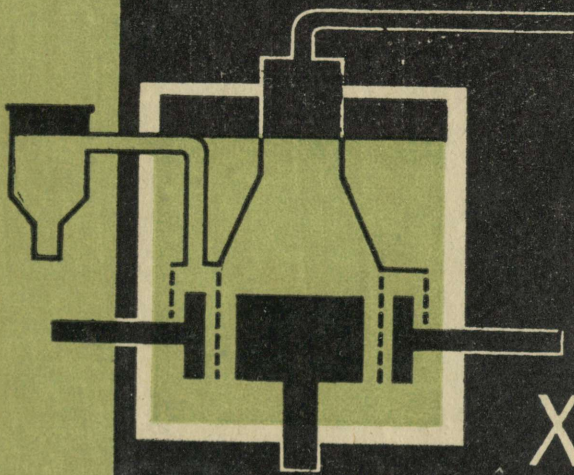
V-22394

H. KARIK K. PRINKMAN
V. RATASSEPP

KEEMIA



X KLASSILE

88002

Tagastage raamat õigeaegselt!
Возвратите книгу вовремя!

3398

Н. Н. 1154. II 65. 100.000.

V-22394

H. KARIK, K. PRINKMAN, V. RATASSEPP

KEEMIA

X KLASSILE

1964
EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN

54
K 17

Kaane kujundanud
G. Pant

Kinnitatud
Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt

N
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
88002

I peatükk.

METALLID.

§ 1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis.

Juhindudes joonisest 1, vastata järgmistele küsimustele: 1) kus ja missugustes pea- ja kõrvalalarühmades asetsevad metallid, 2) nimetada need metallid, 3) kus asetsevad metallid perioodides?

Tänapäeval tuntud 103 keemilisest elemendist on 81 metallid, kuna ülejäänud on mittemetallid ja inertgaasid.

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

Tabel 1.

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

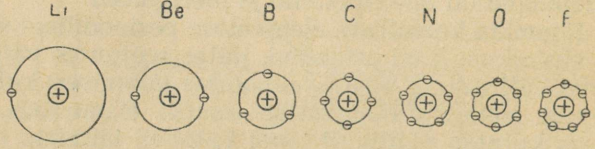
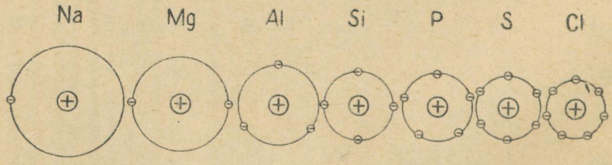
Metallid

Vaadeldes keemiliste elementide asetust perioodilises süsteemis, leiame järgmised seaduspärasused.

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

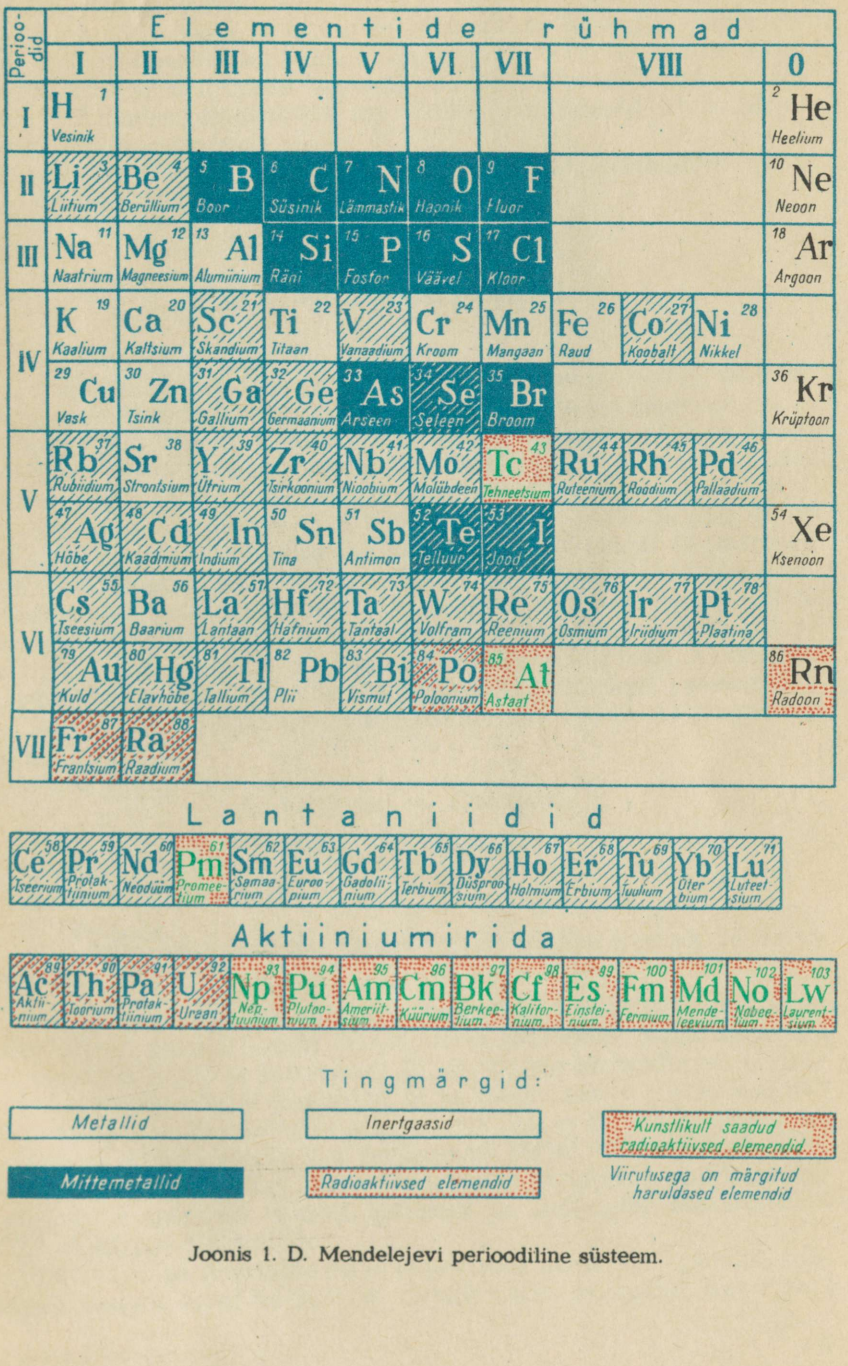
Metallide aatomite suuremast raadiusest tingituna hoiab aatomituum valentselektrone nõrgemini kinni. Seepärast võivad metallide aatomid kergesti kaotada valentselektrone ja muutuda positiivselt laetud ioonideks. Tüüpiliste metallide aatomitel on väike arv valentselektrone — 1, 2, 3.

Tabel 2.

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

Aatomi raadiuse suurenemine ↓ Aatomi tuumalaengu suurenemine

Aatomi raadiuse vähenemine → Aatomi tuumalaengu suurenemine



Joonis 1. D. Mendelejevi perioodiline süsteem.

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

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

§ 2. Leelismuldmetallid.

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

Leelismuldmetallide tähtsaima esindajana käsitleme järgnevalt kaltsiumi.

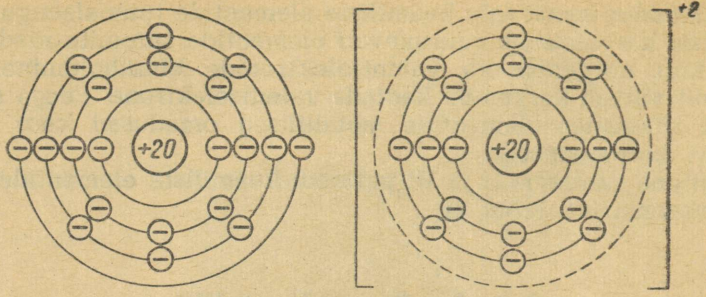
1. Kaltsium — *Calcium.*

Keemiline märk Ca.
Aatomkaal 40; järjenumber 20.

Metallilist kaltsiumi sai esmakordselt inglise keemik H. Davy 1808. a.

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

Kaltsiumi aatomi kaks valentselektroni asetsevad tuumast suhteliselt kaugel, mistõttu nad on tuumaga nõrgalt seotud. Keemilisel



Kaltsiumi aatom		Kaltsiumiioon	
Tuuma laeng	+20	Tuuma laeng	+20
Kõikide elektronide laengute summa	-20	Kõikide elektronide laengute summa	-18
Aatomi laeng	0	Iooni laeng	+2

Joonis 2. Kaltsiumi aatomi ja kaltsiumiooni ehituse skeem.

reaktsioonil loovutab kaltsiumi aatom kergesti oma valentselektronid ja muutub kaltsiumiooniks (joonis 2):

$$Ca - 2e = Ca^{2+} \text{ ehk } Ca = Ca^{2+} + 2e$$

Ühendites on kaltsium positiivselt kahevalentne.

Küsimusi ja ülesandeid.

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

2. Kaltsiumi omadused.

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

Kaltsiumi reageerimine hapniku ning teiste mittemetallidega.

Kaltsium reageerib energiliselt hapnikuga, mistõttu ta õhu käes seistes kattub kiiresti koheda valge kaltsiumoksiidi kihiga. Seepärast tuleb kaltsiumi hoida hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Kuumutamisel süttib kaltsium ja põleb ereda oranž-

punase leegiga, muutudes seejuures valgeks pulbriks — kaltsiumoksiidiks:

$$2\,Ca + O_2 = 2\,CaO$$
$$2\,Ca - 4e = 2\,Ca^{2+}$$
$$2\,O + 4e = 2\,O^{2-}$$
$$2\,Ca^{2+} + 2\,O^{2-} = 2\,CaO$$

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

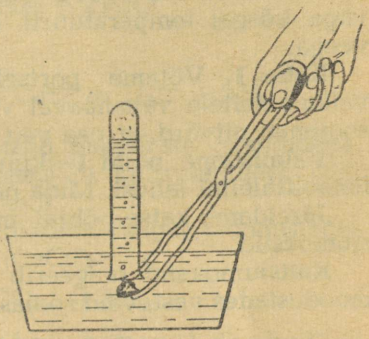
Kaltsiumi reageerimine liitainetega.

Kaltsium reageerib veega juba tavalisel temperatuuril.

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

Kaltsium tõrjub veest vesiniku välja ning reaktsiooni tulemusena moodustub kaltsiumhüdroksiid:

$$Ca + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$
$$\underbrace{\downarrow \quad \uparrow}$$
$$2\,H^+ + 2\,OH^-$$
$$Ca - 2e = Ca^{2+}$$
$$2\,H^+ + 2e = 2\,H$$
$$2\,H = H_2\uparrow$$



Joonis 3. Kaltsiumi reageerimine veega.

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

$$Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Ca - 2e = Ca^{2+}$$
$$2\,H^+ + 2e = 2\,H$$
$$2\,H = H_2\uparrow$$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada kaltsiumi füüsikalisi omadusi.
2. Nimetada kaltsiumi keemilisi omadusi.
3. Võrrelda kaltsiumi reageerimist vee ja lahjendatud hapetega. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Mida nimetatakse oksüdeerijaks, mida redutseerijaks? Tuua näiteid.
5. Koostada reaktsioonivõrrandid: a) magneesium ja hapnik, b) tsink ja lahjendatud soolhape.

Näidata, mis oksüdeerub, mis redutseerub ning mis on oksüdeerija, mis redutseerija.

6. Kirjutada võrrandid reaktsioonide kohta, kus toimuvad järgmised muundumised:

$$Ca \rightarrow Ca^{2+},$$
$$Na \rightarrow Na^{+} \rightarrow Na,$$
$$Zn \rightarrow Zn^{2+},$$
$$Cu^{2+} \rightarrow Cu.$$

7. Kirjutada reaktsioonivõrrandid kaltsiumi reageerimise kohta kloori ja väävliga. Näidata, mis seejuures oksüdeerub ja mis redutseerub.

8. Arvutada, mitu protsenti kaltsiumi sisaldub dolomiidis ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

9. Kui suur kogus vesinikku (ruumalaliselt ja kaaluliselt) eraldub 2 g kaltsiumi reageerimisel 20 g 15%-lise soolhappega?

10. Mitu grammi kaltsiumi kulub a) 5 mooli, b) 144 g vee lagundamiseks? Mitu grammi vesinikku eraldub seejuures? Kui suur on selle vesinikukoguse ruumala normaaltingimustel?

3. Kaltsiumiühendid.

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

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

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

Järeldame katse põhjal, millisesse oksiidide klassi kuulub kaltsiumoksiid.

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

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$
$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

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

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

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

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

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

Tabel 3.

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

ENSV tähtsamad lubjatehased asuvad Männikul, Tamsalus ja Rakkes.

