste aatomite või aatomite rühmadega. Näiteks bensooli reageerimisel konts.

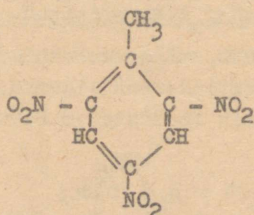
HNO₃-ga (nitreerimisel) saame nitrobensooli:



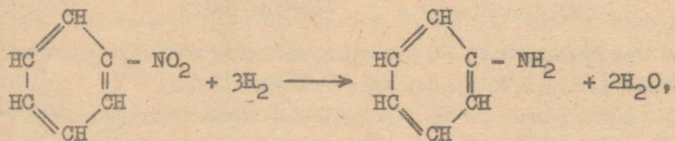
bensool

nitrobensool

Toluoli nitreerimisel saadakse lõhkeaine - trinitrotoluol (tool e. trotüül), mille struktuur on järgmine:



N. N. Zinini poolt avastati nitroühendite amiinideks redutseerimise reaktsioon:



nitrobensool

aniliin e.

amiinobensool,

millel on praktikas väga suur tähtsus, sest aniliini ja teisi aromaatsaid amline vajatakse paljude sünteetiliste värvainete, farmatseutiliste preparaatide, lõhkeainete, fotoreagentide, plastmasside ja hulga teiste hinnaliste materjalide tootmisel.

Süsivesinike halogeenderivaadid

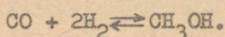
Süsivesinike halogeenderivaatideks nimetatakse ühendeid, mida võib vaadelda süsivesiniku molekuli ühe või mitme vesiniku aatomi halogeenidega asendamise produktidena. Selliste ühendite näiteks võivad olla kloroform CHCl₃ (vedelik, keemis-

täpp 61°C, kasutatakse narkoosiks ja lahustina), tetrakloor-süsinik CCl₄ (raske mittepõlev vedelik, keemistemperatuur 76,7°C, kasutatakse peamiselt lahustina), difluordikloormetaan CF₂Cl₂ e. freoon (keemistemperatuur -30°C, tema aurustumisel neeldub palju soojust, kasutatakse külmutusmasinais), viniüülkloriid CH₂ = CHCl (värvuseta gaas, polümeriseerub kergesti elastseks massiks, nn. polüviniüülkloriidiks), heksakloortsükloheksaan e. heksakloraan (taimekaitsevahend).

Alkoholid

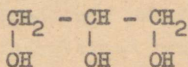
Alkoholid on süsivesinike hüdroksüülderivaadid. Lihtsaimad esindajad on metüülalkohol e. metanool CH₃OH ja etüülalkohol e. etanool C₂H₅OH.

Metanool on väga mürgine värvuseta vedelik keemistemperatuuriga 65°C. Tarvitatakse lahustina ja lähteainena orgaanilises sünteesis. Saadakse CO-st ja vesinikust kõrgel temperatuuril ja rõhul katalüsaatori manulusel:

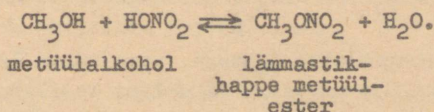


Etanool (keemistemperatuur 78°C) on üks tähtsamaid orgaanilisi lahustajaid ja tooraineid orgaanilises sünteesis. Saadakse käärimise teel mitmesugustest süsivesikutest (suhkruaietest) ja ka sünteetiliselt etüleenist.

Molekulis üht OH-rühma sisaldavate alkoholide kõrval on tuntud veel ka alkoholid, mille molekulis esineb mitu hüdroksüülrühma. Näiteks glütseriin (magus, kõrge keemistemperatuuriga vedelik, kasutatakse antifriiside valmistamiseks, sünteesideks jm.):



Alkoholidel on omadus reageerida hapetega, moodustades estreid, näiteks:



Leelismetallid tõrjuvad alkoholide hüdroksüülrühmadest

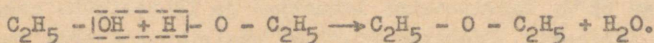
välja vesiniku ja tekivad alkoholis lahustuvad ühendid - alkoholaadid:



Aromaatseist OH-rühma sisaldavatest ühenditest on tähtsaim fenool ehk karboolhape C_6H_5OH (värvusetu kristalne aine, sulamistemperatuuriga $41^\circ C$). Kasutatakse antiseptikuna ja mitmesugusteks sünteesideks, nagu ravimite, värvainete ja plastmasside valmistamisel.

Eetrid

Eetriteks nimetatakse orgaanilisi ühendeid, mille molekulid koosnevad hapniku aatomi kaudu ühendatud kahest süsi-vesiniku radikaalist. Saadakse tavaliselt alkoholidest vee eraldamisel:



diütüleeter

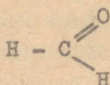
Diütüleeter on iseloomuliku lõhnaga, kergesti liikuv vedelik, keemistemperatuuriga $34,5^\circ C$. Kasutatakse lahustina, narkoosiks ja mõnede ravimite koostises.

Aldehüüdid

Aldehüüde iseloomustavaks rühmaks on ühevalentne rühm

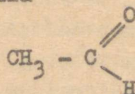


Aldehüüdid näiteks võivad olla



sipelghappe
aldehüüd e. form-
aldehüüd

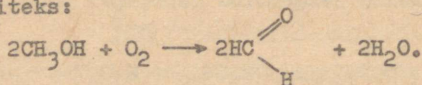
ja



äädikhappe aldehüüd
e. atseetaldehüüd

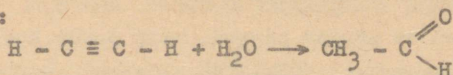
Aldehüüdid tekivad vastavate alkoholide oksüdeerumisel.

Näiteks:

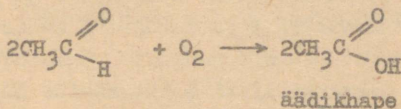


Formaldehüüd, ebameeldiva lõhnaga, vees hästi lahustuv gaas, on hea antiseptik ja parkaine (40%-list vesilahust nimetatakse formaliiniks). Tema kondensatsioonil fenooliga saadakse nn. fenoolformaldehüüdvaigud.

Atseetaldehüüdi (keemistemperatuur 21°C) saadakse Kutšerovi reaktsioonil atsetüleenist katalüsaatorite manulsel:



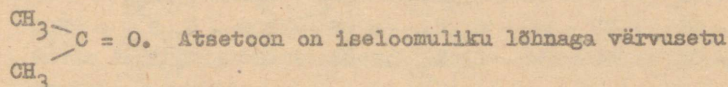
Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti, muundudes seejuures vastavateks karboonhapeteks. Nii näiteks saadakse äädikhapet atseetaldehüüdi oksüdeerumisel:



Aldehüüdid on tugevad taandajad.

Ketoonid

Ketoonideks nimetatakse ühendeid, mille molekulid sisaldavad kahe süsivesinikradikaaliga seotud aatomirühma $\text{>C} = \text{O}$ (nn. karbonüülrühms), näiteks atsetoon e. dimetüülketoon

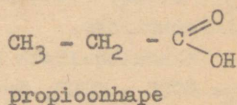
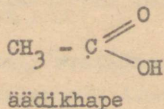
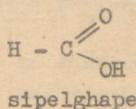


vedelik, mis keeb temperatuuril 56°C ja seguneb veega igas vahekorras. On heaks lahustiks paljudele orgaanilistele ainetele.

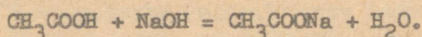
Ketoonide ja aldehüüdide keemilistes omadustes on palju sarnasust. See sarnasus ei ole täielik, sest ketoonides on karbonüülrühm seotud kahe süsivesinikradikaaliga, aldehüüdides vesiniku aatomi ja ühe süsivesinikradikaaliga. Seetõttu on ketoonid tunduvalt raskemini oksüdeeritavad kui aldehüüdid ega ole nii energilised taandajad.

Karboonhapped

Karboonhappeid iseloomustab karboksüülrühm $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-OH} \end{array}$. Karboonhapete näideteks võivad olla:



Karboonhapped nagu anorgaanilised happedki moodustavad sooli:

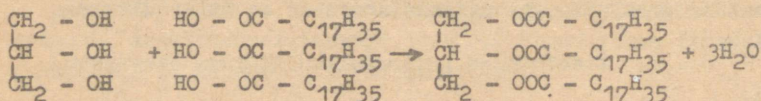


Et karboonhapped on nõrgad happed, siis nende soolad hüdrolüüsuvad. Karboonhappeid jagatakse vastavalt karboksüül-rühmade arvule molekulis ühealuselisteks, kahealuselisteks jne.

Tähtsamaid karboonhappeid on äädikhape CH_3COOH (keemistemperatuur 118°C), mis moodustub veini käärimisel ja puidu utmisel. Tööstuslikult toodetakse teda Kutšerovi meetodi järgi atsetüleenist. Kasutatakse mitmesuguste värvainete ja ravimite, atsetaatsiidi, teatavat liiki plastmasside jne. tootmisel.

Suurema molekulaaluga happed, nagu näiteks tahke kül-
lastatud palmitiinhape $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ja steariinhape $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
ning vedel küllastamata oleiinhape $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ on loomsetes
ja taimsetes organismides laialdaselt levinud estritena.

Toome ühe sellise estri tekkimise skeemi:



glütseriin steariinhape ester

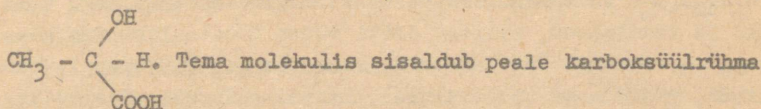
Looduslikud rasvad kujutavadki endast eespool nimeta-
tud karboonhapete ja glütseriini estreid. Nagu kõik estrid,
nii hüdrolüüsuvad ka rasvad. Rasvade hüdrolüüsil neutraalses
või happelises keskkonnas saadakse vastav hape ja glütseriin,
leelises keskkonnas aga happe sool, mida nimetatakse see-
biks. Näiteks $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ on steariinhappe naatriumseep e.
naatriumstearaat. Paljude karboonhapete ja küllastatud alko-
holide estrid on meeldiva lõhnaga. Neid leidub sageli taime-
des, kus nad põhjustavad õite lõhna ning viljade ja marjade
aroomi.

Suure tööstusliku tähtsusega on mõned kergesti polümeri-
seeruvad estrid, nagu näiteks metakrüülhappe metüülester
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$, mida kasutatakse orgaanilise klaasi
valmistamiseks.

Kahealuseliste karboonhapete lihtsaim esindaja on oblik-
hape $\text{HOOC} - \text{COOH}$. Tema sooli nimetatakse oksalaatideks.

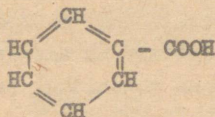
Oblikhapet sisaldavad paljud taimed. Teda tarvitatakse riide värvimisel.

Piimhape on näide oksühapete kohta:

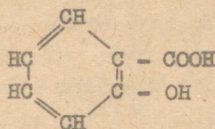


ka hüdroksüülrühm, mistõttu tal on nii alkoholi kui happe omadusi.

Aromaatses reas on lihtsaimaks karbonhappeks benseehape:



Aromaatsetest oksühapetest võiks nimetada salitsüülhapet:

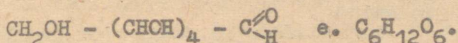


Selle äädikhappeestrit - aspiriini - kasutatakse palavikuvastase vahendina.

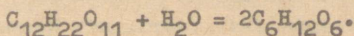
Süsivesikud

Süsivesikute hulka kuuluvad mitmesugused suhkrud ja ained, mis muunduvad nendeks hüdrolüüsi tagajärjel. Süsivesikud jagunevad kolme rühma: monosahhariidid, disahhariidid ja polüsahhariidid.

Lihtsamate süsivesikute - monosahhariidide - esindajaks on glükoos e. viinamarjasuhkur. See on magusa maitsega, vees kergesti lahustuv valge kristalne aine. Tema valem on:



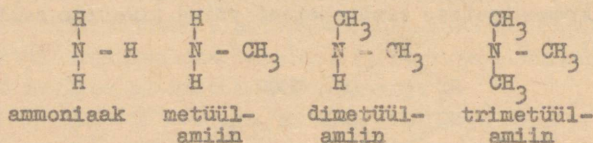
Tavaline peedisuhkur $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ kuulub disahhariidide rühma. Kuumutamisel happelises keskkonnas dishhariidid hüdrolüüsuvad monosahhariidideks:



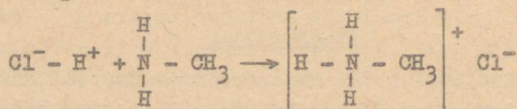
Polüsahhariidid erinevad mitmes suhtes mono- ja disahhariididest: neil pole magusat maitset ja enamik neist ei lahustu vees. Polüsahhariidide koostist väljendatakse valemiga $(C_6H_{10}O_5)_x$. Polüsahhariidide hulka kuuluvad ained nagu tärklis ja tselluloos, millest eriti suure tööstusliku tähtsusega on viimane. Tselluloosist saadakse paberit, pappi, kunstkiudu, plastmasse (tselluloid), lakke, suitsuta püssirohtu, etüülalkoholi jne.

Amiinid, amiinohapped ja valgud

Amiinid on molekulide struktuurilt ammoniaagi derivaatideks. Neid võib vaadelda produktidena, milles ammoniaagi üks, kaks või kõik kolm vesiniku aatomit on asendunud süsivesinikradikaalidega. Toome võrdluseks ammoniaagi ja mõnede amiinide valemid:

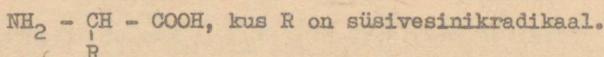


Struktuuri sarnasus määrab ka omaduste sarnasuse. Amiinid, nagu ammoniaakki, võivad ühineda prootonitega, võttes neid näiteks hapete või vee molekulidest:



Praktikas ühest tähtsamast amiinist, anilini $C_6H_5NH_2$, oli juttu juba eespool.

Looduslikes protsessides on suure tähtsusega amiinohapped, mille molekulid sisaldavad amiinorühmi $-NH_2$ ja karboksüülrühmi $-COOH$. Looduslike amiinohapete struktuuri võib üldiselt väljendada valemiga



Amiinohapped moodustuvad hüdroolüüsi tulemusel kõige komplitseeritumatest orgaanilistest ühenditest - valkudest, milleta pole mõeldav elusorganismide eksisteerimine. Käesoleval ajal

on kindlaks tehtud, et valkude molekulid koosnevad 25-30 erinevast amiinohappe jäägist. Valkude koostisse kuuluvad süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik, sageli ka väävel, fosfor ja raud. Valkude molekulaalud on väga suured: 15 000 kuni mitu miljonit.

Paljud väärtuslikud kiudained on moodustunud mitmesuguste amiinohapete kondensatsiooniproduktidena. Näiteks kaproon kujutab endast amiinokaproonhappe $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ polükondensaati. Nailon on kahealuseline adipiinhappe $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ja heksametüleendiamiini $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ kondensatsiooniprodukt. Sünteetiliselt valmistatud polüamiidsed kiudained ületavad mõningatelt omadustelt loodusliku siidi, mis oma struktuuri poolest kuulub ka valkude hulka.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Missugustel keemilise struktuuriteooria teesidel põhineb kaasaegne orgaaniliste ühendite klassifikatsioon?
2. Mis on homoloogiline rida?
3. Kuidas klassifitseeritakse orgaanilisi ühendeid?
4. Milliseid süsivesinikke nimetatakse piirilisteks? Tuua näiteid. Kus neid leidub ja milleks kasutatakse?
5. Milliseid süsivesinikke nimetatakse alapiirilisteks? Nimetada tähtsamaid esindajaid. Missugune on nende tähtsus rahvamajanduses?
6. Mis on aromaatsed süsivesinikud? Tuua näiteid.
7. Kirjutada trotüüli valem.
8. Mis on aniliin ja milleks teda kasutatakse?
9. Nimetada tuntumaid süsivesinike halogeenderivaate.
10. Mis on alkoholid? Tuua näiteid.
11. Mis on karboonhapped? Tuua näiteid.
12. Mille poolest erinevad eetrid estritest? Tuua näiteks reaktsiooni võrrandid eetri ja estri saamise kohta.
13. Mida on ühist ketoonide ja aldehüüdide struktuuris? Tuua näiteid.
14. Mis on seep? Kirjutada seebi saamise reaktsioon.
15. Kuidas jagunevad süsivesikud? Tuua iga rühma kohta näide.
16. Mida kujutavad endast looduslik siid ja kaproon ning nailon?

Katse 1. Metaani saamine.

Segada 2 g veeta CH_3COONa ja 4 g naatronlupja. Segu asetada raskestisulavasse katseklaasi, mis on statiivile kinnitatud horisontaalselt (või vähe ettepoole längus) ja varustatud gaasi äravoolu toruga. Kuumutada tugevalt, eralduvat gaasi koguda teise katseklaasi vee kohal. Kas metaan on õhust kergem või raskem? Süüdata saadud gaas. Kirjutada metaani saamise ja põlemise reaktsiooni võrrandid.

Katse 2. Atsetüleeni saamine.

Katseklaasis olevasse 2-3 ml vette visata mõni väike kaltsiumkarbiidi CaC_2 tükike ja sulgeda klaas kohe toruga korgi abil. Süüdata gaas. Kirjutada atsetüleeni saamise ja põlemise reaktsioonid.

Katse 3. Atsetüleeni isesüttimine klooris. (Teha tõmbe-kapis!) Silindrisse puistata vähe kloorlupja, lisada 5-10%-list soolhapet ja visata mõned tükid CaC_2 . Tekivad sähvatused, mis on tingitud atsetüleeni isesüttimisest klooris. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Etüülbromiidi saamine.

Ärajuhtimistoruga varustatud katseklaasi valada 3 ml etüülalkoholi ja loksutamisel lisada 3 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Jahutada. Lisada 2 ml vett, uuesti jahutada ja lisada 5 g KBr. Äravoolutoru ots asetada vastuvõtjasse - teise katseklaasi, mis sisaldab 1 ml vett ja mis on asetatud külma veega täidetud klaasi. Soojendada katseklaasi reaktsiooniseguga umbes 10 min., kuni vastuvõtjasse koguneb raskeid etüülbromiidi tilku. Saadud destillaadile lisada külma vett, loksutada tugevasti ja eraldada pealne veekiht. Saadud etüülbromiid põleb roheka leegiga.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 5. Alkoholi väljasoolamine tema vesilahusest.

Katseklaasis segatakse 2 ml etüülalkoholi ja 2 ml toatemperatuuriga vett. Segusse asetatakse termomeeter ja jälgitakse temperatuuri muutust seoses alkoholi lahjendamisega. Pannakse mõni tilk saadud 50%-list alkoholilahust klaasplaadile ja proovitakse tema süttimist.

Seejärel lisatakse segule umbes 2 g potast (või tiosulfaati), loksutatakse ja jäetakse seisma. Soola vesilahuse kohale kerkib etüülalkoholi kiht, mille süttimist proovitakse nüüd uuesti.

Katse 6. Veevaba etüülalkoholi valmistamine.

1,5-2 g vasevitrioli kuumutatakse portselankausis, segades vasktraadiga, kuni kaob täielikult soola sinine värvus ja lõpeb veeaurude eraldumine. Lastakse saadud valgel pulbril jahtuda ja pannakse ta seejärel kuiva katseklaasi, kuhu lisatakse 2-3 ml puhast etüülalkoholi. Loksutamisel ja nõrgal soojendamisel valge pulber kiiresti sinistub. Saadud veevaba piiritus valatakse ettevaatlikult ära teise kuiva katseklaasi ja kasutatakse kohe järgmises katses.

Katse 7. Alkoholaadi moodustumine.

Eelmises katses saadud veevabasse etüülalkoholi pannakse herneterasuurune värskelt lõigatud ja oksiidikihist vabastatud naatriumitükike. Jahutada katseklaasi külmas vees, et vältida segu kuumenemist ja alkoholi aurustumist. Kui gaasi eraldumine jääb väiksemaks, viiakse katseklaasi ava põleti leegi juurde; eralduv vesinik moodustab õhuga paukgaasi, mis süttib iseloomuliku heliga.

Vedelik muutub pikkamööda tahkeks, naatriumitükike katub alkoholaadi kihiga ja reaktsioon aeglustub niivõrd, et tema kiirendamiseks tuleb katseklaasi ettevaatlikult soojendada. Kui vesiniku eraldumine lakkab, kuid naatrium ei ole täielikult lahustunud, soojendatakse segu veeldumiseni ja eemaldatakse traatkonksu abil Na-tükike ning paigutatakse Na jääkide purki.

Saadud alkoholaadi lahus jahtumisel kristalliseerub. Alkoholaadile lisatakse 5-6 ml vett ja fenoolftaleiini. Misugune on lahuse reaktsioon? Kirjutada alkoholaadi saamise ja hüdrolüüsi võrrandid.

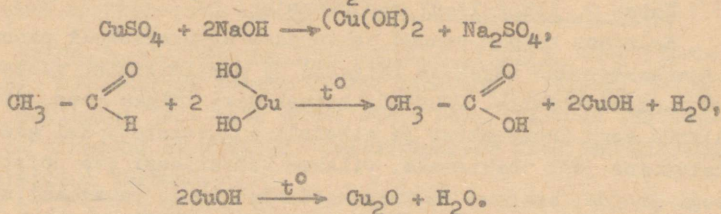
Katse 8. Atseetaldehüüdi saamine etüülalkoholi hapendamisel. Katseklaasi, mis on varustatud äravoolutoruga, asetatakse 0,5 g peenestatud $K_2Cr_2O_7$, 2 ml lahj. H_2SO_4 ja 2 ml etüülalkoholi. Katseklaas suletakse korkiga, mida läbib äravoolutoru, ja asetatakse längus statiivikambri vahele. Äravoolutoru pannakse teise katseklaasi, milles on 2-3 ml vett,

peaaegu kuni põhjani. Soojendatakse ettevaatlikult 2-3 minutit, mille vältel kogujas vedeliku maht suureneb peaaegu 2 korda.

Saadud destillaadi ja vee segu säilitada järgmisteks katseteks. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

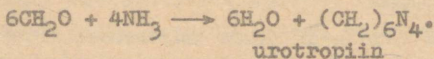
Katse 9. Aldehüüdide taandav toime vask(II)hüdroksiidisse leeliseses keskkonnas

Elmises katses saadud 1-2 ml atsetaldehyüdilahusele lisatakse pool mahuosa lahjendatud NaOH-lahust ja seejärel tilkhaaval vasksulfaadi 3%-list lahust, kuni sademe tekkimiseni, mis loksutamisel ei lahustu. Segu soojendatakse keemiseni. Tekkinud sade muutub kollaseks (CuOH) ja jätkuval soojendamisel punaseks (Cu₂O):



Katse 10. Urotropiini e. heksametüleentetramiini valmistamine.

Lisades mõnele milliliitrile formaldehyüdi vesilahusele portselankausis NH₄OH-lahust kuni ammoniaagi lõhnani, saadakse vee aurustamisel vesivannil tahke kondensatsiooniprodukt - urotropiin:



Katse 11. Plastmasside saamine.

Kõik aldehüüdid on väga reaktsioonivõimelised, andes mitmesuguseid liitumis-, kondensatsioon- ja polümerisatsiooniprodukte.

Selline aldehüüdide omadus leiab praktilist rakendust tehnikas valkude, lakkide ja plastmasside tootmisel.

a) Väiksesse keeduklaasi valada 10 ml 40%-list formaliini ja sama hulk küllastatud aniliinhüdrokloriidi (C₆H₅NH₂·HCl) vesilahust. Kohe asetada klaasi keskele püsti

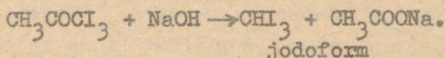
klaaspulk. Saadakse tihe mass, mis on formaldehüüdi ja aniiliini kondensatsiooniproduct.

b) Suurde katseklaasi panna 4-5 g tahket fenooli, lisada 10 ml formaliini ja 1-2 ml kontsentreeritud NH_4OH . Segu soojendada ja kui tekib vaik, valada vesi ära. Saadakse bakeliitvaik. See asetada katseklaasis kuivatuskappi, kus see umbes 1,5 tunni pärast polümeeriseerub kõvaks massiks.