Kaltsiumhüdroksiid [$Ca(OH)_2$] on valge tahke aine, mis lahustub vees vähesel määral. Kaltsiumhüdroksiidi vesilahust nimetatakse lubjaveeks, viimasel on leeliseline reaktsioon. Vesilahuses dissotsieerub kaltsiumhüdroksiid ioonideks:

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

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

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O$$

ehk ioonilisel kujul:

$$Ca^{2+} + 2\,OH^- + 2\,H^+ + 2\,Cl^- = Ca^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,H_2O$$

Alusena reageerib kaltsiumhüdroksiid happeliste oksiididega.

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

Kaltsiumhüdroksiid reageerib süsinikdioksiidiga, moodustades vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi ($CaCO_3$):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Lubjavesi on reaktiiviks süsinikdioksiidi avastamisel.

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

Katse käigus tekib vees lahustuv happeline sool — kaltsiumvesinikkarbonaat [$Ca(HCO_3)_2$].

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Kaltsiumhüdroksiidi ehk kustutatud lupja kasutatakse juba vanast ajast sideainena kiviehitiste püstitamisel. Kustutatud lubja, liiva ja vee segu nimetatakse mördiks ning tarvitatakse sideainena müüride ladumisel (lubimört) ja seinte krohvimisel. Kustutatud lubja kasutamine sideainena põhineb kaltsiumhüdroksiidi omadusel ühineda õhus oleva süsinikdioksiidiga, kusjuures tekkiv kaltsiumkarbonaat aitab kaasa kogu mördi- või krohvimassi kivistumisele. Lubimördi kivistumisel eraldub vesi, seepärast on värskelt

Joonis 4.
Silikaltsiitmajade püstitamine.

krohvitud ruumid alati niisked. Niisuguste ruumide kuivamise kiirendamiseks soovitatakse nendesse paigutada lahtisi, koksiga köetavaid ahje.

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

Põllumajanduses kasutatakse kustutatud lupja happeliste muldade «lupjamiseks» ning taimehaiguste ja -kahjurite tõrjevahendite valmistamisel.

Silikaltsiit. 1948. a. töötati Eesti NSV-s välja uus suure tähtsusega ehitusmaterjal silikaltsiit. Silikaltsiit on kunstlik kivi, mis nii väliselt kui ka omadustelt sarnaneb loodusliku kiviga. Silikaltsiiti valmistatakse lubjast ja liivast, s. t. samadest toorainetest, millest silikaattellistki. Silikaatseguga võrreldes töödeldakse aga silikaltsiitsegu erinevalt ja seepärast on ka silikaltsiitkivid palju tugevamad silikaatkividest. Silikaltsiidimenetluse autoritele tehnikadoktor J. Hindile ja vaneminsener V. Rüütlile omistati silikaltsiidi leiutamise ja juurutamise eest 1962. a. Lenini preemia. Kuna silikaltsiidi tootmise toorained — lubi, liiv ja vesi — on odavad ja kättesaadavad, siis ehitatakse silikaltsiiditehaseid laialdaselt nii Nõukogude Liidus kui ka välismaal.

Kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) on vees raskesti lahustuv valge kristalne aine. Looduses leidub teda mineraal kipsi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) kujul.

Soojendamisel temperatuurini 150—170° kaotab kips osa keemiliselt seotud veest ja muutub põletatud kipsiks:

$$2\,(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 2\,CaSO_4 \cdot H_2O + 3\,H_2O$$

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

$$2\,CaSO_4 \cdot H_2O + 3\,H_2O = 2\,(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$$

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

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

Kaltsiumkloriid ($CaCl_2$) on hügroskoopne kristalne aine. Teda kasutatakse sageli gaaside kuivatamiseks, õhu kuivatamiseks eksikaatorites jm. Tavaliselt kaubastatakse teda $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ näol.

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

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

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

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

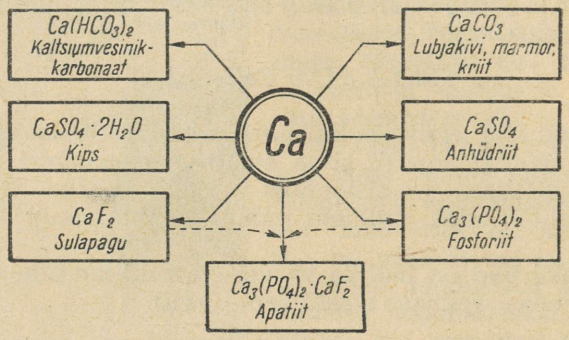
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada kaltsiumoksiidi omadusi.
2. Kuidas saadakse tööstuses kaltsiumoksiidi ja milleks seda kasutatakse?
3. Missugune on kaltsiumoksiidi tööstuslik nimetus?
4. Nimetada kaltsiumoksiidi omadusi. Kirjutada tema tekkimisreaktsiooni võrrand.
5. Mida nimetatakse kustutatud lubjaks ja kuidas seda saadakse? Mis on lubjapiim?
6. Milleks kasutatakse kustutatud lupja?
7. Kirjeldada kaltsiumvesinikkarbonaadi tekkimist ning kirjutada vastav reaktsioonivõrrand.
8. Milline keemiline protsess kulgeb lubimördi kivistumisel?
9. Kuidas kiirendada kivistumisprotsessi pärast krohvimist? Kuidas vabaneda pärast krohvimist tekkinud niiskusest?
10. Ülehulgas võetud soolhappe toimel 10 g lubjakivisse eraldus kaks liitrit süsinikdioksiidi. Kui palju kustutatud ja kui palju kustutamata lupja võib saada ühest tonnist niisugusest lubjakivist?
11. Kirjutada põletatud kipsi tekkimisreaktsiooni võrrand. Milleks kasutatakse kipsi?
12. Mitu liitrit fluorvesinikku saadakse 3 mooli kaltsiumfluoriidi reageerimisel väävelhappega?
13. Kui palju kaltsiumoksiidi saadakse: a) 4 gramm-aatomi kaltsiumi põletamisel õhus, b) 200 g kriidi kuumutamisel, c) 2 tonni lubjakivi «põletamisel», kui selles on 5% lisandeid?
14. Mitu grammi $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ on vaja võtta 500 g 5%-lise kaltsiumkloriidi lahuse valmistamiseks?
15. Happeliste muldade lupjamiseks antakse põllu ühele hektarile kaltsiumiühendeid, arvestatult kaltsiumoksiidile, 3,5 t CaO. Mitu tonni järvekriiti, mis sisaldab 95% $CaCO_3$, on vaja 20 ha põllumaa lupjamiseks?

4. Kaltsiumiühendid looduses.

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

Looduses leiduvatest kaltsiumiühenditest on tähtsamad lubjakivi, kriit ja marmor ($CaCO_3$), kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), apatiit ja fosforiit [$Ca_3(PO_4)_2$], sulapagu (CaF_2) jt. (joonis 5).



Joonis 5. Tähtsamad looduslikud kaltsiumiühendid.

Peale selle sisaldub kaltsiumiühendeid looduslikes vetes kaltsiumsulfaadi ($CaSO_4$) ja kaltsiumvesinikkarbonaadi [$Ca(HCO_3)_2$] kujul. Mitmesuguseid kaltsiumiühendeid esineb ka taimsetes ja loomsetes organismides, näiteks luudes sisaldub rohkesti kaltsiumfosfaati.

K a l t s i u m k a r b o n a a t ($CaCO_3$) kuulub looduses esineva lubjakivi (paekivi), kriidi ja kohati ka marmori suuri lademeid moodustavate kivimite koosseisu. Põhja-Eesti aluspõhjaks on paas. Lubjakivi kasutatakse ehituskividena ning tähtsate sideainete — lubja ja tsemendi toorainena. Marmorit kasutatakse skulptuurtöödeks, elektrijaotustahvlite valmistamiseks, hoonete sise- ja välisarhitektuuriliseks kujundamiseks jne. Kriiti kasutatakse valgendamiseks, hambapulbri ja lihvimisainete valmistamisel jm.

Suuremad paekarjäärid Eesti NSV-s on Maardus ja Lasnamäel (Tallinnas). Vasalemmas ja Padisel kaevandatakse nn. vasalemma marmorit. Rikkalikud dolomiidivarud ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) asuvad Saaremaal Kaarma lähedal. Dolomiiti ehk nn. saaremaa marmorit kasutatakse dekoratiivkivina uusehituste püstitamisel.

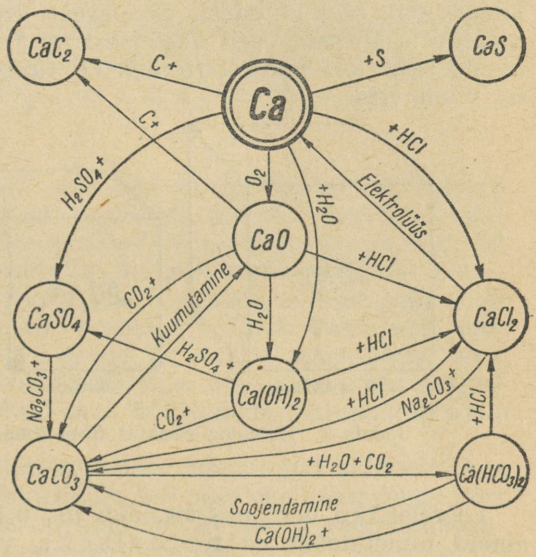
K a l t s i u m v e s i n i k k a r b o n a a t. Kaltsiumkarbonaat on vees praktiliselt lahustumatu aine, kuid süsinikdioksiidi toimel

muutub ta vees kergemini lahustuvaks aineks — kaltsiumvesinikkarbonaadiks [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Looduses kulgeb mainitud reaktsioon pinna- ja põhjavete osavõtul. Maasügavustes voolavad süsinikdioksiidiga küllastatud veed muudavad kaltsiumkarbonaadi lahustuvaks kaltsiumvesinikkarbonaadiks ja kannavad seda lahustunud olekus edasi. Aja jooksul võivad sel viisil lubjakiviladem etesse tekkida hiiglasuured maa-alused koopad ja ka maa-alused jõed ning järved. Niiviisi moodustuvad ka stalaktiidid ja stalagmiidid.

K a l t s i u m s u l f a a t i leidub looduses kipsina ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Looduslik veevaba kaltsiumsulfaat kannab mineraloogilist nimetust anhüdriit.



Joonis 6. Kaltsiumi ja tema ühendite vastastikuse seose skeem.

Kokkuvõte.

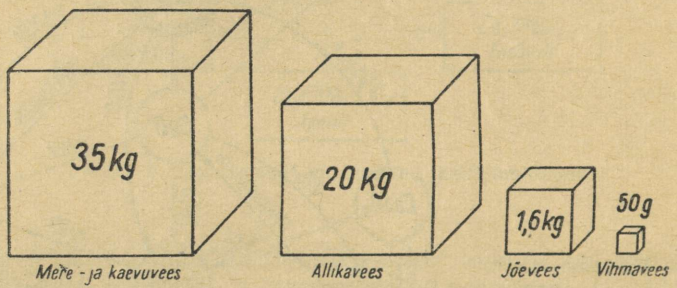
Kaltsium on aktiivne leelismuldmetall. Ta reageerib energiliselt paljude liht- ja liitainetega. Kuna õhus kattub ta kiiresti kaltsiumoksiidi kihiga, siis säilitatakse teda hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Tähtsamateks kaltsiumiühenditeks on kaltsiumoksiid ehk kustutamata lubi, mida saadakse lubjakivi «põletamisel». Kaltsiumhüdroksiidi ehk kustutatud lupja kasutatakse sideainena ehitustel. Kaltsiumhüdroksiidi vesilahus on süsinikdioksiidi reaktiiviks. Põletatud kipsi ($2\,CaSO_4 \cdot H_2O$) kasutatakse krohvimistöödel ja kipsvalandite valmistamisel. Kaltsiumkloriidi kasutatakse tema hügroskoopsuse tõttu gaaside kuivatamisel, kaltsiumkarbiidi (CaC_2) aga atsetüleeni saamisel. Looduses leiduvatest kaltsiumiühenditest on tähtsamad lubjakivi, kriit ja marmor ($CaCO_3$), kips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ning apatiit ja fosforiit [$Ca_3(PO_4)_2$].

§ 3. Vee karedus ja selle kõrvaldamine.

Vett kasutatakse väga laialdaselt igapäevases elus, tööstuses ja põllumajanduses.

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

Sõltuvalt sellest, kas vett kasutatakse joogiveena, katlatoiteveena või tööstuses ainete lahustamiseks, peab see olema teatud määrani vaba lisanditest. Looduses ei leidu aga täiesti puhast vett. Looduslik vesi puutub oma teekonnal kokku mitmesuguste kivimitega, lahustab nendest mõningaid koostisosi ning kannab neid lahustunud olekus edasi. Seepärast erinevad järvede, jõgede, merede ja allikate veed üksteisest nii koostise kui ka lahustunud ainete sisalduse poolest (joonis 7). Kõige puhtam looduslik vesi on vihmavesi.



Joonis 7. Kuivaine sisaldus ühes tonnis looduslikus vees.