Katse 12. Atsetooni reaktsioon joodiga.

Jodoformi saamine.

1-2 ml atsetooni vesilahusele lisada 1 ml NaOH-lahust ja tilgakaupa joodilahust kaaliumjodiidid, kuni tekib kollane värvus või kollane jodoformisade.



Seda reaktsiooni kasutatakse atsetooni kvantitatiivseks määramiseks. Alkoholid annavad sama reaktsiooni soojendamisel. Tihti kasutatakse seda reaktsiooni etüülalkoholi tõestamiseks.

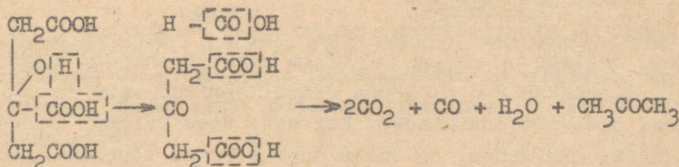
Katse 13. Sidrunhappe lõhustamine.

Asetada katseklaasi, mis on varustatud gaasijuhtimise toruga, vähe sidrunhapet ja 20-30 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ning kinnitada katseklaas längus statiivi külge.

Seejärel võtta teise katseklaasi 5 ml barüütveti ja kolmandasse NaOH-lahusega valastatud joodilahust.

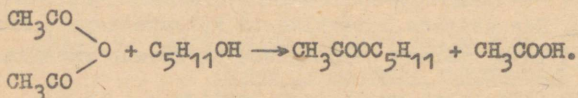
Kuumutades esimest katseklaasi juhtida lõhustumisprodukte nii teise kui kolmandasse katseklaasi. Jälgida, mis toimub. Tõestada lõhustumisprodukte.

Kuumutamisel väävelhappega sidrunhappe lõhustub CO_2 , CO ja atsetooniks:



Katse 14. Amüülatsetaadi saamine.

Mõnele tilgale amüüalkoholile lisada niisama palju äädikhappeanhüdriidi ja soojendada. Mõne aja jooksul tekib iseloomulik amüülatsetaadi lõhn:



Veevaba Na-atsetaadi lisamine soodustab reaktsiooni.

Katse 15. Nitroglütseriini valmistamine. (MürGINE!

Ettevaatust!) Segatakse 5,5 ml kontsentreeritud väävelhapet 3,3 ml kontsentreeritud lämmastikhappega, jahutatakse põhjalikult ja lisatakse segades ja jahutades tilgakaupa 4 g jahutatud glütseriini.

Glütseriini juurdelisamise lõppedes valatakse segu keeduklaasi kuni 50 ml-sse külma vette. Põhja langeb raske vedelikuna tekkinud ester. Happeline lahus valatakse dekan-teerimisel ära, estrit aga pestakse 10%-lise soodalahusega hapete kõrvaldamiseks ja siis uuesti veega sooda kõrvaldamiseks. Saadud ester eraldatakse veest klaaskapillaari või väikese lahutuslehtri abil ja tehakse järgmised katsed.

a) Mõni tilk estrit pannakse asbestvatile või -nõõrile ja asetatakse leeki. Ester põleb energiliselt pika leegiga.

b) Tükk vatti niisutatakse estriga, asetatakse alasile ja lüüakse haamriga; toimub tugev plahvatus.

Kirjutada glütseriini esterdamise reaktsiooni võrrand.

Katse 16. Rasva seebistamine leelisega vesilahuses.

Lähteained: mitmesugused rasvad.

Väiksesse portselankaussi pannakse 3 g rasva ja 5-7 ml kontsentreeritud NaOH. Segu soojendatakse asbestvõrgul või liivavannil kuni nõrga keemiseni 20-30 minutit (hästi segades). Aurunud vesi asendatakse aeg-ajalt destilleeritud veega, säilitades algmahtu.

Umbes 20 minuti pärast proovitakse seebistumise täielikkust. Selleks valatakse 2-3 tilka reaktsioonisegu katseklaasi, lisatakse 5-6 ml kuuma destilleeritud vett ja soojendatakse, pidevalt loksutades. Kui seep vees täiesti lahustub, rasva mitte eraldades, on rasva seebistumine lõppenud. Vasta-

sel korral tuleb segu veel soojendada ja uuesti proovida seebistumise täielikkust.

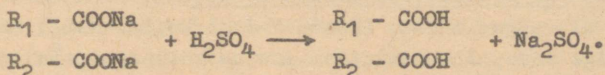
On seebistumine täielik, siis lisatakse seebiliimile (reaktsiooniproduktile) juurde küllastatud NaCl-lahust (alalisel segamisel). Jahutatakse. Seep koguneb vedeliku pinnale ja tardub jahtudes. Saadud seep eraldatakse ja seda kasutatakse järgmisteks katseteks.

Seebist vabanevad mineraalhapete toimel rasvhapped. Ca- ja Mg-soolade toimel sadenevad vees lahustumatud Ca- ja Mg-seebid.

Katse 17. Rasvhapete eraldamine seebist.

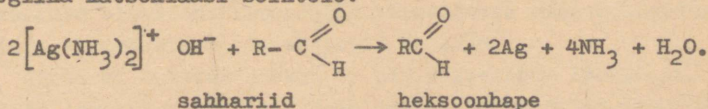
Eelmisel katsel väljasoolatud seebist lahustatakse umbes 1 gramm 5-6 ml destilleeritud vees. Lisatakse 1:5 lahjendatud väävelhapet ja asetatakse katseklaas seguga keeva vesivanni (keeduklaasi) nii, et seebilahuse pind oleks allpool vesivannis oleva vee pinda. Rasvhapped eralduvad vedeliku pinnale. Peale rasvhapete eraldumist võetakse katseklaas välja, lisatakse niipalju vett, et rasvhapped tõusevad peaaegu katseklaasi ava ääreni, ja asetatakse katseklaas külma vette.

Päevalilleseemneõlist eraldunud rasvhapped jäävad pärast jahtumist vedelaks ja on lõhnatud. Võist eraldunud rasvhapped moodustavad pehme segu. Loomarasvast eraldunud rasvhapped on tahked (näit. steariinhape).



Katse 18. Sahhariidide taandav toime. Hõbepeegli reaktsioon.

Katseklaasis lisatakse 1 ml AgNO₃ ammoniakaalsele lahusele glükoosilahust. Ag sadeneb vesivannis soojendamisel hõbepeeglina katseklaasi seintele:



Seda reaktsiooni annavad kõik ühendid, mis sisaldavad aldehüüdrühma -CHO, seega ka formaldehüüd, sipelghape, aldoosid (glükoos, galaktoos), ketoosid (fruktoos) ja redutseerivad disahhariidid.

Katse 19. Aniliini hapendamine.

Katseklaasis olevale 5-6 ml veele lisatakse 1 tilk aniliini ja loksutatakse lahustumiseni. Seda aniliinvett kasutada järgmisteks katseteks.

a) Kahte katseklaasi valatakse 1 ml aniliinvett. Ühte neist lisada mõni tilk kaltsiumhüpokloriidilahust, teise mõni tilk Na-hüprobromiidilahust. Esimeses katseklaasis muutub vedelik punaseks ja varsti intensiivselt tumevioletseks, teises katseklaasis tekib helepunane värvus, hiljem sade.

b) 1 ml aniliinveele lisatakse 2-3 tilka $K_2Cr_2O_7$ külastatud lahust ja 0,5 ml väävelhapet. Lahus muutub intensiivselt tumeroheliseks, mis üle sinise muutub mustaks.

Kirjeldatud aniliinreaktsioonid on väga tundlikud (eriti reaktsioon hüpokloriidiga) ja spetsiifilised. Nad õnnestuvad veel mitmekordselt lahjendatud aniliinveega.

Aniliin hapendub väga kergesti. Olenevalt hapendaja iseloomust saadakse mitmesuguseid hapendumisprodukte. Käesoleva katse tingimustes annab mitmesuguseid värvilisi liitprodukte. Aniliini hapendumisel $K_2Cr_2O_7$ -ga saadakse aniliinmust. Viimane on hapete ja leeliste suhtes väga püsiv. Seda kasutatakse näiteks laboratooriumilaudade värvimiseks.

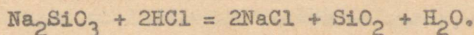
Katse 20. Ksantoproteiinreaktsioon.

2-3 ml valgulahusele lisada 1-2 ml konts. HNO_3 ; esmalt tekib valge sade, mis keetmisel muutub kollaseks. Kui pärast jahtumist NH_4OH või $NaOH$ lisada, siis muutub kollane värvus oranžiks. Reaktsioon põhineb valgus sisalduvate aromaatsete amiinohapete nitreerumisel.

K O L L O I D L A H U S E D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Kui toimida naatriumsilikaadilahusele soolhappega, lahuneb silikaat kohe vastavalt võrrandile



Kuigi SiO_2 ei ole vees lahustuv, ei näe me sageli lahuses sadet ja teatud tingimustel võime lahust säilitada selgena pikemat aega. Meil ei ole tegemist mitte SiO_2 tõelise lahusega, vaid lahusega, kus SiO_2 on nn. kolloidses olekus. Tõelised lahused moodustavad ühtlase (homogeense) ühefaasilise süsteemi, kolloidsed lahused aga mitteühtlase (heterogeense) süsteemi, mis koosneb kahest faasist: lahustist - dispersiooni keskkonnast - ja selles pihustatud ainest - disperssest faasist. Lahustunud aine pihustatus ulatub tõelistes lahustes molekulide jaioonideni, mis ei moodusta oma väikeste mõõtmete tõttu uut faasi ega oma lahustiga eralduspinda. Kolloidsetes lahustes aga moodustavad dispersse faasi osakesed suuri agregate, mis koosnevad sadadest ja tuhandetest molekulidest.

Kolloidsete osakeste diameetrid on 10^{-5} - 10^{-7} cm (100-1 nm) piirides. Gaasi molekulide ja tõelises lahuses olevate ainete osakeste läbimõõt on suurusjärgus 10^{-8} cm. Kaasaegsed elektronmikroskoobid võimaldavad näha kolloidosaakesi ja ka määrata nende mõõtmeid ja kuju.

Ained kolloidses olekus ei ole võimalised läbima nn. poolläbilaskvat membraani. Neid membraane saadakse loomsetest või taimsetest organismidest (põis jt.) või valmistatakse kunstlikult. Kolloidlahused paistavad läbivas valguses ühtlasena, hajunud valguses aga enam-vähem hägustena. Tervele reale disperssetele süsteemidele on omane Tyndalli efekt, põhjuseks on

asjaolu, et dispersse faasi osakesed hajutavad neile langevat valgust.

Esineb kolloide, mis adsorbeerivad suure hulga lahusti molekule, kusjuures moodustub kolloidosakeste ümber paks solvaadiline (hüdraadiline) kiht, mis takistab osakeste liitumist. Seda liiki kolloide nimetatakse lüofiilseteks (vee puhul hüdrofiilseteks) kolloidideks, vastandina lüofoobsetele (hüdrofoobsetele) kolloididele, mis adsorbeerivad väga vähe lahusti molekule. Kolloidosakesed on elektriliselt laetud ning need laengud takistavad kolloidosakesi üksteisega liitumast ja välja sadenemast. Kolloidses lahuses olevad hüdroksiidid on üldiselt positiivselt laetud, sulfiidid ja kolloidsed metallid aga negatiivselt. Kui laengud eemaldada, ühinevad osakesed omavahel - koaguleeruvad. Koagulatsioon toimub aeglaselt igas kolloidlahuses. Kiirendada saab koagulatsiooni tõstes temperatuuri või lisades kolloidlahusele elektrolüüte, mille ioonid adsorbeeritakse kolloidosakeste poolt. Elektrolüüdi koaguleerivaks osaks on tema see ioon, mille laeng on vastasmärgiline kolloidosakese laengule. Mida suurem on selle koaguleeriva iooni laeng (valents), seda suurem on tema koaguleeriv toime. Koagulatsiooni võib esile kutsuda ka teise kolloidlahuse lisamisega, mille osakestel on vastasnimeline laeng.

Koagulatsiooni võib teatud ainete juurdelisamisega takistada, selliseid aineid nimetatakse kaitsekolloidideks (näit. želatiin, araabia kummi jt.).

Kolloidosakesed võivad koaguleerudes kinni hoida suurt hulka vett ja sadenevad sel puhul väga mahukate sültjate sademetena. Sageli tardub kogu lahus enam-vähem elastseks massiks, mida nimetatakse geeliks. Geelile vastand on sool (kolloidne lahus). Geel võib lahustiga kokku puutudes üle minna sooliks. Sellist protsessi nimetatakse peptisatsiooniks.

Tunduvalt suuremad kui kolloidlahustes on dispersse faasi osakesed suspensioonides ja emulsioonides. Suspensioonides on tahked osakesed dispergeeritud vedelikus. Emulsioonides on dispersseks faasiks väikesed vedelikutilgakesed.

Emulsioonide püsivuse suurendamiseks lisatakse nn. emulgaatoreid. Emulgaator moodustab dispersse faasi tilga pinnal

tugeva kile, mis takistab tilkade ühinemist. Emulgaatoriteks on enamasti kõrgmolekulaarsete rasvhapete soolad - seebid.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Milline elektrolüütidest - KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$ -, võetud ekvimolekulaarsetes hulkades, omab suuremat koaguleerimisvõimet kolloidlahuse suhtes, mille osakestel on negatiivne laeng?
2. 100 g kautšuki tursumisel neeldus 964 ml kloroformi. Arvutada saadud geeli protsendiline koostis (kloroformi erikaal on 1,5).

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Kolloidsete lahuste saamine.

a) Katseklaasis olevale veele lisatakse mõni tilk 2%-list alkohoolset kampolilahust.

Mis toimub? Selgitada.

Korrata katset fenoolftaleiini alkohoolse lahusega.

b) Kuumutada keeduklaasis keemiseni ca 20 ml destilleeritud vett ja valada keeva vette 3-5 ml 2%-list raud(III)kloriidi lahust. Ettevaatlikult klaaspulgaga segades keeta lahust 2-3 minutit. Pöörata tähelepanu tekkiiva raud(III)hüdrosiidi sooli värvusele. Sool säilitatakse katseks nr. 2.

c) Valada katseklaasi 5-6 ml naatriumtiosulfaadilahust ja lisada 2-3 ml väävelhappelahust. Jälgida vääveli kolloidse lahuse moodustumist.

d) Valada keeduklaasi 50 ml 0,001 n hõbenitraadilahust, lisada 3-4 tilka kaaliumkarbonaadilahust ja kuumutada keemiseni. Siis lisada 5-7 tilka 0,1%-list tanniinilahust. Mõne minuti pärast võib täheldada punakaspruuni hõbedasooli teket. Sool säilitatakse katseks 2.

Katse 2. Kolloidsete lahuste koagulatsioon.

Valada katseklaasidesse a 4-5 ml katses 1b ja 1d saadud kolloidsed lahused ja lisada mõlemasse 2-3 ml kontsentreeritud naatriumsulfaadilahust.

Mis toimub?

Katse 3. Ränihappegeeli saamine.

Valada katseklaasi 3-5 ml naatriumsilikaadilahust ja lisada aeglaselt lahjendatud soolhapet. Jälgida ränihappegeeli moodustumist.

Katse 4. Emulsiooni saamine.

Ühte katseklaasi valada 5 ml 1%-list seebilahust, teise niisama palju destilleeritud vett.

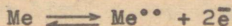
Mõlemasse katseklaasi lisada 1 ml puhastatud bensiini ja loksutada mõned korrad. Jälgida emulsiooni moodustumist. Kumbas katseklaasis on emulsioon püsivam?

G A L V A A N I E L E M E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Elektroodpotentsiaalid ja metallide pingerida

Kui metall paigutatakse oma soola lahusesse, algab kahe faasi (metall ja elektrolüüt) vahel iseenesest kulgev osakeste vahetamise protsess. Metallil kristallvõrest väljuvad katioonid ja siirduvad lahusesse. Seejuures jääb teatud elektronide liig metalli ja annab sellele negatiivse laengu. Hüdratsioneerunud katioonid paigutuvad lahuses metalli pinna läheduses teatud seaduspärasuse järgi: osa nendest asetub vahetult pinnale, teine osa jääb pinna lähedusse. Selliselt tekib metalli ja lahuse kokkupuute pinnal protsessi



tagajärjel elektronidest ja positiivsetestioonidest nn. kaksikkiht (vt. joonis 3).

Elektrilise kaksikkihi tõttu esineb metalli ja lahuse vahel potentsiaalide vahe, mida nimetatakse elektroodpotentsiaaliks. Võrrandis toodud tasakaalu iseloomustab elektroodpotentsiaal ψ , mille suuruse määravad metalli iseloom, temperatuur ja vastava iooni aktiivsus (kontsentratsioon) lahuses. Elektroodpotentsiaalsuurus määratakse Nernsti valemiga

$$\psi = \psi^{\circ} \text{Me} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$



Joonis 3.

Elektrilise kaksikkihi ehitus.

kus n ja $a_{Me^{n+}}$ - metalliooni Me^{n+} valents ja aktiivsus lahuses,

R - gaaside universaalkonstant, T - absoluutne temperatuur,

F - Faraday arv. ψ_{Me}° tähistab metalli standardpotentsiaali

(ka normaalpotentsiaali), s. o. elektroodpotentsiaali ψ , kui

$a_{Me^{n+}}$ võrdub ühega. Kui $a_{Me^{n+}} = 1$, on võrrandi parema poole

teine liige võrdne nulliga ($\ln 1=0$) ja $\psi = \psi_{Me}^{\circ}$

Lahjendatud lahuste korral kasutatakse $a_{Me^{n+}}$ asemel metalli-

ioonide kontsentratsiooni (g-ioon/l), tähistatakse C .

Näiteks on temperatuuril 25°C (standardtingimus)

$$\psi = \psi_{Me}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log C_{Me^{n+}} \text{ volti.}$$

Üksikelektroodi potentsiaali võrreldakse vesiniku normaal-

potentsiaali suhtes, mida kokkuleppeliselt arvestatakse

võrdseks nulliga ($\psi_{H_2}^{\circ} \equiv 0,000$). Vesinikelektrood kujutab pla-

tineeritud plaatinaelektroodi, mis on sukeldatud gaasilise

vesinikuga küllastatud vesinikioone sisaldavasse lahusesse.

Aktiivsete metallide potentsiaalid on miinusmärgilised,

vesinikust vähem aktiivsete metallide potentsiaalid antakse

plussmärgilistena. Mida negatiivsem on metalli potentsiaal,

seda kergemini loovutavad tema aatomid valentselektrone, ja

seda kergemini seovad vastava metalli ioonid elektrone. Nor-

maalpotentsiaalide järgi asetatakse metallid nn. pingeritta,

millega iseloomustatakse nende aktiivsust.

Elektroodide standardpotentsiaale vesilahustes tempera-
tuuril 25°C

Elektroodreaktsioon	$\psi^{\circ}(\text{V})$	Elektroodreaktsioon	$\psi^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^{\circ} + \bar{e}$	-3,045	$\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^{\circ} + \bar{e}$	0,000
$\text{K} \rightarrow \text{K}^{\circ} + \bar{e}$	-2,925	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	+0,337
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-2,87	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{\circ} + \bar{e}$	+0,799
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{\circ} + \bar{e}$	-2,71	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	+0,854
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{\circ\circ\circ} + 3\bar{e}$	-1,66	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{\circ\circ\circ} + 3\bar{e}$	+1,42
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-0,763	$\frac{1}{2}\text{J}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{J}^{\circ}$	+0,536
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-0,440	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{Br}^{\circ}$	+1,066
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-0,402	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^{\circ}$	+1,358
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-0,140		
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{\circ\circ} + 2\bar{e}$	-0,126		

Metallide pingereast tuleneb rida olulisi järeldusi:

1) mida negatiivsem on antud metalli normaalpotentsiaal, seda aktiivsem on ta keemiliselt ja seda tugevamad on tema redutseerivad omadused;

2) iga metall, mille normaalpotentsiaal on negatiivsem teiste metallide normaalpotentsiaalidest (s. t. metall asub pingereas teistest metallidest eespool), tõrjub vastavad metallid välja nende soolalahustest;

3) kõik metallid, mille normaalpotentsiaalid on negatiivsemad vesiniku normaalpotentsiaalist, tõrjuvad vesiniku välja lahjendatud happest. Metallid, mille normaalpotentsiaalid on positiivsemad vesiniku normaalpotentsiaalist, ei tõrju vesiniku välja lahjendatud hapetest.

Galvaaniline element

Galvaaniliseks elemendiks nimetatakse saadeldist, milles keemilise protsessi energia muundub elektrienergiaks. Tavaliine galvaaniline element koosneb kahest elektrolüüdilahustesse paigutatud elektroodist. Elektroodid ühendatakse omavahel metalljuhtmega, elektrolüüdilahused poorse membraaniga või elektrolüüdilahusega täidetud sifooniga. Saadud suletud ahelas tekib elektrivool. Elemendi töötamisel kulgevad elektroodidel elektrokeemilised protsessid. Nende reaktsioonide energia ongi elektrienergia allikaks. Galvaanilise elemendi moodustamiseks ja elektrivoolu saamiseks on tarvilik, et elektronide äraandmine ühe metalli aatomilt teise metalli ioonidele ei toimuks otseselt, vaid metalse juhtme kaudu. Elektroodi, mis galvaanilise elemendi töötamisel loovutab elektrone, nimetatakse anoodiks (tema suunas liiguvad elektrolüüdilahuses anioonid), teist elektroodi katoodiks (tema suunas liiguvad lahuses katioonid).

Galvaanilise elemendi elektromotoorne jõud (E) on peamiselt määratud elektroodide potentsiaalide vahega. Siinjuures katoodi potentsiaalid lahutatakse anoodi potentsiaal.

$$E = \varphi_{\text{katood}} - \varphi_{\text{anood}}$$

Näiteks olgu element koostatud tsinkelektroodist ZnSO_4 -lahuses, kus $a_{\text{Zn}} = 1$, ja vaskelektroodist CuSO_4 -lahuses,

milles $a_{\text{Cu}} = 1$ (25°C). Arvestades tabeli andmeid, on sellise elemendi elektromotoorne jõud

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ V.}$$

Mida kaugemal seisavad pingereas kaks metallielektroodi, seda suurem on elemendi elektromotoorne jõud.

Näide 1. Arvutada nikkelelektroodi potentsiaal, kui elektrolüüdiks on 0,01 M NiSO_4 -lahus, temperatuur 25°C .

Lahendus. Tabelist $\varphi_{\text{Ni}}^{\circ} = -0,23 \text{ v}$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log C = -0,23 + \frac{0,059}{n} \log 10^{-2}$$

$$\varphi = -0,23 + \frac{0,059}{2} (-2) = -0,23 - 0,059 = -0,289 \text{ V}$$

Näide 2. Arvutada sellise elemendi elektromotoorne jõud, mis on koostatud tsinkelektroodist 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -lahuses ja pliielektroodist 0,1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lahuses, temperatuuril 25°C .

Lahendus.

$$E = \varphi_{\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

Arvutatakse pliielektroodi potentsiaal:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pb}} &= -0,126 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = -0,126 - 0,0295 = \\ &= -0,156 \text{ V.} \end{aligned}$$

Arvutatakse tsinkelektroodi potentsiaal:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Zn}} &= -0,763 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = -0,763 - 0,0295 = \\ &= -0,793 \text{ V.} \end{aligned}$$

Leitakse elemendi elektromotoorne jõud:

$$E = -0,156 - (-0,793) = 0,637 \text{ V}$$

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Metallide reaktsioon soolhappega.