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

Looduslik vesi sisaldab alati mitmesuguseid kaltsiumi- ja magneesiumiühendeid — kloriide, sulfaate ja vesinikkarbonaate. Järelikult leidub seal katioonidena Ca^{2+} ja Mg^{2+} ning anioonidena Cl^-, SO_4^{2-} ja HCO_3^-.

Katse 1. Valmistame katseklaasidesse järgmisi lahuseid ($^1/_4$ katseklaasitäit): esimesse kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust, teise kaltsiumsulfaadi lahust, kolmandasse aga valame destilleeritud vett. Lisame igasse katseklaasi mõne tilga seebilahust, suleme katseklaasid korgiga ja loksutame tugevasti. Ainult viimasel juhul tekib seebivaht.

Vett, mis sisaldab palju kaltsium- ja magneesiumioone, nimetatakse karedaks veeks, vähe või üldse mitte kaltsium- ja magneesiumioone sisaldavat vett aga pehmeks veeks. Loo-

dusliku vee karedus on väga suurtes piirides kõikuv. Eristatakse mööduvat, jäävat ja üldist karedust.

Vee karedus on ebasoovitav nähtus. Nii koduses majapidamises kui ka tööstuses ei ole kareda vee kasutamine otstarbekohane. Karedas vees vahutab seep halvasti, sest kaltsium- ja magneesiumioonid moodustavad seebi koostisse kuuluvate rasvhapetega vees lahustumatuid ühendeid, mis helvestena tõusevad veepinnale või sadestuvad pestavatele esemetele. Väga karedas vees ei kee pehmeks liha ega aedvili. Kare vesi ei kõlba tee ja kohvi keetmiseks ning on ka joomiseks kahjulik.

M ö ö d u v k a r e d u s on tingitud vees lahustunud kaltsiumvesinikkarbonaadist ja magneesiumvesinikkarbonaadist.

Katse 2. Keedame katseklaasis kaltsiumvesinikkarbonaadi lahust. Mida märkame?

Mööduv karedus on kõrvaldatav vee keetmisega, sest vesinikkarbonaadid on ebapüsivad ühendid, mis lagunevad keetmisel:

$$\overbrace{Ca(HCO_3)_2} = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$
$$\overbrace{Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-}$$

Tekkinud kaltsiumkarbonaat on vees lahustumatu ja sadestub keedunõu põhja ning seintele, tekitades seal nn. katlakivi kihi. Kestval kareda vee kasutamisel kattuvad aurukatla seinad ja torud paksu katlakivikihiga. Et katlakivi on halb soojusjuht, siis suureneb seetõttu esmajoones kütusekulu. Kui katlakivikihi paksus on 1 mm, siis suureneb kütusekulu umbes 5% võrra. Peale selle soodustab katlakivi aurukatelde seinte ja torude söövitamist ning katlapleki tugevat ülekuumenemist, mis omakorda võib põhjustada katla lõhkemist. Katlakivi saab kõrvaldada lahjendatud soolhappega.

J ä ä v k a r e d u s on tingitud vees lahustunud kaltsium- või magneesiumsulfaadist või -kloriidist; see pole vee keetmisega kõrvaldatav. Vee jääv karedus on kõrvaldatav ainult veepehmendamismenetluste abil või vee destilleerimise teel.

Mööduv ja jääv karedus kokku moodustavad vee ü l d i s e k a r e d u s e.

Selleks et vältida karedast veest tingitud pahesid, tuleb tööstuses kasutatav vesi vabastada karedust põhjustavatest ainetest ehk, nagu öeldakse, vesi tuleb pehmendada. Vee pehmendamiseks kasutatakse mitmesuguseid menetlusi. Väga lihtsaks ja odavaks menetluseks on kareda vee pehmendamine lubja ning soodaga.

Karedale veele kustutatud lubja lisamisel tekib vees lahustuvast kaltsiumvesinikkarbonaadist vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 \downarrow + 2\,H_2O$$

ehk iooniliselt:

$$Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- + Ca^{2+} + 2\,OH^- = 2\,CaCO_3 \downarrow + 2\,H_2O$$

Juhul kui kare vesi sisaldab kaltsiumsulfaati, tekib veele lisatava sooda toimel vees lahustumatu kaltsiumkarbonaat:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

ehk iooniliselt:

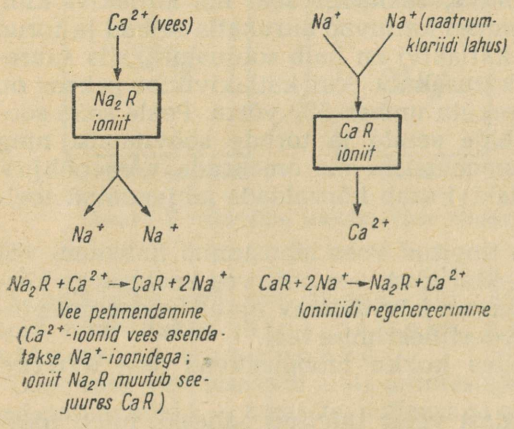
$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow + 2\,Na^+ + SO_4^{2-}$$

Tekkinud kaltsiumkarbonaat sadestub ja vesi pehmeneb. Lubjaga käsitlemisel kõrvaldatakse seega mööduv karedus ja soodaga käsitlemisel jääv karedus.

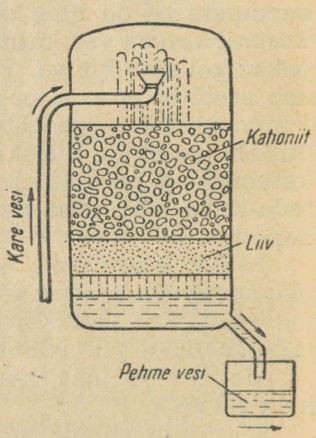
Käesoleval ajal kasutatakse vee pehmendamiseks ka täiuslikumaid menetlusi. Üheks levinumaks on i o o n v a h e t a j a t e ehk i o n i i t i d e kasutamine.

Ioniidid on tahked ained, mis võivad lahustest neelata positiivseid või negatiivseid ioone, vahetades neid ekvivalentse hulga samanimelise laenguga teiste ioonide vastu.

Nii näiteks kaltsium- ja magneesiumioone sisaldav kare vesi juhitakse läbi ioniidi (joonis 8). Vees leiduvad kaltsium- ja magneesiumioonid vahetatakse ioniidis sisalduvate naatriumioonide vastu. Kaltsium- ja magneesiumioonid jäävad ioniiti, nende asemel



Joonis 8. Ioniidi (Na_2R) kasutamise põhimõte ja regenereerimise skeem.



Joonis 9. Ioniitveepuhastaja.

lähevad vette naatriumioonid. Naatriumioonid aga vee karedust ei põhjusta. Kui kõik naatriumioonid on ioniidis asendunud kaltsium- ja magneesiumioonidega, siis pole ioniit enam võimeline vett pehmendama. Ioniidi regenereerimiseks juhitakse sellest läbi naatriumkloriidi lahust. Ioniitveepuhastaja töötamise põhimõtet selgitab joonis 9.

Ioniite valmistatakse näiteks kivisöe ja nafta baasil saadud produktidest.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugust vett nimetatakse karedaks veeks? Kuidas liigitatakse vee karedust?
2. Missugune looduslik vesi on kõige pehmem ja missugune kõige karedam?
3. Kuidas saab kõrvaldada vee mööduvat karedust?
4. Kuidas saab kõrvaldada korraga vee mööduvat ja jäävat karedust?
5. Milles seisneb ioniitide töötamise põhimõte?
6. Juhindudes joonisel 6 toodud skeemist, koostada vastavate reaktsioonide võrrandid.
7. Viia läbi järgmised muundamised ja kirjutada reaktsioonivõrrandid:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3$$

8. Saada kriidist lähtudes kaltsiumhüdroksiidi ning tõestada selle teket.
9. Lisada kaltsiumvesinikkarbonaadi lahusele: a) lubjavett, b) soolhapet, c) soodat. Selgitada täheldatud nähtusi.
10. Pehmendada vett, mis sisaldab magneesiumvesinikkarbonaati ja kaltsiumsulfaati.
11. Kui palju kaltsiumkarbonaati tekib 3 mooli kaltsiumvesinikkarbonaadi kuumutamisel?
12. Kui palju kaltsiumhüdroksiidi kulub ämbritäie vee (12 kg) pehmendamiseks, mis sisaldab 0,1% magneesiumvesinikkarbonaati?

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

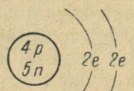
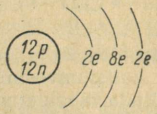
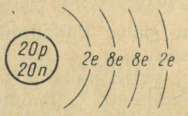
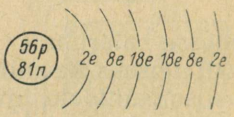
Sellesse alarühma kuuluvad keemilised elemendid on iga perioodi teiseks keemiliseks elemendiks. Järgnedes seega perioodis leelismetallidele, avaldavad II rühma peaalarühma kuuluvad keemilised elemendid metallilisi omadusi, kuigi nõrgemal määral kui nende kõrval olevad leelismetallid.

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

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

II rühma peaalarühma kuuluvad keemilised elemendid on kõik kerged ja hõbedase läikega metallid, mis sulavad kõrgemal temperatuuril kui leelismetallid. Puhtal kujul on nad leelismetallidest kõvemad. Metallide aktiivsuse reas asetsevad nad selle rea vasakul poolel leelismetallide järel. Seega on nad keemiliselt küllalt aktiivsed, kuigi leelismetallidest vähem aktiivsed. See on tingitud peaalarühma elementide suuremast tuumalaengust, mistõttu nende elementide valentselektronid on tuumaga tugevamini seotud kui leelismetallide aatomite valentselektronid. Kuid II rühma peaalarühma elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega berülliumilt raadiumini suureneb ka elektronkihtide arv aatomis ning seoses sellega ka aatomite raadius. Järelikult eralduvad ker-

Tabel 4.

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

gemini ka peaalarühma elementide aatomite valentselektronid ning seega suureneb ka nende keemiline aktiivsus samas järjestuses. Nad oksüdeeruvad suhteliselt kergesti, olles samal ajal tugevad redutseerijad.

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

II rühma peaalarühma metallid reageerivad kõik hapnikuga. Seejuures ilmneb aga nende erinev oksüdeerumisvõime. Nii näiteks oksüdeeruvad berüllium ja magneesium õhu käes seistes tavalistel tingimustel aeglaselt, kattudes tiheda oksiidikihiga, mis kaitseb neid edasise oksüdeerumise eest. Mis puutub aga kaltsiumisse, strontsiumisse ja baariumisse, siis oksüdeeruvad need palju kiiremini, mistõttu neid tuleb säilitada kas hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Peaalarühma metallid süttivad õhus kuumutamisel ning põlevad pimestava leegiga. Seejuures tekivad vastavate metallide oksiidid.

Tabel 5.

	Berüllium (Be)	Magneesium (Mg)	Kaltsium (Ca)	Strontsium (Sr)	Baarium (Ba)	Raadium (Ra)
Aatomkaal	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226
Erikaal	1,9	1,74	1,54	2,6	3,5	5,0
Sulamispunkt (°C)	1285	651	850	770	704	960
Keemispunkt (°C)	2970	1107	1440	1370	1540	1140
Tuumalaeng	+4	+12	+20	+38	+56	+88
Aatomi raadius ongströmides (Å)	1,11	1,60	1,97	2,15	2,24	
Elektronide arv välisel elektronkihil (valentselektronide arv)	2	2	2	2	2	2
Kõrgeim positiivne valents	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Negatiivne valents	Puudub					
Oksüdeerumisvõime ja keemiline aktiivsus	Suureneb →					
Oksiidi valem	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
Hüdroksiidi valem	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Ra(OH)_2$
Aluseliste omaduste tugevus	Suureneb →					

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

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2$$

$$Ba + S = BaS$$

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

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow$$

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

$$Mg + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

II rühma peaalarühma metallide reageerimine veega kiireneb tunduvalt berülliumilt baariumile, samas järjestuses suureneb ka mainitud keemiliste elementide hüdroksiidide lahustuvus vees.

Peaalarühma metallide põlemisel saadakse alati RO tüüpi oksiide, mis ühinevad vahetult veega, moodustades seejuures $R(OH)_2$ tüüpi aluseid. Näiteks:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

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

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

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

II rühma peaalarühma kuuluvad metallid ja nende ühendid värvivad leeki.

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

Kaltsiumiühendid värvivad leegi tellispunaseks, baariumiühendid — roheliseks ja strontsiumiühendid — karmiinpunaseks. Nimetatud omadusi peetakse silmas nende elementide kindlaksmääramisel ja värviliste signaalrakettide valmistamisel.

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

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

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata elementide perioodilises süsteemis leelismuldmetallide asukoht.
2. Mis ühist on leelismuldmetallide aatomite ehituses?
3. Millest on tingitud elektronteooria seisukohalt II rühma peaalarühma elementide keemilised omadused?