Valada 5 katseklaasi umbes 5 ml lahj. soolhapet ja paigutada eri katseklaasidesse vastavalt tükike Mg, Al, Zn, Fe ja Cu. Millised metallid tõrjuvad vesiniku välja? Kirjutada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid.

Katse 2. Elavhõbeda väljatõrjumine vasega.

Puhastada vaskpleki tükike, asetades ta lühikeseks ajaks 1:1 lahjendatud lämmastikhappesse portselankausis. Veega pestud plekile panna tilk $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -lahust ja lasta seista 10-15 min. Tilk uhta ära veega ja vaadelda tilga alust. Selgitada nähtust ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 3. Metallide pingerida.

Viide katseklaasi valada umbes 5 ml järgmisi lahuseid: esimesse - ZnCl_2 , II - FeCl_3 , III - $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, IV - SnCl_2 ja V - CuSO_4 . Paigutada igasse katseklaasi 5-10 minutiks tsingitükikesed. Mis juhtub Zn pinnaga? Korrata katset, asendades algul tsink raua- ja hiljem vasetükikesega. Missugusest lahusest tõrjuvad Fe ja Cu metalle välja? Katse andmed kanda alljärgnevasse tabelisse:

Metall \ Sool	ZnCl_2	FeCl_3	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	SnCl_2	CuSO_4
Zn					
Fe					
Cu					

Katse 4. Galvaanielemendi koostamine.

Asetada vaskplaat 0,1 M CuSO_4 -lahusesse ja tsinkplaat 0,1 M ZnSO_4 -lahusesse. Lahused ühendada klaastoruga, mis täidetud küllastatud KCl-lahusega. Mõlemale metallplaadile kinnitada vaskjuhe, mille teine ots paigutada U-torus olevasse Na_2SO_4 -lahusesse, millele on lisatud mõni tilk ff. Selgitada kulgevaid protsesse ja kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.

Pidades silmas elektroodi märki (selle määrab katse Na_2SO_4 -lahusega) mõõta elemendi klemmipinget voltmeetriga.

Arvutada koostatud Danielli-Jakobi elemendi teoreetiline elektromotoorne jõud. Võrrelda seda klemmipingega.

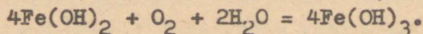
KORROSION

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Korrosiooniks nimetatakse metallide ja nende sulamite keemilist hävimist ümbritseva keskkonna toimel.

Eristatakse keemilist ja elektrokeemilist korrosiooni. Keemiline korrosioon toimub kuivade gaaside või vedelike (mitteelektrolüütide) toimel. Näiteks moodustuvad metalli pinnal oksiidid, sulfiidid, aluselised karbonaadid jne. Saageli katavad tekkinud ühendid pinna tiheda kihina, kaitstes metalli samade gaaside edasise toime eest.

Elektrokeemilisel korrosioonil toimivad metallidesse vesi või elektrolüütide lahused. Tehnikas kasutatavad metallid ei ole kunagi keemiliselt puhtad, vaid sisaldavad teiste metallide lisandeid. Seega esinevad tehnilises metallis galvaanilised paarid, mis veega või elektrolüütide lahustega moodustavad palju galvaanilisi elemente. Seejuures saadab aktiivsem metall lahusesse oma ioone, s. t. lahustub - korrodeerub. Näiteks sisaldab tehniline raud mikroskoopiliselt väikesi süsiniku lisandeid (kas sütt, grafiiti, tsementiiti Fe_3C , šlakki jt.). Viimased esinevad galvaanilises paaris katoodina, millel toimub katioonide, vee korral H^+ -ioonide, neutraliseerimine - s. o. katoodprotsess. Raud, mis on galvaanilises paaris anoodiks, toimub Fe^{++} -ioonide siirdumine lahusesse - anoodprotsess. Fe^{++} -ioonid ühinevad OH^- -ioonidega (veest). Tekkinud $Fe(OH)_2$ oksüdeerub õhu hapniku toimel. Seega toimub raua korrodeerumisel (roostetamisel) järgmine reaktsioon:



Metallide ja nende sulamite vastupidavus agressiivsele keskkonnale oleneb korrosiooni produkti omadustest. Kui selle kiht on poorne, kobe ja kergesti metallist eraldatav, areneb korrosioon lõpuni, kuni kogu metall on hävinud. Nii toimub näiteks raua roostetamine. Mõnedel metallidel (Al, Zn, Cr jt.) moodustub aga tihe, metallil tugevasti püsiv kiht, mis väldib edasist korrosiooni. Selliselt muutuvad metallid edasise korrosiooni vastu passiivseks. Vesinikioonide kontsentratsiooni suurenemine tavaliselt soodustab korrosiooni. Kuid on ka korrosiooni aeglustavaid aineid (peamiselt orgaanilised lisandid). Korrosiooni aeglustajaid aineid nimetatakse inhibiitoriteks. Näiteks on tihti tarvis raudplekilt kõrvaldada tägi - Fe_3O_4 -kiht hapete abil. Et seejuures metalli enda lahustumist vältida, lisatakse koos happega ka inhibiitorit (kas želatiini, urotropiini jt.).

Kõige sagedamini kasutatakse korrosioonivastaseks võitluseks teise metalliga katmist, emailimist ja õlitamist, kõrvaldades sellega kaitstava vahetu kokkupuute ümbritseva keskkonnaga. Teoreetiliselt seisukohalt pakub erilist huvi ühe metalli katmine teisega. Et korrosioon algab alati metalli pinnal, siis seni, kuni kaitstva metalli kiht on kompaktne, käitub ese nii, nagu koosneks ta tervikuna kaitsvast metallist. Kui aga kaitsekihti on tekkinud vigastused, areneb korrosioon. Viimane võib kulgeda erinevalt, sõltuvalt mõlema metalli asendist pingereas.

Kui kaitsev metall seisab kaitstavast pingereas paremal, korrodeerub kaitsekihi vigastamisel kaitstav metall, kuna viimane on anoodiks, mis lahustub, kattemetall aga katoodiks. Selline katoodne kate esineb tinutatud raua juures. Seepärast roostetab raud rikke kohalt palju kiiremini kui tinutamata raud.

Kui aga kaitsev metall seisab pingereas kaitstavast metallist vasakul, tekib katte vigastamisel galvaaniline element, kus anoodiks on esimene. Kuna korrodeerub anood, püsib kaitstav metall muutumatuna seni, kuni on veel olemas kaitsvat metalli. Sellise anoodse katte näiteks on tsingitud raud.

Anoodse kattega analoogiline on nn. protektorimeetod,

mis seisneb kaitstava metalleseme kontakti viimises aktiivsema metalli suure pinnaga. Nii näiteks paigutatakse auru- kateldesse katla seintega kontakti tsinkplaadid. Moodustuva galvaanilise elemendi töötamisel korrodeeruvad plaadid, kuna katel säilib tervena.

KÜSIMUSED

1. Milles seisneb metallide korrosioon?
2. Milline erinevus on keemilise ja elektrokeemilise korrosiooni vahel?
3. Millega seletada, et puhas metall korrodeerub raskelt, kuna sama metall mõningate lisanditega korrodeerub kiiresti?
4. Milles seisneb metallide passiivseks muutumine? Tuua näide.
5. Millised metallid galvaanilistes paarides: Zn-Fe, Cu-Fe, Sn-Fe on anoodiks ja millised katoodiks korrosiooniprotsessis? Millised metallid neist lahustuvad (korrodeeruvad) esimeses järjekorras?
6. Milles seisneb anoodne kaitse korrosiooni vastu? Tuua näide.
7. Mispärast vask protektorina ei kaitse rauda korrosiooni eest, tsink aga kaitseb?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Galvaanilise paari moodustumise mõju metalli lahustumisele happes.

Klaasist U-torusse valada 0,01 n HCl-lahust ja asetada sellesse tsingitükk. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand. Mis on siin hapendajaks, mis taandajaks? Väljendada seda ioonvõrrandis.

Järgnevalt paigutada toru ühte harusse Cu-traat nii, et see ei puutuks tsingiga kokku. Kas toimub vesiniku eraldumist vasel? Nüüd viia Cu-traat kokkupuutesse tsingiga. Tähele panna gaasimullikeste eraldumist vasel. Selgitada tekkinud galvaanilises elemendis toimuvaid protsesse. Mis on siin anoodiks, mis katoodiks?

Katse 2. Tsingi ja vasetatud tsingi lahustamine

happes.

2-3 ml CuSO_4 -lahusesse asetada tsingitükike. 3-5 min. järel valada vedelik ära ja pesta vasetatud tsinki paar korra veega. Edasi valada kahte katseklaasi 3-4 ml soolhapet. Ühte asetada puhas, teise vasetatud tsingitükk. Jälgida, kummas katseklaasis eraldub vesinik energilisemalt. Miks?

Katse 3. Kaitsekihi tähtsus korrosiooniprotsessis.

Tavaliselt alumiinium ei korrodeeru õhu käes, sest tema pinnale tekib õhuke tihe oksiidikiht.

Hoolikalt puhastatud Al-tükk asetada 1-2 min. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -lahusesse, pesta siis veega ja lasta seista õhu käes. Mõne aja pärast on märgata Al korrosiooni - pinnal tekib kohev helbetaoline $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kiht. Kiire korrosiooni põhjustavad siin:

- amalgaami moodustumine, mis takistab Al pinnal uue kaitsekihi tekkimist,
- galvaanilise paari Al-Hg moodustumine.

Katse 4. Kloriidiooni mõju korrosioonile.

Kahte katseklaasi asetada 2-3 Al-tükikest. Lisada ühte klaasi CuSO_4 -lahust, teise CuCl_2 -lahust. Veenduda, et Al suhtumine lahustesse on erinev.

Lisada katseklaasi, milles on CuSO_4 -lahus, vähe pulbrilist keedusoola. Mis toimub?

Katse 5. Anoodse ja katoodse katte kaitseomaduste võrdlemine.

Kahte katseklaasi valada 5 ml lahjendatud väävelhapet ja kummassegi 2 tilka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust. Ühte katseklaasi asetada tsingitud rauariba, teise tinutatud rauariba. Millises katseklaasis ja miks lahus sinistub? Anda nähtusele seletus ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 6. Anoodne kate.

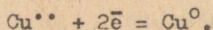
Kahte keeduklaasi valada 15-20 ml 0,3 n H_2SO_4 -lahust ja 2 tilka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust. Ühte klaasi asetada omavahel mitte ühendatud tinutatud raua- ja tsinkplaadid, teise klaasi samad plaadid, mis on omavahel väljaspool vedelikku juhtmega ühendatud. Millises klaasis lahus sinistub? Anda seletus. Kirjutada ioonvõrrand.

E L E K T R O L Ü Ü S

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Elektrolüüsiks nimetatakse keemilist protsessi, mis kulgeb elektrivoolu juhtimisel läbi elektrolüüdilahuse või sulatatud elektrolüüdi. Neil protsessidel muundub elektrienergia keemiliseks energiaks.

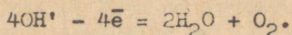
Elektrolüüsi mehhanismi vaatlemisel peab arvestama, et peale elektrolüütide ionide sisalduvad igas vesilahuses ka veest pärinevad H^+ - ja OH^- -ioonid. Alalisvoolu läbijuhtimisel elektrolüüdi vesilahusest suunduvad elektrolüüdi katioonid ja vesinikioonid (veest) katoodile, elektrolüüdi anioonid ja hüdroksiidioonid (veest) aga anoodile. Metallide katioonid, mis seisavad pingereas vesinikust paremal, vabanevad laengust kergemini kui vesinikioonid. Katoodil eraldub metall, näiteks:



Kõige aktiivsemate metallide - leelis- ja leelismuldmetallide, magneesiumi ja alumiiniumi soolade vesilahuste elektrolüüsil neutraliseeruvad vesinikioonid, kuna metalli katioonid jäävad lahusesse. Kuid vähem aktiivsete metallide (Zn, Ni, Co, Cd jt.) soolade vesilahuste elektrolüüsil eraldub katoodil vastav metall, mitte aga vesinik, kuigi need metallid asuvad pingereas vesinikust vasakul. See näiline vasturääkivus seletub vesinikioonide tähtsusetu kontsentratsiooniga (võrreldes metallioonide kontsentratsiooniga) ja elektroodi erilise mõjuga (nn. ülepinge), mis raskendab vesinikioonide neutraliseerimist.

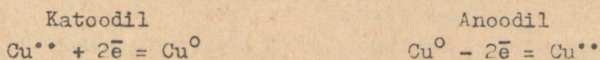
Inertsetest materjalidest (näit. grafiit, tagi jt.) anoodil eralduvad elektrolüüdi anioonid ja seejuures ainult

need, mis ei sisalda hapnikku (näit. Cl', Br', S''). Hapnikku sisaldavate anioonide korral (näit. SO₄'', CO₃'', NO₃'', MnO₄'', PO₄'') jäävad viimased lahusesse ja neutraliseeruvad hüdroksiidioonid (veest), kusjuures eraldub vaba hapnik:



Teisiti kulgeb protsess, kui anood on valmistatud mingisugusest metallist. Siis ei vabane elektrolüüdi anioonid ega OH'-ioonid (veest), vaid toimub metalliioonide minek anoodilt lahusesse. Näiteks CuSO₄ vesilahuse elektrolüüsil, kui anood on vasest, eraldub katoodil vask, anoodil toimub vase lahusesse minek. Seejuures jääb Cu⁺⁺-ioonide kontsentratsioon lahuses konstantseks.

Elektroodidel toimuvad järgmised protsessid:



Lahustuvaid anoode kasutatakse puhaste metallide saamisel, samuti ühe metalli katmisel teise metalli õhukese kihiga (nikeldamine, kroomimine jms.). Ühe metalli katmist teisega nimetatakse galvanostegiaks. Elektrolüütidena kasutatakse seejuures tihti tsüaanokomplekssooli (kuldamine, hõbetamine, nikeldamine jms.). Metallide katmist elektrolüütilisel teel uuris põhjalikult B. S. Jakobi (1801-1874), kes töötas ka Tartu Ülikoolis.

Elektrolüüsil toimuvad protsessid alluvad Faraday seadustele, mille olemus kokkuvõtlikult on järgmine: elektrolüüsil elektroodidel eralduvad ainehulgad on võrdelised lahust läbinud elektrihulgaga ja eraldunud aine keemilise ekvivalendiga. Mis tahes aine ühe grammekvivalendi eraldamiseks elektrolüütilahusest tuleb läbi lahuse juhtida 96 500 kulonit elektrit. Elektrihulka 96 500 kul nimetatakse faraday'ks ja tähistatakse F. Et kulon = A/sek (ampersekund), on $F = 96\,500 \text{ A/sek ehk } \frac{96\,500}{3600} = 26,8 \text{ A/t (ampertund)}$.

Elektrolüüsiga seotud ülesannete lahendamisel on põhiliseks valemiks

$$Q = I \cdot t,$$

kus Q on lahust läbinud elektrihulk kulonites, I - voolu tugevus amprites ja t aeg sekundites.

Näide 1. Läbi nikkel(II)soola lahuse juhiti 15 minuti ja 30 sek jooksul 0,6 A voolu. Mitu grammi niklit eraldus seejuures?

Lahendus. $Q = I \cdot t = 0,6 \cdot 930 = 558 \text{ A/sek} = 558 \text{ kulonit}$. Arvestades, et Ni aatomkaal on 58,7 ja ekvivalentkaal 29,35, eraldub 96 500 kul toimel 29,35 grammi niklit.

$$\begin{array}{r} 96\ 500 - 29,35 \\ 558 - x \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{29,35 \cdot 558}{96\ 500} = 0,1696$$

Seega eraldus antud ajavahemikus katoodil 0,1696 grammi niklit.

Näide 2. Milline elektrihulk on tarvilik 120 g vase CuSO_4 -lahusest eraldamiseks?

Lahendus. Vase aatomkaal on 63,5 ekvivalentkaal 31,8. Teame, et üks F eraldab 1 g-ekvivalendi vaske.

$$\begin{array}{r} 1 - 31,8 \\ x - 120 \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot 120}{31,8} = 3,7$$

Seega on 120 g vase eraldamiseks vaja elektrit 3,7 F.

Näide 3. Voolu juhtimisel läbi NaCl-lahuse 32 minuti ja 10 sek vältel eraldus 3,36 liitrit vesinikku (normaaltingimustel). Määrata voolu tugevus.

Lahendus. Vesiniku g-ekvivalent on 1 g ja normaaltingimustel on selle ruumala 11,2 liitrit.

Et 1 g-ekvivalendi vesiniku (ruumala 11,2 l) eraldamiseks kulub 96 500 kulonit, siis

$$\begin{array}{r} 11,2 - 96\ 500 \\ 3,36 - x \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{96\ 500 \cdot 3,36}{11,2} = 28\ 950 \text{ kul.}$$

Et $Q = I \cdot t$, siis $I = \frac{28\ 950}{1430} = 15 \text{ A}$.

Näide 4. Kui kaua aega juhtiti 4 A voolu läbi CuSO_4 -lahuse, kui eraldus 980 ml hapnikku (normaaltingimustel).

Lahendus. Hapniku g-ekvivalent on 8 g ja selle ruumala normaaltingimustel on 5,6 liitrit. Leiame mitu g-ekv. hapnikku eraldus.

$$\begin{array}{r} 5600 - 1 \\ 980 - x \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{980}{5600} = 0,175$$

0,175 g-ekv. eraldamiseks vajalik elektrihulk on

$$96\,500 - 1$$

$$y - 0,175$$

$$y = \frac{96\,500 \cdot 0,175}{1} = 16\,888 \text{ kul.}$$

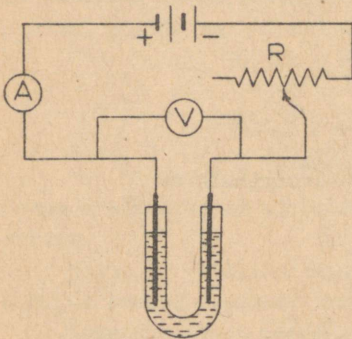
Valemist $Q = I \cdot t$ on $t = \frac{16\,888}{4} = 4222$. Seega kulus aega 4222 sek ehk 1 tund 10 min. ja 22 sek.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Millised ioonid eralduvad inertsil katoodil ja anoodil CuCl_2 ja K_2SO_4 vesilahuste elektrolüüsil? Kirjutada vastavate elektrolüüside skeemid.
2. Anda CuCl_2 vesilahuse elektrolüüsi skeem vasest elektrodide korral.
3. Arvutada raua ekvivalent, kui tema soola vesilahusest eraldus 5-amprilise voolu toimel 40 minuti jooksul 2,315 g metalli.
4. Kui kaua tuleb läbi CdSO_4 -lahuse juhtida 10-amprilist voolu, et eralduks 0,7 g kaadmiumi?
5. Mitu grammi NaOH saadakse NaCl vesilahusest 10-amprilise voolu läbijuhtimisel 2 tunni jooksul?
6. NaCl elektrolüüsil sooviti iga minut saada 15 g NaOH. Milline voolutugevus on selleks tarvilik?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. KI vesilahuse elektrolüüs.



Joonis 4.

Elektrolüüsi ühendusskeem.

Katse 3. Na₂SO₄-lahuse elektrolüüs.

Valada U-torusse Na₂SO₄-lahust ja lisada katoodiruumi 1-2 tilka ff, anoodiruumi aga kongopunast või metüüloranži. Elektrolüüsida 3-5 min. Mis toimub? Anda elektrolüüsi skeem ja selgitada, millised protsessid toimuvad anodil ja katoodil.

Valada U-torusse KI-lahust. Katoodiruumi lisada indikaatorina 1-2 tilka fenoolftaleiini, anoodiruumi tärkli-selahust. Asetada lahusesse söest elektrodid ja ühendada alalisvooluallikaga (vt. joonis 4). Anda seletus toimuvatele muutustele. Kirjutada elektrolüüsiprotsessi skeem.

Katse 2. CuSO₄-lahuse elektrolüüs.

Valada U-torusse CuSO₄-lahust ja elektrolüüsida 5 minutit. Anda toimuvate muutuste seletus.

H A P E T E J A A L U S T E T O I M E
M E T A L L I D E L E

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

Metallide oksüdeerimine

Metallide aatomite põhiliseks omaduseks on elektronide loovutamine reaktsioonis ja positiivseks iooniks muutumine. Järelikult on kõik metallid vabas olekus taandajad. Metallid taandamisvõimet iseloomustab tema asukoht pingereas ja elementide perioodsuse süsteemis.

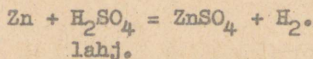
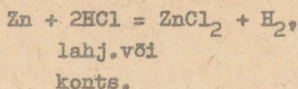
Hapete toimel kulgev hapendusreaktsioon (redoksprotsess) oleneb nii metalli aktiivsusest kui ka hapete omadustest ja kontsentratsioonist. Toimides hapetega metallidele on hapendajaks H^+ -ioon või happejäägi koosseisu kuuluv mittemetall. Vesinikioonid võivad hapendada ainult metalle, mille normaalpotentsiaal on negatiivsem vesiniku omast (s. t. metalle, mis seisavad pingereas eespool vesinikku). Hapnikku sisaldavate hapete koosseisu kuuluvad mittemetallid hapendavad peaaegu kõiki metalle.

Elementide perioodsuse süsteemi ühe ja sama alarühma elementide järjekorranumbri suurenemisega suurenevad reeglina aatomite raadiused. See põhjustab taandamisvõime suurenemise ja metalliliste omaduste tugevnemise.

Sool-, väävel- ja lämmastikhappe toime metallidele

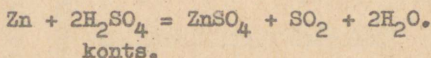
Soolhape ja lahjendatud väävelhape hapendavad ainult neid metalle, mis seisavad pingereas vesinikust eespool. Hapendajaks on seejuures vesinikioon.

Näiteks:



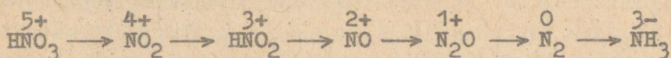
Kontsentreeritud väävelhape hapendab soojendamisel peaaegu kõiki metalle (välja arvatud kuld, plaatina, haruldased metallid). Hapendajana esineb sellel juhul kuuevalentne väävel.

Näiteks:



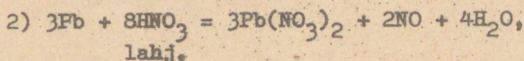
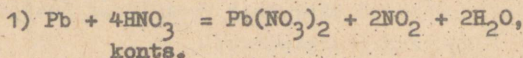
Metalli aktiivsuse suurenemisel võib väävel taanduda S^{4+} asemel kas vaba väävlini või isegi kuni S^{2-} .

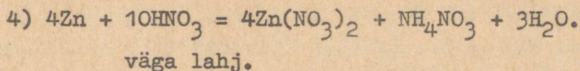
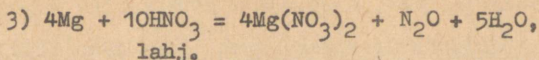
Lämmastikhape, nii lahjendatud kui ka kontsentreeritud, hapendab peaaegu kõiki metalle (välja arvatud kuld, plaatina), kusjuures ei eraldu vesinikku. Oksüdeerides teisi aineid redutseerub lämmastikhape (kus lämmastiku valents on positiivselt 5) järgmise skeemi kohaselt:



Lämmastikhappe redutseerumisaste oleneb niihästi tema kontsentratsioonist kui ka redutseerija aktiivsusest. Mida lahjendatum on hape, seda tugevamini ta redutseerub. Kontsentreeritud lämmastikhape redutseerub alati NO_2 tekkeni. Lahjendatud lämmastikhape redutseerub tavaliselt NO tekkeni, aktiivsemate metallide, nagu Fe, Zn ja Mg, toimel aga N_2O tekkeni. Kui hape on väga lahjendatud, siis on peamiseks reduktsiooni- saaduseks NH_3 , mis moodustab happe liiaga ammooniumsoola NH_4NO_3 .