4. Nimetada II rühma peaalarühma metallide iseloomulikke keemilisi omadusi.
5. Võrrelda a) naatriumi ja magneesiumi ning b) kaaliumi ja kaltsiumi füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
6. Tuginedes keemiliste elementide asetusele perioodilises süsteemis, nimetada, missugused teise rühma peaalarühma metallide hüdroksiidid on kõige tugevamad ja missugused kõige nõrgemad alused.
7. Kasutades soolade ja aluste lahustuvuse tabelit, võrrelda esimese ja teise rühma peaalarühma kuuluvate metallide soolade ja aluste lahustuvust vees. Missuguseid järeldusi võib teha võrdluse põhjal?
8. Kirjutada reaktsioonivõrrandid magneesiumi reageerimise kohta hapniku, kloori, vee ja lahjendatud väävelhappega ning näidata, mis seejuures oksüdeerub, mis redutseerub?
9. Teostada järgmised muundamised ja kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid:

$$Mg \rightarrow MgO \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2$$

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

§ 5. Alumiinium — *Aluminium.*

Keemiline märk Al.
Aatomkaal 27; järjenumber 13.
Alumiiniumi sai esmakordselt 1827. a. saksa keemik F. Wöhler.

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

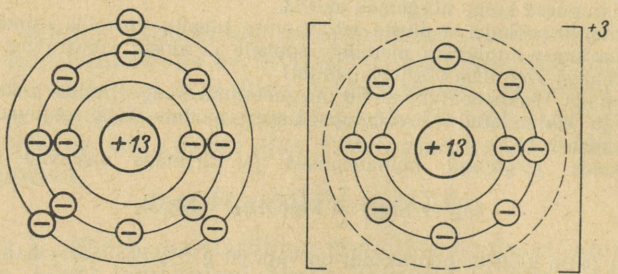
Alumiiniumi järjenumber on 13 ja aatomkaal 27; tema aatomi tuum koosneb 13-st prootonist ja 14-st neutronist ning ümber tuuma ringleb 13 elektroni. Alumiiniumi aatomi elektronid paiknevad kolmel elektronkihil. Sisemisel elektronkihil on kaks elektroni, teisel elektronkihil kaheksa elektroni ning välisel elektronkihil kolm valentselektroni (joonis 10).

Alumiiniumi aatomi välise elektronkihi kolm valentselektroni asetsevad tuumast suhteliselt kaugel, mistõttu nad on aatomi tuumaga nõrgalt seotud. Keemiliste reaktsioonide puhul loovutab alumiiniumi aatom kergesti oma va-

Joonis 10. Alumiiniumi aatomi ehituse skeem.

lentselektronid ja muutub positiivselt kolmevalentseks iooniks (joonis 11):

$$Al - 3e = Al^{3+}$$



Joonis 11. Alumiiniumi aatomi ja alumiiniumiooni ehituse skeem.

1. Alumiiniumi omadused.

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

Alumiiniumi reageerimine lihtainetega.

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

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

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

Alumiiniumi reageerimine väävliga.

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

Alumiinium reageerib väävliga energiliselt, seejuures tekib alumiiniumsulfiid:

$$2\,Al + 3\,S = Al_2S_3$$

Alumiiniumi reageerimine halogeenidega.

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

$$2\,Al + 3\,I_2 = 2\,AlI_3$$

Märkus. Katse tuleb läbi viia tõmbekapis.

Ka kloori ja broomiga reageerib alumiinium juba tavalisel temperatuuril.

Kõikide eespool käsitletud reaktsioonide puhul alumiinium oksüdeerub:

$$Al - 3\,e \rightarrow Al^{3+}$$

Alumiiniumi reageerimine liitainetega.

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

Katse 4. Võtame katseklaasi alumiiniumilaaste (umbes 1 cm^3) ja lisame 3—5 ml vett. Reaktsiooni ei toimu. Siis lisame 2—3 ml lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust ja keedame, et eraldada alumiiniumitükikeste pinnalt oksiidikihti. Valame vedeliku alumiiniumi pealt ära, peseme alumiiniumitükikesi paar korda veega, et eraldada leelist ja jätame alumiiniumi koos veega seisma. Mis toimub?

Reaktsiooni tulemusena tekivad alumiiniumhüdroksiid ja vesinik.

$$2\,Al + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3\,H_2\uparrow$$

$$\overbrace{6\,H^+ + 6\,OH^-}$$

Katse tõestab ka, et alumiinium reageerib energiliselt leelistega.

Alumiiniumi reageerimine hapetega.

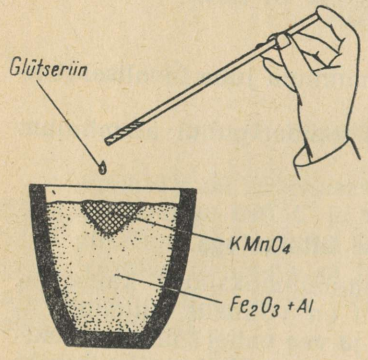
Katse 5. Võtame ühte katseklaasi 2 *n* soolhapet, teise — 2 *n* väävelhapet ja kolmandasse — 2 *n* lämmastikhapet. Igasse katseklaasi asetame mõned alumiiniumitükikesed.

Kõige energilisemalt toimub reaktsioon soolhappega, vähem energiliselt väävelhappega. Lämmastikhappega aga reaktsiooni ei toimu, sest alumiiniumi pinda kaitsev oksiidikiht ei lagune lämmastikhappe kui energilise oksüdeerija mõjul.

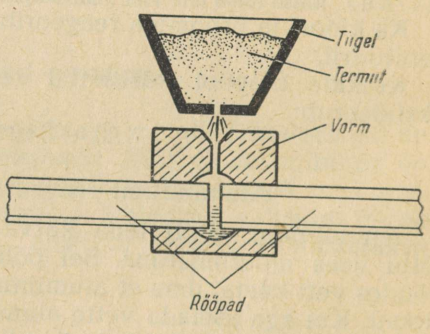
$$2\,Al + 6\,HCl = 2\,AlCl_3 + 3\,H_2\uparrow$$
$$2\,Al + 3\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2\uparrow$$

Alumiiniumi reageerimine metallide oksiididega. Aluminotermia.

Katse 6. Segame uhmris hoolega 5 g raud(III)oksiidi 1,7 g pulbrilise alumiiniumiga (või 5 g Fe_3O_4 + 1,6 g Al). Asetame segu portselantiiglisse ja kinnitame viimase statiivi külge. Tiigli alla



Joonis 12. Termiidi süütamine.



Joonis 13. Termiitkeevituse skeem.

asetame nõu liivaga. Segu võib süüdata magneesiumilindiga või kasutame selleks umbes 1 g uhmris hästi peenestatud kaaliumpermanganaati (joonis 12) ja süütamiseks tilgutame 1—2 tilka glütseriini. Segu süttib umbes poole minuti pärast.

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

saamiseks nende oksiididest ning väga kõrgete temperatuuride tekitamiseks.

Antud katse puhul võime kirjutada järgmise reaktsioonivõrrandi:

$$2\,Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2\,Fe$$

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

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

Termiitkeevitamine toimub tavaliselt järgmiselt: masinat lahti monteerimata ümbritsetakse murdunud koht tulekindlast savist vormiga. Seejärel valatakse vormi spetsiaalses tiiglis termiidist saadud sularaud. Sularaua kõrge temperatuuri (2000° C) mõjul keevitub ta parandatavate osadega, liites need üheks tervikuks (joonis 13). Pärast jahtumist kõrvaldatakse liigne raud.

Termiiti kasutatakse ka sõjatööstuses süütepommide valmistamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada alumiiniumi asetust elementide perioodilises süsteemis.
2. Joonestada alumiiniumiooni ehituse skeem.
3. Nimetada alumiiniumi iseloomulikke füüsikalisi omadusi.
4. Kuidas reageerib alumiinium mittemetallidega? Seletada, mis oksüdeerub ja mis redutseerub alumiiniumi reageerimisel väävli ja joodiga.
5. Seletada alumiiniumi katva oksiidkihi mõju alumiiniumi keemilistele omadustele. Miks alumiiniumnõudes ei või hoida leelisi ja soodalahust?
6. Kirjutada reaktsioonivõrrand alumiiniumi reageerimise kohta veega molekulaarsel ja iioonilisel kujul.
7. Kirjutada reaktsioonivõrrand alumiiniumi reageerimise kohta lahjendatud sool- ja väävelhappega molekulaarsel ja iioonilisel kujul.
8. Mida kujutab endast termiit?
9. Selgitada aluminotermia põhimõtet.
10. Alumiiniumi reageerimisel lämmastikuga (kõrgel temperatuuril) tekib alumiiniumnitriid (AlN) ja süsinikuga — alumiiniumkarbiid (Al_4C_3). Koostada nende reaktsioonide võrrandid.
11. On antud alumiinium- ja naatriumsulfaadi lahused. Teha kindlaks, millises katseklaasis kumbki neist asub.
12. Mitu liitrit vesinikku tekib 27 g alumiiniumi reageerimisel soolhappega?
13. Mitu grammi, mooli ja liitrit (normaaltingimustel) hapnikku on vaja 81 g alumiiniumi oksüdeerimiseks?
14. Mitu grammi rauda saadakse 113 g raud(III)oksiidi taandamisel alumiiniumiga?
15. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3$$

16. Alumiiniumi ja naatriumhüdroksiidi vahelist reaktsiooni kasutatakse vesiniku saamiseks. Arvutada, mitu liitrit vesinikku tekib, kui 11 g alumiiniumi pandi reageerima 0,75 liitri 1 *n* naatriumhüdroksiidi lahusega. (Reaktsioonivõrrand:

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O = 2\,NaAlO_2 + 3\,H_2).$$

2. Alumiiniumhüdroksiid ja alumiiniumoksiid.

Alumiiniumhüdroksiid [$Al(OH)_3$].

Katse 1. Võtame katseklaasi mõne alumiiniumisoola [$AlCl_3$ või $Al_2(SO_4)_3$] lahust ja lisame leelise lahust kuni mahuka sülditaolise sademe moodustumiseni. Siis jaotame katseklaasi sisu kolme katseklaasi vahel ning hoiame need järgmisteks katseteks.

Reaktsioonivõrrand:

$$AlCl_3 + 3\,NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3\,NaCl$$

ehk ioonilise võrrandina:

$$Al^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,Na^+ + 3\,OH^- = Al(OH)_3 + 3\,Na^+ + 3\,Cl^-$$

Taandatult:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- = Al(OH)_3$$

Alumiiniumhüdroksiid on valge tahke aine, mis lahustub vees väga vähesel määral.

Katse 2. Kui alumiiniumhüdroksiid on kogunenud katseklaaside põhja (katse 1), valame sademe pealt vedeliku ära ja kuumutame sadet.

Kuumutamisel alumiiniumhüdroksiid laguneb, seejuures eraldub vesi ja tekib alumiiniumoksiid.

$$2\,Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

Katse 3. Teise katseklaasi (katse 1) lisame ülehulgas leelist kuni sademe lahustumiseni; kolmandasse katseklaasi (katse 1) aga soolhapet kuni sademe lahustumiseni.

Alumiiniumhüdroksiid on amfoteersete omadustega, sest ta reageerib nii hapete kui ka leelistega.

Alumiiniumhüdroksiidi kui aluse reageerimist hapetega võib seletada järgmise reaktsioonivõrrandiga:

$$Al(OH)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$$

Alumiiniumhüdroksiid reageerib hapetega nagu alus seepärast, et ta dissotsieerub happelises keskkonnas, tekitades hüdroksiidioone:

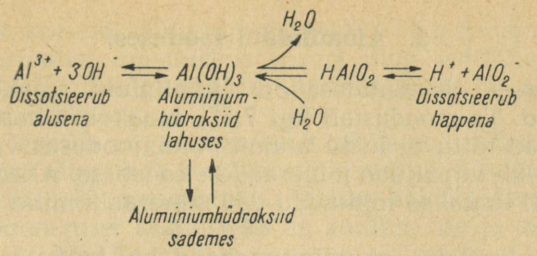
$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3\,OH^-$$

Leelistega reageerib alumiiniumhüdroksiid aga kui hape. Sel juhul oleks võimalik alumiiniumhüdroksiidi molekuli valemit $Al(OH)_3$ kirjutada vastavalt hapete valemile: $Al(OH)_3 = HAlO_2 + H_2O$. Alumiiniumhüdroksiidi kui happe reageerimist leeliste vesilahustega aitab selgitada järgnevalt toodud reaktsioonivõrrand (seejuures tuleb aga silmas pidada, et alumiiniumhüdroksiidi reageerimisel leelistega eraldub tema molekulist vee molekul):

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2\,H_2O$$

$$\overbrace{HAlO_2 + H_2O}$$

Ühendit $NaAlO_2$ nimetatakse naatriummetaaluminaadiks.



Joonis 14. Alumiiniumhüdroksiidi amfoteersuse graafiline kujutamine.