Näiteks olgu toodud mõnede metallide ja lämmastikhappe reaktsiooni võrrandid:



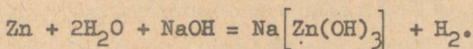


Mõned metallid, nagu raud, alumiinium jt., ei lahustu kontsentreeritud lämmastikhappes, sest nad kattuvad tiheda oksiidikihi ja muutuvad seetõttu "passiivseks".

Leeliste toime metallidele

Amfoteersed metallid - Zn, Al, Sn, Pb, Cr - oksüdeeruvad ka leeliste toimel, kusjuures oksüdeerijaks on vesinik (H_2O -st). Seejuures moodustuvad komplekssoolad ja eraldub vesinik.

Näiteks:



KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kumb metallidest, Ca või Ba, hapendub kergemini ja mis-pärast?
2. Milline element on hapendajaks magneesiumi reageerimisel lahjendatud H_2SO_4 -ga?
3. Mille poolest erineb lahjendatud lämmastikhape lahjendatud vävelhappesest reaktsioonis metallidega?
4. Missugused ained tekivad hõbeda reageerimisel konts. lämmastikhappesega? Koostada reaktsiooni võrrand.
5. Koostada alumiiniumi ja naatriumhüdrosiidi vahelise reaktsiooni võrrand. Kui suur on eralduva vesiniku ruumala 20°C ja 1 at rõhu juures, kui leeliselega reageeris 27 grammi alumiiniumi?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Soolhappe toime metallidele.

Proovida lahjendatud soolhappe (10%-line) toimet järgmistele metallidele: raud, tsink, alumiinium, vask. Selleks asetada nelja katseklaasi tüki vastavat metalli ja valada igasse katseklaasi 2-3 ml hapet. Millised metallid lahustuvad

soolhappes? Anda seletus. Koostada reaktsioonide võrrandid.

Katse 2. Lahjendatud väävelhappe toime metallidele.

Korrata eelmist katset, kasutades soolhappe asemel lahjendatud H_2SO_4 . Soojendada! Mida täheldatakse? Koostada reaktsioonide võrrandid.

Katse 3. Lahjendatud lämmastikhappe toime vasele.

Asetada tükike vaske katseklaasi, lisada 2-3 ml lahjendatud HNO_3 ja soojendada (mitte tugevasti!). Milline gaas eraldub? Koostada reaktsiooni võrrand.

Katse 4. Kontsentreeritud lämmastikhappe toime vasele.

Tükike vaske asetada katseklaasi ja lisada 2-3 ml konts. HNO_3 . Mis toimub? Koostada reaktsiooni võrrand.

Katse 5. Leelise toime metallidele.

Nelja katseklaasi panna eraldi järgmiste metallide tükikesi: raud, tsink, alumiinium ja vask. Lisada igasse katseklaasi 2-3 ml 30%-list leeliselahust. Kergelt soojendada! Mis toimub? Koostada reaktsioonide võrrandid.

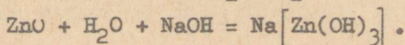
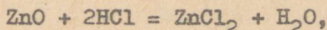
M E T A L L I D E O K S I I D I D J A
H Ü D R O K S I I D I D

T E O R E E T I L I N E S I S S E J U H A T U S

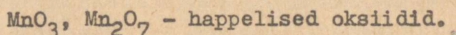
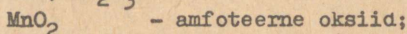
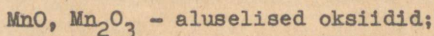
Enamik metalle reageerib otseselt hapnikuga, kusjuures tekivad oksiidid ehk hapendid. Kui metall moodustab ainult ühe hapnikuühendi, siis nimetatakse viimast lihtsalt oksiidiks. Näiteks CaO - kaltsiumoksiid, Al₂O₃ - alumiiniumoksiid.

Kui metall moodustab rohkem kui ühe oksidi, kirjutatakse sõna "oksiid" ja metalli nimetuse vahele sulgudesse viimase valents rooma numbritega. Näiteks: FeO - raud(II)oksiid, Fe₂O₃ - raud(III)oksiid, CuO - vask(II)oksiid, Cu₂O - vask(I)oksiid. Oksiide, milles ühe metalli aatomi kohta tuleb kaks hapniku aatomit, nimetatakse dioksiidideks. Näiteks: PbO₂ - pliidioksiid, MnO₂ - mangaandioksiid. Mõned mitmevalentsete metallide kõrgemad oksiidid on happeliste omadustega ja neid nimetatakse seepärast ka vastavate hapete anhüdriidideks. Näiteks Mn₂O₇ - mangaan(VII)oksiid on permangaanhappeanhüdriid.

Enamik püsiva valentsiga metallide okside on aluseliise iseloomuga. Näiteks leelis- ja leelismuldmetallide oksiidid - K₂O, CaO jt. ühinevad kergesti veega ja moodustavad vees lahustuvaid hüdroksiide (leelisi). Mõned püsiva valentsiga metallid (Zn, Al) moodustavad amfoteerseid okside, mis käituvad hapete suhtes nagu aluselised oksiidid, leeliste suhtes nagu happelised oksiidid:

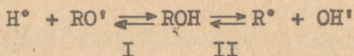


Muutliku valentsiga metallide oksiidide iseloom sõltub oksüdeerituse astmest. Seejuures on madalamatel oksiididel aluseline iseloom, keskmistel - amfoteerne, kõrgematel oksiididel avalduvad aga tavaliselt happelised omadused. Näiteks:

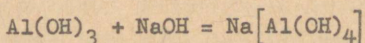
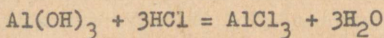


Enamik metallide okside, välja arvatud leelis- ja leelismuldmetallide ning mõningad kõrgemad happelise iseloomuga oksiidid, ei ühine vahetult veega. Neile vastavaid, vees praktiliselt lahustumatuid hüdroksiide saadakse kaudsel teel, lisades vastava metalli soolale leelist.

Aluselise iseloomuga hüdroksiidide dissotsieerumisel eralduvad OH^- -ioonid. Amfoteersete hüdroksiidide dissotsiatsiooniil võivad, sõltuvalt keskkonnast, eralduda kas H^+ - või OH^- -ioonid.



Esimene dissotsiatsioon on soodustatud leeliseses, teine happelises keskkonnas. Amfoteersed hüdroksiidid reageerivad ja moodustavad soolasid nii hapetega kui ka leelistega.



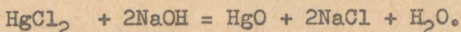
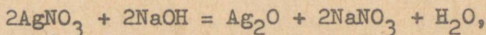
Hüdroksiidide keemilised omadused sõltuvad metalliooni raadiusest, metalliooni laengust ja elektronide hulgast metalliooni välises elektronkihis. Kui erinevate metalliioonide valents ja ka väliskatte elektronide arv ühtivad, kaasneb metalliooni raadiuse suurenemisega hüdroksiidi aluseliste omaduste tugevnemine. Näiteks

	2+	2+	2+	2+
ioon	Mg	Ca	Sn	Ba.
iooni raadius Å-des	0,78	1,06	1,27	1,43

on kõige suurem raadius Ba^{2+} -ioonil, seepärast on ka Ba(OH)_2 aluselised omadused kõige tugevamad.

Hüdroksiidide püsivus lagunemise suhtes oksiidiks ja

veeks on erinev. Leelismetallide hüdroksiidid on väga püsivad ka kõrgel temperatuuril; vask(II)hüdroksiid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ laguneb juba nõrgal soojendamisel isegi vee juuresolekul. Hõbe ja elavhõbe ei moodusta praktiliselt hüdroksiide. Leeliste toimel nende metallide soolade lahustesse moodustuvad oksiidid:



KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Kroom moodustab järgmisi okside: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 . Kirjutada nende oksiidide nimetused. Anda nendele vastavate hüdroksiidide valemid.
2. Milline alus - KOH või $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - on tugevam? Vastus põhjendada.
3. Kirjutada $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ja leelise vahelise reaktsiooni võrrand.
4. Mitu ml 3 M soolhapet on vaja 10 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lahustamiseks?
5. Kui palju 10%-list lämmastikhapet kulub 20 g naatriumhüdroksiidi neutraliseerimiseks?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Oksiidide saamine metalli otsesel oksüdeerimisel.

a) Naatriumi põlemine. Võtta pintsetiga väike tükike metalset naatriumi petrooleumist, kuivatada filterpaberiga ja panna tiiglisse, mis on asetatud portselankolmnurgale statiivil. Töö teostada tõmbekapis. Soojendada tiiglit ettevaatlikult. Na süttimisel eemaldada kohe põlet. Täheldada kollase naatriumperoksiidi teket. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Magneesiumi põlemine. Võtta magneesiumilaastuke tiigeltangide vahele ja hoida põletil leegis kuni süttimiseni. Tekkinud magneesiumoksiid koguda paberilehele ja säilitada katseks 3 ja 4. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Vase oksüdeerimine. Värskest liivapaberiga puhastatud vasktraadi või vaskplaadi tükike võtta tiigeltangide

vahela ja kuumutada põleti leegi oksüdeerivas osas kuni plaadi muutumiseni mustaks. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse 2. Oksiidide saamine kaudsel teel.

a) Oksiidi saamine hüdroksiidi lagundamisel. Valada katseklaasi 2-3 ml CuSO_4 -lahust. Lisada sellele 2-3 ml NaOH-lahust. Tekkinud sadet kuumutada mustaks muutumiseni. Kirjutada toimunud reaktsioonide võrrandid.

b) Oksiidide saamine soolade lagundamisel. Eri katseklaasidesse paigutada 1-2 g järgmisi soolasid: vase aluselist karbonaati (CuOH)₂CO₃, pliiakarbonaati, elavhõbenitraati, vasksulfaati ja pliiatsetaati. Kuumutada tugevasti. Tähelelda oksiidide värvusi. Katse teostada tõmbekapis. Kirjutada lagunemisreaktsioonide võrrandid.

Katse 3. Oksiidide suhtumine veesse.

Puistata eri katseklaasides vette väike kogus katses 2 saadud magneesiumoksiidi ja vask(II)oksiidi. Loksutada. Lisada fenoolftaleiini. Mida võib täheldada? Kas mõlemad oksiidid reageerivad veega?

Katse 4. Oksiidide suhtumine hapetesse ja alustesse.

a) Oksiidide reageerimine hapetega. Puistata kolme katseklaasi järgmisi aineid: esimesse vask(II)oksiidi, teise magneesiumoksiidi, kolmandasse tsinkoksiidi. Lisada igasse katseklaasi 2-3 ml 2 n väävelhappelahust. Soojendada. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Oksiidide reageerimine alustega. Puistata kolme katseklaasi samu oksiide mis eelmises katses. Lisada igasse katseklaasi 2-3 ml 30%-list naatriumleelist. Soojendada ettevaatlikult vesivannil. Millised võetud oksiididest reageerivad leeliselega? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse 5. Hüdroksiidide saamine.

a) Lahustuva hüdroksiidi saamine metalli reageerimisel veega.

Kahte portselankaussi valatakse destilleeritud vett ja lisatakse sellele 2-3 tilka fenoolftaleiini. Ühte visatakse petrooleumist kuivatatud väike tükike naatriumi, teise kaltsiumitükike. Mis toimub? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Lahustuva hüdroksiidi saamine aluselise oksii-
di reageerimisel veega.