Alumiiniumoksiid (Al_2O_3).

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

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

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

Alumiiniumoksiid tavalistes tingimustes veega ei reageeri.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada reaktsioonivõrrand alumiiniumhüdroksiidi saamise kohta.
2. Kirjutada reaktsioonivõrrandid alumiiniumoksiidi saamise kohta kahel erineval viisil.
3. Kirjutada ioonilised võrrandid alumiiniumsulfaadi reageerimise kohta kaaliumhüdroksiidi ja naatriumhüdroksiidiga.
4. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$$

5. Seletada alumiiniumhüdroksiidi amfoteerseid omadusi elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria põhjal.
6. Miks ei või alumiiniumnõudes hoida leelisi ja soodat?
7. Mitu mooli ja mitu liitrit vesinikku võib saada 104 g pulbrilise alumiiniumi reageerimisel kaaliumhüdroksiidiga? (Reaktsioonivõrrand: $2\,Al + 2\,KOH + 2\,H_2O = 2\,KAlO_2 + 3\,H_2$).
8. Mitu grammi alumiiniumi on vaja 0,1 mooli alumiiniumsulfaadi saamiseks. Mitu milliliitrit väävelhapet (erikaal 1,46) reageerib seejuures?
9. Mitu grammi alumiiniumhüdroksiidi tekib 3 mooli kaaliumhüdroksiidi reageerimisel ühe mooli alumiiniumnitraadiga?
10. Valati kokku lahused, mis sisaldasid 1 mooli alumiiniumkloriidi ja 4 mooli kaaliumhüdroksiidi. Kui palju kaaliumhüdroksiidi kulus kaaliumaluminaadi valmistamiseks?

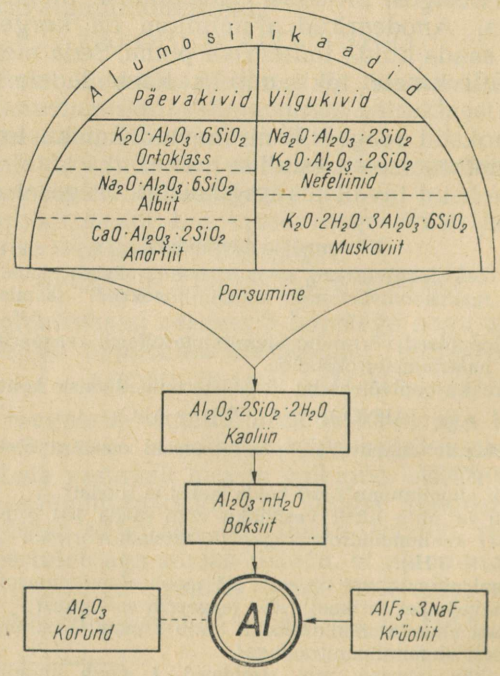
3. Alumiinium looduses.

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

Looduslik kristalne alumiiniumoksiid on korund. Kõvaduselt on korund teisel kohal teemandi järel. Selle omaduse tõttu kasutatakse korundi lihvimiskäiade ja mitmesuguste lihvimisvahendite valmistamiseks.

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

Tänapäeval valmistatakse selliseid vääriskive nagu rubiin ja safiir ning samuti ka tavalist korundi kunstlikult alumiiniumoksii-



Joonis 15. Looduslikud alumiiniumiühendid ja nende muundumine.

dist. Kunstlik korund, mida nimetatakse alundumiks, on looduslikust korundist omadustelt parem ning seetõttu kasutatakse teda suure tulekindlusega tiiglite, lihvimiskäiade ja kellamehhanismide valmistamiseks.

Looduses esineb väga laialdaselt silikaate, mille koostises on ka alumiiniumi ning mida seetõttu nimetatakse alumosilikaatideks. Viimased moodustavad kohati suuri lademeid. Alumosilikaatide porsumise[1] saadusteks on kaoliin, liiv ja leelismetallide soolad (K_2CO_3, Na_2CO_3).

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

Boksiit ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) on tähtis alumiiniumimaak. Ta tekib alumosilikaatidest ja sisaldab 40—60% alumiiniumoksiidi. Boksiit on alumiiniumi tootmise tooraineks. Suuri boksiidilademeid leidub Uraalis ja Siberis.

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

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

4. Alumiiniumi ja alumiiniumiühendite kasutamine.

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

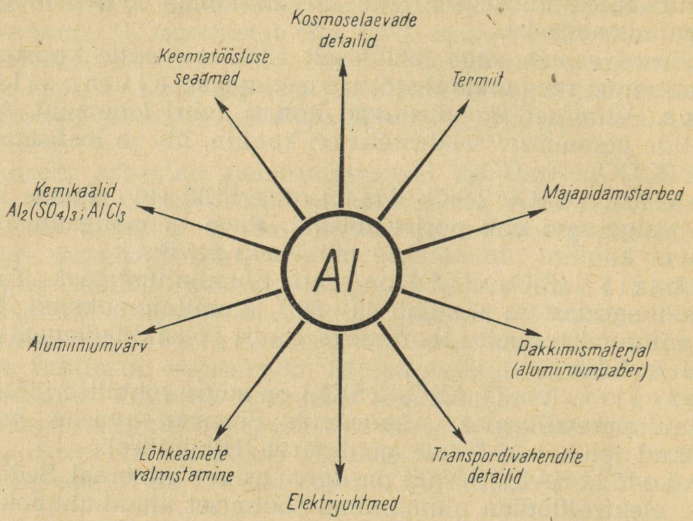
Hea elektrijuhtivuse tõttu kasutatakse alumiiniumi elektrijuhtmete ja -kaablite valmistamiseks. Hea soojusjuhtivuse tõttu valmistatakse alumiiniumist soojusvahetajaid nii keemiatööstusele kui ka teistele tööstustele.

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

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

[1] Porsuma — keemiliselt murenema.

Alumiiniumi ja tema ühendite kasutamisest annab ülevaate joonis 16.



Joonis 16. Alumiiniumi kasutamine.

Alumiiniumiühenditest on tähtsamad järgmised ühendid.

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

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

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

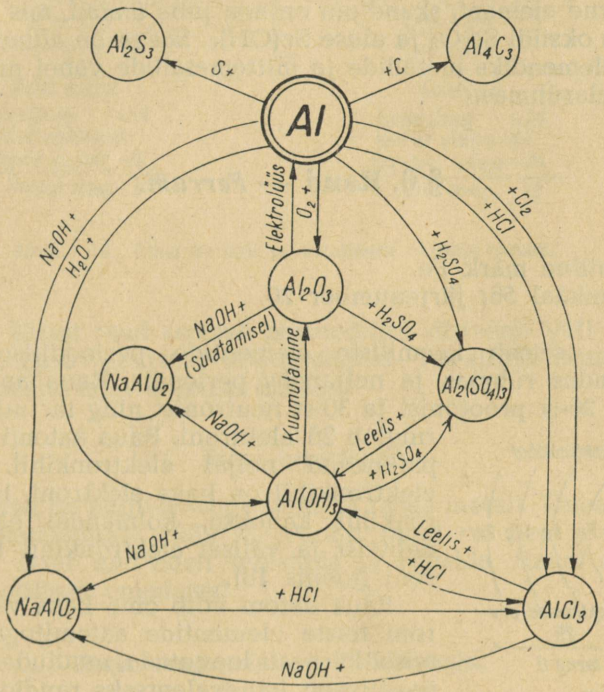
Ultramariin on värvaine, mida saadakse kaoliini sulatamisel väävli ja soodaga. Kasutatakse sinise värvina ja pesu sinetamiseks («pesusine»).

Kokkuvõte.

Alumiinium on hõbedase läikega kerge metall. Ta on keemiliselt aktiivne ning reageerib kergesti liht- ja liitainetega. Alumiinium moodustab ühe oksiidi (Al_2O_3) ja hüdroksiidi [$Al(OH)_3$]. Alumiinium on amfoteerne element. Õhu ja vee suhtes on alumiinium püsiv, samuti ei reageeri ta lämmastikhappega. Alumiinium on hea elektri- ja soojusjuht.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused on tähtsamad alumiiniumiühendid looduses?
2. Jutustada alumiiniumi kasutusaladest ja selgitada, millistel alumiiniumi omadustel põhineb tema kasutamine.
3. Jutustada tähtsamate alumiiniumiühendite kasutamisest.
4. Joonisel 17 toodud skeemi põhjal koostada reaktsioonivõrrandid vastavate alumiiniumiühendite tekkimise kohta. Iseloomustada neid aineid.
5. Iseloomustada lühidalt alumiiniumi omadusi.



Joonis 17. Alumiiniumi ja alumiiniumiühendite vastastikuse seose skeem.

5. Alumiiniumi analoogide üldiseloomustus.

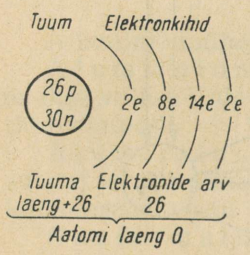
Alumiinium asub perioodilise süsteemi III rühma peaalarühmas ja kolmandas perioodis. Perioodis eelnevad alumiiniumile metallid (magneesium ja naatrium), järgnevad aga mittemetallid (räni, fosfor jt.). Seega on alumiinium oma asetuselt perioodis üleminekuelemendiks metallide ja mittemetallide vahel. Alumiinium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

III rühma peaalarühma kuuluvad järgmised elemendid: boor (B), alumiinium (Al), skandium (Sc), ütrium (Y), lantaan (La) ning lantaniidid ja aktiinium (Ac). Alarühmas elementide aatomite tuumalaengu suurenemisega boorilt aktiiniumini suureneb ka elektronkihtide arv aatomis ning seoses sellega ka aatomi raadius. Aatomi raadiuse suurenemise määral hoitakse aga valentselektrone nõrgemini kinni ning elementide metallilised omadused suurenevad. Alarühma esimene element boor on mittemetall, mis moodustab happelise oksiidi B_2O_3 ja happe H_3BO_3, alumiinium on amfoteerne element, skandium on aga juba metall, mis moodustab aluselise oksiidi Sc_2O_3 ja aluse $Sc(OH)_3$. Seega on alumiinium üleminekuelemendiks metallide ja mittemetallide vahel nii perioodis kui ka alarühmas.

§ 6. Raud — *Ferrum.*

Keemiline märk Fe.
Aatomkaal 56; järjenumber 26.

Raud asetseb keemiliste elementide perioodilise süsteemi kaheksandas rühmas ja neljandas perioodis. Raua aatomi tuum koosneb 26-st prootonist ja 30-st neutronist ning ta tuuma ümber ringleb 26 elektroni. Raua aatomi elektronid paiknevad neljal elektronkihil. Sisemisel elektronkihil on kaks elektroni, teisel elektronkihil kaheksa, kolmandal elektronkihil neliteist ja välisel elektronkihil kaks elektroni (joonis 18).



Joonis 18. Raua aatomi ehituse skeem.

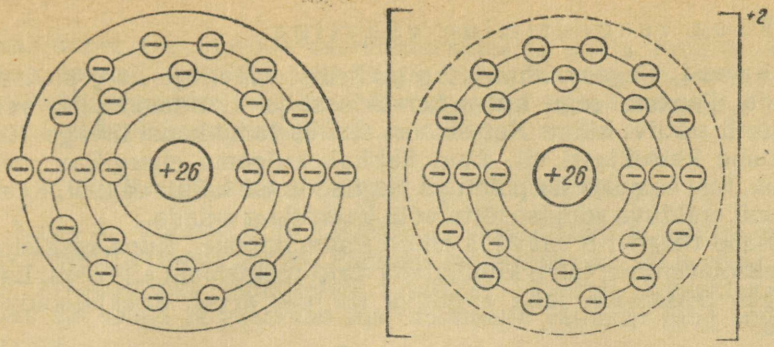
Raua aatom võib oma kaks valentselektroni teiste elementide aatomitega reageerimisel kergesti loovutada, muutudes seejuures positiivselt kahevalentseks raudiooniks (joonis 19):

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$

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

$$Fe - 3e \rightarrow Fe^{3+}$$

Raua aatom võib eelviimaselt elektronkihilt loovutada ka enam kui ühe elektroni. Teatud tingimustel võib raua aatom oksüdeeruda kuni positiivselt kuuevalentse ioonini. Kuid kuuevalentse raua ühendid on ebapüsivad ning muutuvad kolmevalentse raua



Joonis 19. Raua aatomi ja raudiooni ehituse skeem.

ühenditeks. Kuigi raud asetseb perioodilise süsteemi VIII rühmas, ei tunta kaheksavalentseid rauaühendeid. Tavaliselt esineb raud ühendites positiivselt kolmevalentsena.

1. Raua omadused.

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

Raua reageerimine lihtainetega.

Raua reageerimine hapnikuga. Tavalistes tingimustes raud õhus ei oksüdeeru. Niiskes õhus kattub raud roostekihiga. Kõrge temperatuurini kuumutatuna põleb peenestatud raud õhus ja hapnikus, muutudes raud(II,III)oksiidiks (Fe_3O_4 ehk $FeO \cdot Fe_2O_3$). Sama aine tekib ka hõõgkuuma raua sepistamisel (rauatagi):

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4$$

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

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 = 2\,FeCl_3$$

Raua reageerimine väävliga.

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

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

$$Fe + S = FeS$$

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

Raua reageerimine liitainetega.

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

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2\uparrow$$

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

Raua reageerimine hapetega. Raud asetseb metallide aktiivsuse reas enne vesinikku, tsingi ja koobalti vahel. Ta kuulub keskmise aktiivsusega metallide hulka.

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

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

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Kontsentreeritud väävelhape (üle 93% H_2SO_4) ja lämmastikhape ei reageeri tavalistes tingimustes rauaga, seetõttu on võimalik kontsentreeritud väävelhapet, samuti ka kontsentreeritud läm-

mastikhapet transportida raudtsisternides ja hoida raudvaatides. Soojendamisel reageerib aga kontsentreeritud väävelhape rauaga, avaldades seejuures oksüdeerivaid omadusi ja redutseerudes raua toimel vääveldioksiidini (SO_2).

Raua reageerimine sooladega.

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

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

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu\downarrow$$
$$Fe + Hg(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 + Hg\downarrow$$

Leelistega raud ei reageeri.

Kokkuvõte.

Raud on hallikasvalge, kõva ja raske (erikaal 7,86) metall, mis sulab temperatuuril üle 1500°. Raud reageerib hapniku, kloori, väävli jt. mittemetallidega. Ta reageerib lahjendatud hapetega. Kontsentreeritud väävelhappega reageerib ta ainult kõrgemal temperatuuril. Kontsentreeritud lämmastikhappega raud ei reageeri. Nõrgemate oksüdeerijatega reageerimisel muutub ta Fe^{2+}-iooniks, tugevamate oksüdeerijate (kloor, lämmastikhape) puhul aga Fe^{3+}-iooniks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada raua asetust keemiliste elementide perioodilises süsteemis.
2. Jutustada raua aatomi ehitusest ja joonestada raua aatomi ning kolmevalentse raudiooni skeemid.
3. Missugused on raua füüsikalised omadused?
4. Kirjeldada raua keemilisi omadusi. Kuidas raud reageerib a) hapniku, b) kloori, c) väävli, d) vee, e) lahjendatud hapete ja f) sooladega? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
5. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2$$

6. Saada vasksulfaat-5-veest lähtudes metalset vaske ja kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, näidates, mis oksüdeerub, mis redutseerub.
7. Saada 1,1 g raudsulfiidi ja tõestada, et ta on vääveIvesinikhappe sool.
8. Kui palju raud(III)kloriidi tekkis, kui 11,2 g rauaga reageeris 6,7 liitrit kloori?
9. Mitu liitrit vesinikku võib saada 10 g veeauru reageerimisel rauaga?
10. Mitu liitrit vesinikku võiks saada 560 g 10%-lise a) väävelhappe, b) soolhappe reageerimisel rauaga?
11. Mitu grammi raud(III)kloriidi reageerib 10 ml 0,5*n* naatriumhüdroksiidi lahusega?

2. Rauaühendid.

Raud on ühendites peamiselt kahe- ja kolmevalentne.

Raua oksiidid.

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

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

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2\,FeO + H_2O$$
$$Fe_2O_3 + CO = 2\,FeO + CO_2$$

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

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

$$2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

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

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

Raud(II,III)oksiidi (Fe_3O_4) võib vaadelda kahest oksiidist koosnevana: $FeO \cdot Fe_2O_3$. See on püsivaim raua oksiid. Looduses leidub seda magnetrauamaagina ehk magnetiidina. Raud(II,III)oksiidi saadakse raua põlemisel või veeauru toimel rauasse. See on musta värvusega kristalne aine. Raua pinda kattev õhuke raud(II,III)-oksiidi kiht (tagikiht) kaitseb rauda roostetamise eest, mistõttu raudesemete, näiteks tööriistade pinnale tekitatakse tahtlikult selline kiht (raua mustaks oksüdeerimine).

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

Raua hüdroksiidid.

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

Katse 1. Lahustame katseklaasis mõned raud(II)sulfaadi kristallid, keedame lahust ja lisame sellele siis keedetud naatriumhüdroksiidi lahust. (Keetmine on vajalik selleks, et eemaldada

lahusest õhuhapnikku; viimase toimel raud(II)hüdroksiid kohe hapendub). Kokkuvalamisel moodustub esialgu valge sade — raud(II)hüdroksiid:

$$FeSO_4 + 2\,NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

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

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3$$

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

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

$$Fe(OH)_2 + 2\,HCl = FeCl_2 + 2\,H_2O$$

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

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3\,NaCl$$

Raud(III)hüdroksiidi saadakse leeliste toimel $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ja teiste kolmevalentse raua soolade lahustesse. Raud(III)hüdroksiid on aluseliste omadustega. Reageerimisel hapetega moodustab ta kolmevalentse raua soolasid.

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

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

$$2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Rauasoolad.

Raud(II)sulfaat-7-vesi ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) on tuntud ka rauavitrioli nimetuse all. Teda saadakse raua reageerimisel lahjendatud väävelhappega. Raud(II)sulfaadi lahust kasutatakse taimekahjurite tõrjeks ja puidu konserveerimiseks, peale selle kasutatakse teda villa värvimisel ning tindi ja värvainete valmistamisel.

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

$$FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2$$

Looduslik kare vesi sisaldab sageli raudvesinikkarbonaati, mis vee keetmisel reageerib õhuhapniku ja veega ning muutub raud(III)-

hüdroksiidiks. Keedunõu seintele ja põhjale moodustuv katlakivi on sel juhul pruunika värvusega, mis osutabki raudvesinikkarbonaadi olemasolule vees.

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

Analüütilises keemias kasutatakse kolmevalentsete raudioonide tõestamiseks kaaliumtiotsüanaati (KSCN).

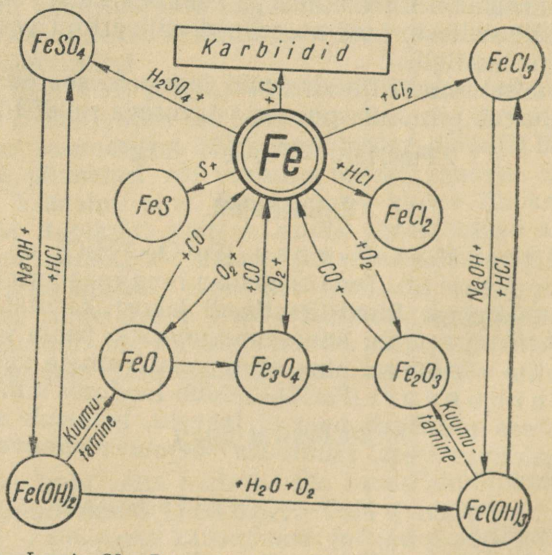
Katse 4. Võtame katseklaasi raud(III)kloriidi lahust ja lisame mõned tilgad kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi lahust.

Reaktsioonil moodustuv raud(III)tiotsüanaat on veripunase värvusega:

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

Kokkuvõte.

Ühendites on raud peamiselt kahe- ja kolmevalentne, kusjuures püsivamad on kolmevalentse raua ühendid. Raud moodustab kolm oksiidi (FeO, Fe_2O_3 ja Fe_3O_4) ning kaks hüdroksiidi ($Fe(OH)_2$ ja $Fe(OH)_3$). Kahevalentse raua sooladest on tähtsam $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, kolmevalentsetest $FeCl_3$. Kolmevalentsete rauaühendite tõestamiseks kasutatakse reageerimist kaalium- või ammooniumtiotsüanaadiga (KSCN, NH_4SCN), mille puhul tekib punase värvusega raud(III)tiotsüanaat.



Joonis 20. Raua ja tema ühendite vastastikuse seose skeem.

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

§ 7. Metallide omadused.

1. Metallide füüsikalised omadused.

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

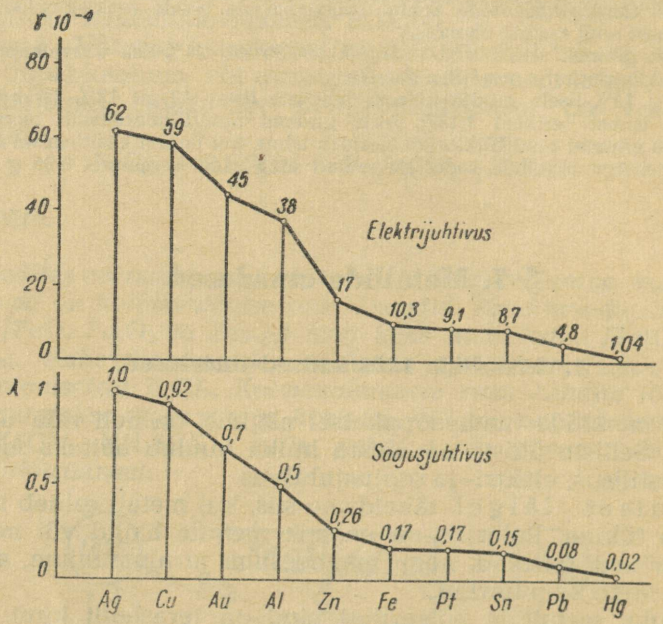
Metalset läiget täheldame siis, kui metall esineb siledapinnalise tükina. Pulbrina on enamik metalle hallid või mustad. Ainult mõned metallid, nagu magneesium ja alumiinium, säilitavad oma läike ka pulbrina.

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

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

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

Metalle iseloomustavaks omaduseks on ka nende hea elektrijuhtivus. Parimad elektrijuhid on hõbe ja vask, hästi juhivad elektrit ka kuld, alumiinium ja raud, halvemini aga plii ja elavhõbe (joonis 21). Germaanium kuulub pooljuhtide hulka, s. t. ainete hulka, mille elektrijuhtivus on metallide ja elektrit praktiliselt mittejuhtivate ainete (isolaatorite) vahepealne.



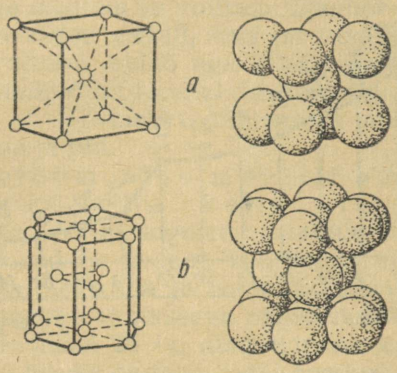
Joonis 21. Tähtsamate metallide elektri- ja soojusjuhtivus.

Metallide elektrijuhtivus on seletatav nende ehituse iseärasusega. Metallidel on kristalliline struktuur, kusjuures metalli iga kristalli võib kujutada ruumvõrena (joonis 22). Niisuguse ruumvõre sõlmpunktides (joonis 23) on metallide positiivselt laetud ioonid. Metallide ioonid on elektronidest ümbritsetud. Elektronid, mis osaliselt on seotud elektrostaatiliste jõuväljade kaudu, osutuvad «poolvabadeks», s. t., et nad pole kinnistatud üksikutele ioonidele, vaid liiguvad nende vahel korrapäratult. Sellised «poolvabad» elektronid moodustavad metallist justkui «elektrongaasi». Lähenedes ioonile moodustab elektron sellega momendiks «aatomi», mis järgnevalt laguneb uuesti iooniks ja elektroniks. Lülitades juhtme (mis koosneb metallikristallidest) vooluahelasse, omandavad juhtmes olevad elektronid suunatud liikumise. Elektronide liikumist juhtmes pidurdavad aga ioonid. Seejuures avaldavad erinevate metallide ioonid elektronide liikumisele erinevat takistust. Viimasest ongi tingitud metallide erinev elektrijuhtivus.

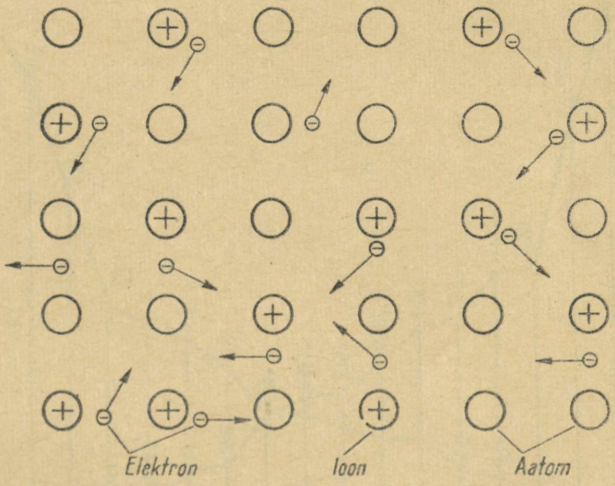
Metallid juhivad hästi ka soojust. Soojusjuhtivuselt reastuvad metallid samas järjekorras nagu elektrijuhtivusė järgi (joonis 21). Head elektrijuhid on ka head soojusjuhid. Parimateks soojusjuhtideks on hõbe, vask, kuld ja alumiinium. Hea soojus-

juhtivuse tõttu kasutatakse metalle autoradiaatorite, keskküttepatareide, aurukatelde, soojusvahetajate jne. valmistamiseks.