Katseklaasis olevasse 4-5 ml vette puistata vähe kalt-
siumoksiidi. Leelise moodustumises veenduda fenoolftaleiini
abil. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Vees lahustumatute hüdroksiidide saamine. Eraldi kat-
seklaasidesse valada 1-2 ml vask(II)-, raud(II)-, raud(III)-,
kroom(III)-, mangaan(II)-, nikkel(II)- ja koobalt(II)soola
lahust. Igasse katseklaasi lisada tilkhaaval 0,2 n leelise-
lahust kuni sademe ilmumiseni. Täheldada sademete värvusi.
Reaktsioonisegud säilitada järgmiseks katseks! Kirjutada
reaktsioonide võrrandid.

d) Hüdroksiidide reageerimine happe ja alusega. Katses
5c saadud sade koos peal oleva vedelikuga jagada kahte ossa.
Ühele osale toimida 2 n soolhappega, teisele 30%-lise naat-
riumleelisega. Ettevaatust! Panna tähele hüdroksiidide la-
hustumist happes ja leelises. Kirjutada kulgevate reaktsi-
oonide võrrandid. Millised antud hüdroksiididest on amfo-
teersed?

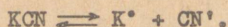
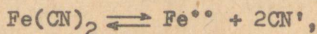
K O M P L E K S Ü H E N D I D

TEOREETILINE SISSEJUHATUS

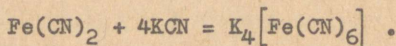
Kahe soola lahuse koos kristalliseerimisel võib moodustuda ühend, mida nimetatakse kaksiksoolaks. Näiteks lahusest, mis sisaldab K_2SO_4 ja $Al_2(SO_4)_3$, kristalliseerub kaksiksool $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Lahuses kaksiksoolad dissotsieeruvad samadeks ioonideks, millest nad moodustusid. Näiteks kaksiksool $KAl(SO_4)_2$ dissotsieerub järgmiselt:



Kuid sageli kahe soola lahuse kokkupuutel moodustub aine, mille dissotsiatsioonil saadakse hoopis keerulisema ehitusega ioonid, mida nimetatakse kompleksioonideks. Näiteks võttes eraldi soolad $Fe(CN)_2$ ja KCN, dissotsieeruvad need järgmiselt:



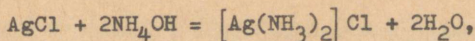
Nende kahe soola segamisel aga tekib uus sool, mis dissotsieerudes ei anna enam $Fe^{\circ\circ}$ - ega CN^{\prime} -ioone (mida võib tõestada vastavate reaktiivide abil), vaid kompleksiooni $[Fe(CN)_6]^{\prime\prime\prime\prime}$.



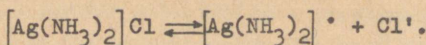
Tekkinud komplekssool dissotsieerub juba järgmiselt:



Kompleksne võib olla nii anioon (eelmine näide) kui ka katioon. Näiteks kui AgCl-le lisada NH_4OH , siis AgCl lahustub ja tekib komplekssool:



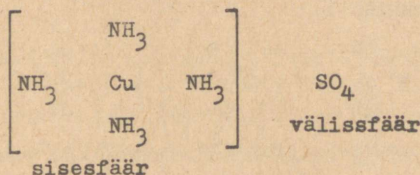
mis dissotsieerudes annab komplekskatiooni:



Kompleksiooni koostisse võivad kuuluda mitte ainult ioonid, vaid ka elektroneutraalsed molekulid (NH_3 , H_2O , NO jt.).

Aineid, mis dissotsieerudes annavad kompleksioone, nimetatakse kompleksühenditeks.

Kompleksioon moodustab kompleksühendi koordinatsioonilise sisesfääri ja asetatakse nurksulgudesse. Kõik ioonid, mis ei kuulu kompleksiooni, moodustavad koordinatsioonilise välissfääri.



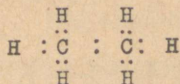
Kompleksioonis esineb tsentraalne ioon (Cu eelnevas näites), mida nimetatakse kompleksi moodustajaks, mille ümber on koondunud vastupidise märgiga ioonid või elektroneutraalsed molekulid, mida nimetatakse ligandideks.

Ioonide või neutraalsete molekulide üldist arvu kompleks*si* moodustaja ümber nimetatakse viimase koordinatsiooniarvuks.
See võib olla 2 kuni 8.

Kompleksioonide püsivus on väga erinev. Vähepüsivad kompleksioonid liginevad oma omadustelt kaksiksooladele.

Kompleksi moodustaja ja ioonide või molekulide vahel kompleksioonis esineb koordinatiivne side. Viimane on kovalentse sideme erivorm.

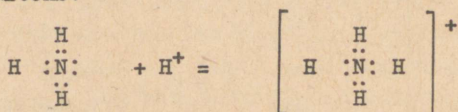
Tavalise kovalentse sideme moodustumisel tekib ühine elektronipaar, mille elektronid enne keemilist reaktsiooni kuulusid ühinevatele aatomitele. Näiteks:



Erinevalt tavalisest kovalentsest sidemest tekib koordinaatiivne side elektronipaari arvel, mis kuulub ainult ühele ühinevatest aatomitest. Näitena võime vaadelda ammoniaagi molekuli moodustumist. Ammoniaagi molekuli koostisse kuuluva lämmastiku aatomil on neli elektronipaari, millest kolm moodustavad kovalentse sideme kolme vesiniku aatomiga, üks elektronipaar aga jääb vabaks:



Vaba elektronipaari olemasolu loob võimaluse kompleksiooni tekkeks. Näiteks:



Väga sageli reageerivad ammoniaagi molekulid metallide ioonidega. Viimased on seejuures kompleksi moodustajaks.

KÜSIMUSED JA ÜLESANDED

1. Milline on erinevus kompleks- ja kaksiksoolade vahel?
2. Kirjutada järgmiste soolade dissotsiatsiooni võrrandid:
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$;
 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
3. Määrata kompleksi moodustaja koordinatsiooniarv ja valents ühendites:
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.
4. Kuidas saab tõestada, et $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dissotsieerub ioonideks K^+ ja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, mitte aga ioonideks K^+ , Fe^{2+} ja CN^- ?

LABORATOORNE TÖÖ

Katse 1. Raudammooniummaerjase dissotsiatsioon.

Valada kolme katseklaasi igasse 1-2 ml $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ -lahust. Ühte lisada mõni tilk NH_4CNS -lahust, teise 1 ml BaCl_2 -lahust ja kolmandasse 1-2 ml NaOH ning soojendada. Lõhna

järgi määrata, mis eraldub. Kirjutada kõikide reaktsioonide võrrandid ja selgitada, millise soolaga on tegemist - kas kaksiksoola või kompleksühendiga.

Katse 2. Kompleksühendite saamine.

a) 1-2 ml AgNO_3 -lahusele lisada sama hulk NaCl , tekkinud sademele lisada tilkhaaval NH_4OH kuni sademe lahustumiseni. Kirjutada reaktsiooni kõik molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

b) 2-3 ml CuSO_4 -lahusele lisada aeglaselt tilgakaupa NH_4OH , jälgida aluselise soola $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ teket. Lisada veel NH_4OH , kuni sade lahustub. Kirjutada kõik reaktsiooni võrrandid.

Katse 3. Kompleksühendid vahetusreaktsioonides.

a) Valada katseklaasi 1-2 ml FeSO_4 -lahust ja lisada mõni tilk punast veresoola $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. See on iseloomulik reaktsioon Fe^{2+} -le. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

b) Valada katseklaasi Fe^{3+} soola lahust ja lisada mõni tilk kollast veresoola $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. See on iseloomulik reaktsioon Fe^{3+} -ioonile. Kirjutada reaktsiooni võrrand molekulaarsel ja ioonilisel kujul.

AATOMKAALUDE TABEL

Elementide aatomkaalud on ümmardatud kümnendikkohani.

Element	Sümbol	Aatomkaal	Element	Sümbol	Aatomkaal
Alumiinium	Al	27,0	Magneesium	Mg	24,3
Antimon	Sb	121,8	Mangaan	Mn	54,9
Arseen	As	74,9	Molübdeen	Mo	95,9
Baarium	Ba	137,3	Naatrium	Na	23,0
Berüllium	Be	9,0	Nikkel	Ni	58,7
Boor	B	10,8	Pallaadium	Pd	106,4
Broom	Br	79,9	Plaatina	Pt	195,1
Elavhõbe	Hg	200,6	Plii	Pb	207,2
Fluor	F	19,0	Raadium	Ra	226,0
Fosfor	P	31,0	Raud	Fe	55,8
Hapnik	O	16,0	Räni	Si	28,1
Heelium	He	4,0	Strontsium	Sr	87,6
Hõbe	Ag	107,9	Süsinik	C	12,0
Jood	I	126,9	Tina	Sn	118,7
Kaalium	K	39,1	Titaan	Ti	47,9
Kaadmium	Cd	112,4	Tsink	Zn	65,4
Kaltsium	Ca	40,1	Uraan	U	238,1
Kloor	Cl	35,5	Vanaadium	V	50,9
Koobalt	Co	58,9	Vask	Cu	63,5
Kroom	Cr	52,0	Vesinik	H	1,0
Kuld	Au	197,0	Vismut	Bi	209,0
Litium	Li	6,9	Volfram	W	183,9
Lämmastik	N	14,0	Väävel	S	32,1

Küllastatud veeauru rõhu olenevus temperatuurist

Temperatuur °C	Rõhk mm Hg	Temperatuur °C	Rõhk mm Hg	Temperatuur °C	Rõhk mm Hg
-10	2,05	4	6,1	18	15,5
- 9	2,13	5	6,6	19	16,5
- 8	2,32	6	7,0	20	17,5
- 7	2,35	7	7,5	21	18,7
- 6	2,76	8	8,0	22	19,8
- 5	3,01	9	8,6	23	21,1
- 4	3,28	10	9,2	24	22,4
- 3	3,57	11	9,8	25	23,8
- 2	3,68	12	10,5	26	25,2
- 1	4,22	13	11,2	27	26,7
0	4,58	14	12,0	28	28,4
1	4,9	15	12,8	29	30,1
2	5,3	16	13,6	-	-
3	5,7	17	14,5	-	-

S I S U K O R D

Eessõna	3
Sissejuhatus	4
T ö ö 1. Anorgaaniliste ühendite põhiklassid	8
T ö ö 2. Süsihappegaasi molekulkaalu määramine	17
T ö ö 3. Grammekvivalendi määramine	23
T ö ö 4. Lahused	28
T ö ö 5. Leelise- ja happelahuste kontsentratsioon määramine	32
T ö ö 6. Neutralisatsioonireaktsiooni soojuse määra- mine	37
T ö ö 7. Keemilise reaktsiooni kiirus ja keemiline tasakaal	42
T ö ö 8. Elektrolüütiline dissotsiatsioon	54
T ö ö 9. Ioonilised vahetusreaktsioonid	63
T ö ö 10. Ioonilise tasakaalu nihkumine ja lahustuvus- korrutis	69
T ö ö 11. Keskkonna reaktsioon	77
T ö ö 12. Soolade hüdroolüüs	85
T ö ö 13. Vee kareduse määramine tiitrimismeetodil ...	91
T ö ö 14. Vesinik. Hapnik. Osoon	96
T ö ö 15. Reduktsiooni-oksüdatsioonireaktsioonid	105
T ö ö 16. Halogeenid	110
T ö ö 17. Väävel ja tema ühendid	115
T ö ö 18. Lämmastikuühendid	120
T ö ö 19. Süsinik ja tema ühendid	123
T ö ö 20. Süsiniku orgaanilised ühendid	129
T ö ö 21. Kolloidlahused	149
T ö ö 22. Galvaanielemendid	153
T ö ö 23. Korrosioon	158
T ö ö 24. Elektrolüüs	162

T ö ö 25.	Hapete ja aluste toime metallidele	167
T ö ö 26.	Metallide oksiidid ja hüdroksiidid	171
T ö ö 27.	Kompleksühendid	178
L i s a 1.	Aatomkaalude tabel	180
L i s a 2.	Küllastatud veeauru rõhu olenevus tempe- ratuurist	181

II trükk

Toimetaja: M. Reeben

Korrektor: V. Kingo

Paljundamiseks antud 8. IX 1966. Paber 60x84 cm,
Trükipoognaid 11,5. Tingtrükipoognaid 10,5. Arves-
tuspoognaid 10,56. Tiraaz 2500. MB 07549. Tell. nr. 122.

EPA rotaprint, Tartu, Riia 12

Hind 30 kop.