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

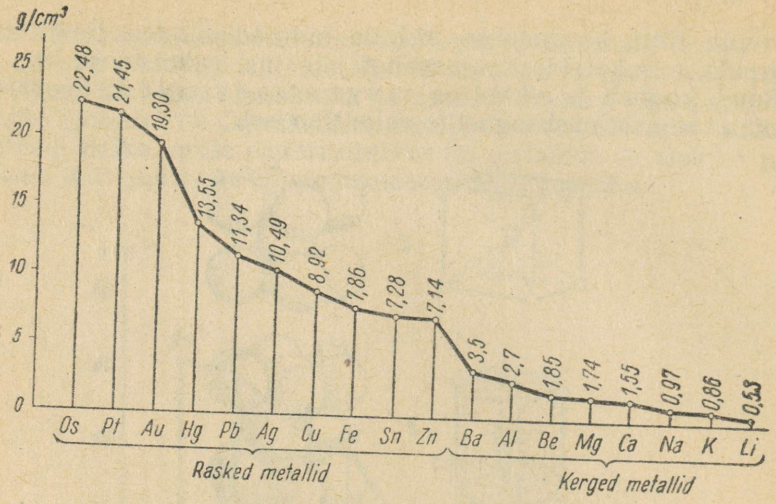


Joonis 22. Metallide ruumvõrede tüüpe.

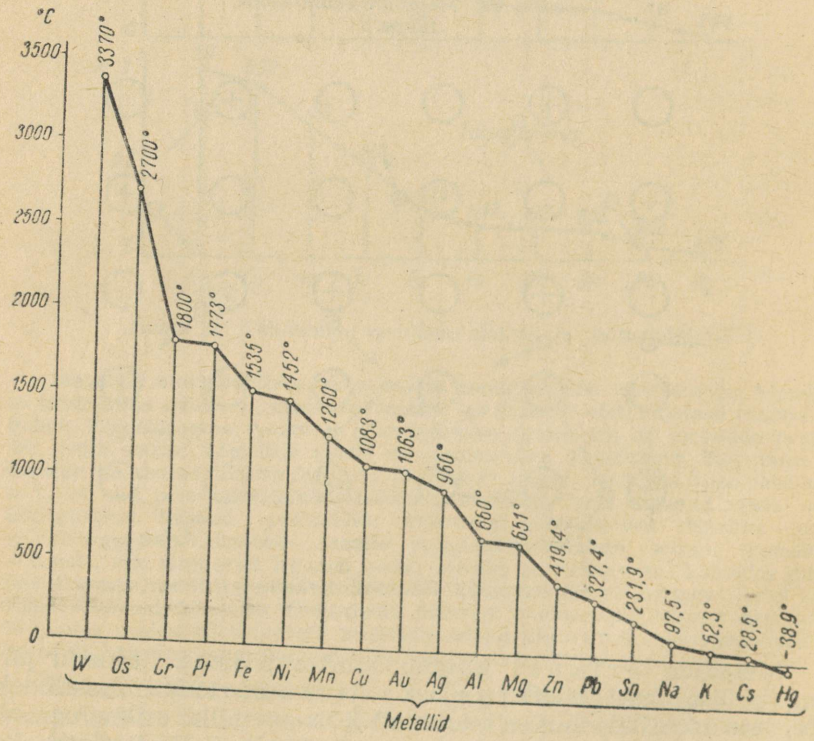


Joonis 23. Ruumvõre skeem.

Metallide erikaal kõigub suurtes piirides. Erikaalu järgi liigitatakse metalle kergeteks ja rasketeks metallideks. Kergete metallide hulka kuuluvad kõik metallid erikaaluga alla 5 g/cm^3, raskete metallide hulka aga erikaaluga üle 5 g/cm^3. Joonisel 24 toodud diagrammist nähtub, et kõige kergemaks metalliks



Joonis 24. Tähtsamate metallide erikaalud.

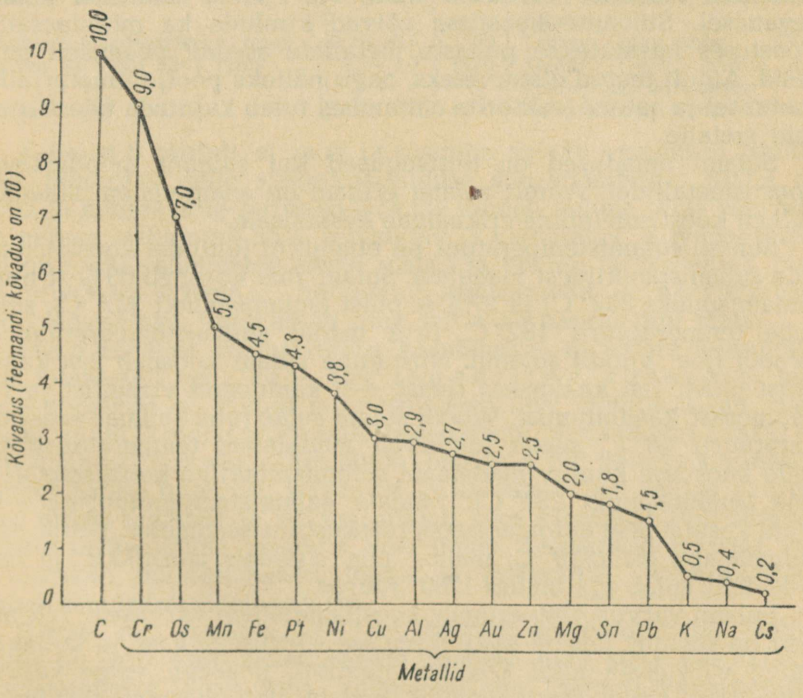


Joonis 25. Tähtsamate metallide sulamispunktid.

on liitium (0,53 g/cm³), kuna kõige raskemaks metalliks on osmium (22,5 g/cm³). Samast diagrammist selgub, et ka naatriumi ja kaaliumi erikaal on väiksem kui veel.

Sulamispunktidelt erinevad metallid veel enam kui erikaalude poolest. Kõige kergemini sulavad elavhõbe ja tseesium, kõige raskemini aga osmium ja volfram. Elavhõbeda sulamispunkt on —39° C. Ta on ainus metall, mis on tavalisel temperatuuril vedelas olekus. Volfram sulab aga alles temperatuuril 3370° C. Metallide sulamispunktid on toodud diagrammina joonisel 25. Diagrammist nähtub, et tööstusliku tähtsusega metallidest sulavad kõige kergemini tina ja plii.

Kõvadus iseloomustab metalli omadust vastu panna teise kõvema keha sissetungimisele tema pinnasse. Mitmesuguste metallide kõvadus on väga erinev. Kõige kõvemad on kroom, volfram ja mangaan; pehmed metallid on kaalium, naatrium ja tseesium, mida saab noaga kergesti lõigata. Tööstusliku tähtsusega metallidest on kõige pehmemad tina ja plii. Joonisel 26 on diagrammina kujutatud mõnede metallide kõvadus (aluseks on teemandi kõvadus).



Joonis 26. Metallide kõvadused (teemandiga võrreldes).

Küsimusi ja ülesandeid.

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

2. Sulamid.

Tehnikas kasutatakse nii puhtaid metalle kui ka sulameid. Sulameid saadakse tavaliselt kahe või enama sulatatud metalli segamisel. Sulamite koostisse võivad kuuluda ka mittemetallid. Tööstuses kasutatakse puhaste metallide asemel peamiselt sulameid. Ainult teatud otstarveteks, nagu näiteks pooljuhtmaterjalide tootmisel ja aatomireaktorite ehitamisel tuleb kasutada täiesti puhtaid metalle.

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

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

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

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

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

Tabel 6.

Raua-süsinikusulami nimetus	Süsiniku-sisaldus (%-des)	Sulamis-temperatuur (°C)	Teised omadused
Elektrolüütiline raud (puhas raud)	0,004	1539	Hästi taotav, pehme
Teras:			
pehme teras	0,1—0,25	1520	Hästi keevitatav, taotav, sitke, tugev
keskmise kõvadusega teras .	0,25—0,5	1500	Taotav, tugev, sitke
kõva ja väga kõva teras . .	0,5—1,7	1450	Taotav, tugev, elastne, hea lõikevõime, karastatav
Malm	Üle 1,7	1200	Kõva, habras, hästi valatav

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

Peale tavalise süsinikterase kasutatakse tööstuses käesoleval ajal laialdaselt veel eri- ehk legeeritud teraseid, millede koostisse on viidud mitmesuguseid teisi metalle, nagu mangaani, niklit, kroomi, volframit, molübdeeni, vanaadiumi, titaani jt,. mis annavad terasele väärtuslikke omadusi. Nii näiteks suurendab kroom terase tugevust, kõvadust ja karastatavust; nikkel suurendab terase tugevust ja sitkust; nikkel koos kroomiga suurendavad terase mehhaanilisi omadusi veel enam. Legeeritud terasest valmistatakse mitmesuguseid löögi- ja lõikeriistu, soomuskatteid, suurtükimürske, masinaosi jm.

Teras, mis sisaldab 12—18% kroomi, on roostevaba. Selline teras on eriti vastupidav hapete toimele ning seda kasutatakse keemiatehaste aparatuuri valmistamiseks, samuti valmistatakse sellest ka mitmesuguseid majapidamistarbeid (lusikaid, nuge,

kahvleid jm.). Terast, mis sisaldab 18% volframit, 4% kroomi ja 1% vanaadiumi, nimetatakse kiirlõiketeraseks. Ta säilitab oma kõvaduse isegi 600° C juures nn. punasel hõõgusel.

Järgnevalt iseloomustame lühidalt tähtsamaid sulameid.

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

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

Duralumiinium on alumiiniumisulam, mis sisaldab vähesel määral vaske, mangaani, räni ja magneesiumi. Seda kerget ja tugevat sulamit kasutatakse lennukite valmistamisel.

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

Messing (ehk valgevask) on vase ja tsingi sulam, mis sisaldab kuni 50% tsinki. Et messing on koostismetallidest tunduvalt tugevam ja suurema kõvadusega, kasutatakse teda laialdaselt masinaosade, aparaatide, majapidamistarvete jne. valmistamiseks.

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

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

Kroomnikkel on kroomi, nikli ja raua sulam, millel on suur elektriline takistus. Kroomniklist kütte-elemente kasutatakse elektripliitides ja -ahjudes.

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

Melhior ja uushõbe on vase ja nikli sulamid, mida kasutatakse majapidamisesemete, ehete jne. valmistamiseks.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

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

3. Metallide keemilised omadused.

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

Metallide reageerimine hapnikuga.

Metallide reageerimisel hapnikuga tekivad oksiidid. Reageerimine toimub aga erinevate metallide puhul erinevalt. Keemiliselt aktiivsemad metallid — kaalium ja naatrium — ühinevad õhuhapnikuga juba tavalistel tingimustel, mistõttu neid hoitakse petrooleumis. Magneesium süttib õhus kuumutamisel. Raud põleb hapnikus, moodustades oksiidi. Vask on veel vähem aktiivne, ta ei põle isegi hapnikus, kuumutamisel ta oksüdeerub ainult pinnalt. Väärismetallid hõbe, kuld ja plaatina ei oksüdeeru aga isegi kuumutamisel.

Kokkuvõttena võime märkida, et reageerimine hapnikuga toimub vastavalt metallide aktiivsuse reale:

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Keemilise aktiivsuse langemissuund

Metallide reageerimine väävliga.

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

Metallide reageerimine halogeenidega.

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

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

Metallide reageerimine vee ning lahjendatud hapetega.

Metallid, mis asetsevad aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad teda veest ja lahjendatud hapetest välja, paremal asetsevad metallid aga ei tõrju. Aktiivsemad metallid (kaalium jt.) tõrjuvad

vesiniku veest välja tavalistel tingimustel. Aktiivsete metallide puhul moodustuvad hüdroksiidid, vähemaktiivsete puhul aga oksiidid.

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

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Metallid tõrjuvad vesiniku välja ka lahjendatud hapetest. Näitena toome reaktsiooni, mis kulgeb tsingi reageerimisel lahjendatud soolhappega:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Vastavalt asukohale aktiivsuse reas reageerivad ka teised metallid lahjendatud hapetega (näiteks väävelhappe, soolhappe, fosforhappe ja teiste hapete vesilahustega):

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb	H	Cu Hg Ag Pt Au
asendavad vesinikku hapetes (HCl, H_2SO_3, H_3PO_4), välja arvatud lämmastikhape ja kontsentreeritud väävelhape		ei asenda hapetes vesinikku

Aktiivsuse reas vesinikust paremal asetsevad metallid ei tõrju vesinikku välja ei veest ega lahjendatud hapetest.

Metallide reageerimine sooladega.

Metall tõrjub soolade vesilahusest välja teise metalli, mis asetseb metallide aktiivsuse reas sellest paremal. Näiteks:

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

Metallid, mis tõrjuvad veest vesinikku välja, ei tõrju seda aga välja soolade vesilahustest. Nad reageerivad soola vesilahuses veega, tõrjudes sellest vesiniku välja ning moodustades vastavaid hüdroksiide. Näiteks metalliline kaalium ei tõrju naatriumkloriidi vesilahusest välja naatriumi, vaid moodustab naatriumhüdroksiidi.

Metallide omadusi iseloomustavad andmed on koondatud tabelisse 7.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada metalle, mis reageerivad hapnikuga juba tavalistel tingimustel.
2. Nimetada metalle, mis reageerivad hapnikuga ainult kuumutamisel.
3. Nimetada metalle, mis hapnikuga ei reageeri.
4. Iseloomustada metallide toimet väävlisse ja halogeenidesse.
5. Kuidas reageerivad naatrium, kaltsium ja raud veega? Nimetada reaktsiooni kulgemise tingimusi ja seejuures tekkinud reaktsioonisaadusi.

Tabel 7

Metallide aktiivsuse rida.

Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Aatomite võime valentselektrone ära anda (metalli oksüdeeritavus, tema aktiivsus redutseerijana)	väheneb →																			
Ioonide võime elektrone juurde võtta (metalli redutseeritavus)	suureneb →																			
Metallide oksüdeeruvus õhuhapniku toimel	Oksüdeeruvad kiiresti			Oksüdeeruvad harilikul temperatuuril											—	Oksüdeeruvad kuumutamisel		Ei oksüdeeru		
Metallide toime veesse	Tõrjuvad harilikul temperatuuril veest vesiniku välja			Tõrjuvad soojendamisel veest vesiniku välja											—	Ei tõrju veest vesinikku välja				
Metallide toime hapetesse	Tõrjuvad hapetest (välja arvatud HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4) vesiniku välja — tekib sool ja eraldub vesinik														—	Ei tõrju hapetest vesinikku välja				
															—	Oksüdeeruvad HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 toimel		Ei oksüdeeru HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 toimel		
Leidumine looduses	Ainult ühenditena															Ühenditena ja puhtal kujul		Puhtal kujul		
Tööstuslikud meetodid metallide saamiseks maakidest	Sulatatud ühendite elektrolüüs			Redutseerimine süsinikuga, aluminotermia või vesilahuste elektrolüüs											Lihtsal kuumutamisel			—		
Metallide rida	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

6. Iseloomustada metallide reageerimist hapetega.
7. Miks kulgeb metallide reageerimine hapetega energilisemalt kui veega?
8. Iseloomustada metallide reageerimist soolade vesilahustega.
9. On antud üks g-aatom kaltsiumi ja üks g-aatom alumiiniumi. Kumma toodud metallikoguse oksüdeerumiseks kulub rohkem hapnikku ja mitu korda?
10. 4 g magneesiumi reageerimisel kuuma veega tekkinud sade eraldati filtreerimisel ja kuumutati portselankausis. Missugust ainet ja kui palju jäi portselankaussi?
11. Kui suur oli eralduva vesiniku ruumala, kui 3 g veega reageeris 3,2 g kaltsiumi?
12. Vesiniku saamiseks kasutati varematel aegadel nn. raua-veeauru meetodit, mille kohaselt üle hõõguvate raualaastude juhiti veeauru:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2\uparrow$$

Arvutada a) mitu grammi ja b) mitu liitrit vesinikku (normaaltingimustel) oleks võimalik saada 1 m^3 veest.
13. Mitu milliliitrit 0,2*n* naatriumhüdroksiidi kulub 25 ml 0,5*n* soolhappe neutraliseerimiseks? Mitu grammi naatriumkloriidi tekib seejuures?

§ 8. Korrosioon.

1. Korrosiooninähted.

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

Metallide keemilist hävinemist ümbritseva keskkonna mõjul nimetatakse korrosiooniks.

Väljend «korrosioon» tuleneb ladinakeelsest sõnast *corrodere* ja tähendab söövitust. Raua roostetamine, vask- ja pronksesemete tumenemine või kattumine rohelise kihiga, hõbeda mustenemine, alumiiniumi tuhmumine — kõik need igapäevasest elust meile hästi tuntud nähtused on seotud korrosiooniga. Korrosioon algab metalli pinnalt ja tungib aja jooksul üha sügavamale. Metalli sile pind muutub krobeliseks ning kattub keemiliste ühenditega — korrosiooniproduktidega. Raudesemed kattuvad roostekihiga, mille ligikaudset koostist on võimalik avaldada valemiga $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Et rooste on koheda ja poorse ehitusega, siis ei kaitse metalli pinnale tekkinud roostekiht rauda edasise korrodeerumise eest. Roostetamine on suuremaid raua hävitajaid. On arvutatud, et igal aastal hävineb roostetamise tõttu umbes veerand kogu mustade metallide aastatoodangust.

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

Metallide korrosioon on oma olemuselt oksüdeerumis-redutseerumisprotsess, mille puhul metallide elektriliselt neutraalsed aato-

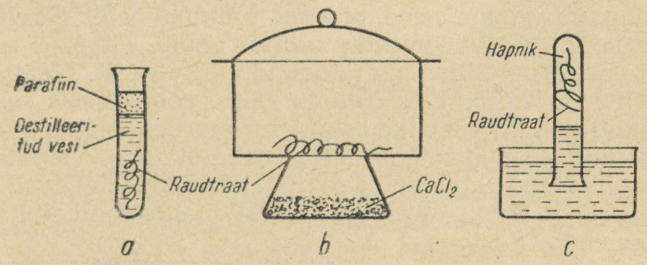
mid oksüdeeruvad mitmesuguste ainete toimel ning muutuvad positiivselt laetud ioonideks. Näiteks:

$$Fe - 2e = Fe^{2+}$$
$$Fe - 3e = Fe^{3+}$$
$$Al - 3e = Al^{3+}$$
$$Cu - 2e = Cu^{2+}$$

Korrosiooni põhjuste ja olemuse selgitamiseks teeme järgmised katsed.

Katse 1. Täidame katseklaasi poolest saadik destilleeritud veega. Keedame vett, et kõrvaldada vees lahustunud hapnikku. Asetame siis vette puhastatud raudtraaditüki. Lisame vette veidi parafiini. Parafiin sulab kuumas vees, katab veepinna parafiinikihiga ning takistab seega õhuhapniku lahustumist vees (joonis 27-a). Jätame katseklaasi mõneks päevaks seisma.

Katse 2. Asetame puhastatud raudtraadi eksikaatorisse (joonis 27-b) ja jätame ta sinna mõneks päevaks.



Joonis 27. Korrosiooni uurimine: a) kui vees ei ole lahustunud õhuhapnikku, siis korrosiooni ei toimu, b) kuivas õhus raud ei korrodeeru, c) raud korrodeerub hapniku ja veeauru juuresolekul.

Katse 3. Paneme katseklaasi puhastatud raudtraadi, juhime katseklaasi hapnikku ja asetame siis katseklaasi otsapidi veega täidetud kaussi (joonis 27-c). Veesamba kõrguse märgime klaasipliiatsi või kummirõnga abil. Jätame ka selle katseklaasi seisma.

Mõne päeva möödudes jälgime katsete tulemusi.

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

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

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

TRÜ Raamatukogu

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

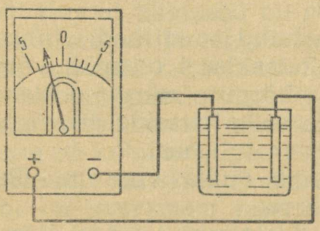
Eristatakse metallide keemilist ja elektrokeemilist korrosiooni.

2. Elektrokeemiline korrosioon.

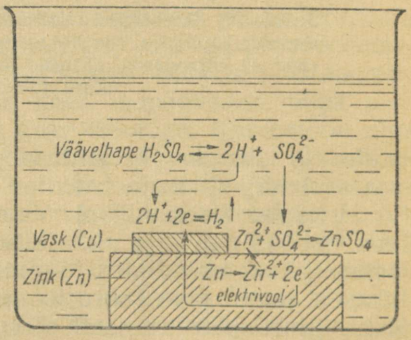
Kõige levinumaks korrosiooniliigiks on elektrokeemiline korrosioon, mis põhjustab metallide hävinemist õhus või pinnases. Selgituseks teeme järgmised katsed.

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

Katse 2. Asetame lahjendatud väävelhappesse tsink- ja vaskplaadi ning ühendame need plaadid juhtmete abil galvanomeetriga (joonis 28). Galvanomeeter näitab voolu. Paneme seejuures tähele, et vesinikumullikesed eralduvad vaskplaadil. Tõstame vaskplaadi lahusest välja. Elektrivoolu me vooluahelas enam ei tähelda, ühtlasi nõrgeneb ka tsingi reageerimine väävelhappega. Katsest selgub, et elektrolüüdi lahusesse asetatud erinevate metallide ühendamisel juhtme abil tekib elektrivool. Väävelhappesse asetatud vask- ja tsinkplaat moodustavad elektrivooluallika — galvaani elemendi.



Joonis 28. Galvaani elemendi tekkimine.



Joonis 29. Vask-tsink galvaaniline paar.

Elektrokeemilist korrosiooni saab seletada elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria abil. Selleks vaatleme protsesse, mis kulgevad vask- ja tsinkplaatide asetamisel väävelhappesse (joonis 29).

Lahuses olev väävelhape dissotsieerub ioonideks:

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

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

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

Tsingi poolt loovutatud elektronid siirduvad juhtme kaudu vaskplaadile ning sealt lahuses olevatele vesinikioonidele. Viimased liidavad elektrone ja muutuvad elektriliselt neutraalseteks vesiniku aatomiteks.

$$2H^+ + 2e = 2H$$

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

$$2H = H_2\uparrow$$

Seega võime galvaani elemendis kulgevat reaktsiooni avaldada järgmise reaktsioonivõrrandiga:

$$\overset{2e}{\overbrace{}}$$

$$Zn + 2H^+ + SO_4^{2-} = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2\uparrow$$

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

Elektrokeemiline korrosioon esineb elektrolüütide lahuste kokkupuutel metallidega.

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

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

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu\downarrow$$

Metallid korrodeeruvad mitte ainult tugevate, vaid ka nõrkade elektrolüütide ja isegi vee juuresolekul. Vee kui korrodeeriva keskkonna toime tugevneb, kui sellesse satub õhust süsinikdiok-

siidi (CO_2) või vääveldioksiidi (SO_2). Viimaseid tekib eriti rohkesti niisuguste käitiste ja jõujaamade ümbruses, mille küttekolletes põletatakse suuri kütusekoguseid. Sattunud õhust metalli katvasse niiskusekihti, tekitavad süsinikdioksiid ja vääveldioksiid selles vastavalt süsihapet (H_2CO_3) või väävlishapet (H_2SO_3). Seetõttu oleks metall nagu asetatud hapete vesilahusesse. Teatavasti on happed elektrolüüdid, milles korrosiooniprotsess kulgeb palju energilisemalt kui vee puhul. Sellega on seletatav metallkonstruktsioonide kiirem hävinemine tehaste ja jõujaamade läheduses, raudteejaamade ümbruses jne.

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

3. Metallide kaitsmine korrosiooni eest.

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

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

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

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

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

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

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

Terase keemilist kaitsmist nimetatakse tavaliselt terase oksüdeerimiseks ehk mustamiseks, kuna kaitstava toote pinnale tekitatakse sinakasmusta värvusega raud(II,III)oksiidist koosnev korrosioonikindel kiht. Oksüdeeritakse ka alumiiniumisulameid.

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

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

Formaldehüüd ja urotropiin on soolhappe ja raua vahelise reaktsiooni inhibiitoriteks.

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

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

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

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

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

Kokkuvõte.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

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

II peatükk.

METALLURGIATÖÖSTUS.

§ 1. Metallide tootmine tööstuses.

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

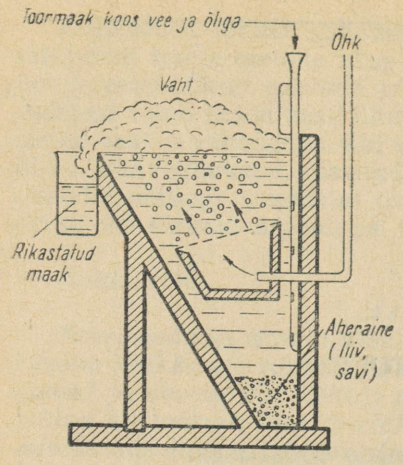
Metallurgilisi protsesse, mis kulgevad kõrgel temperatuuril, nimetatakse *pürometallurgilisteks* protsessideks (raua tootmine, vase tootmine jm.). Kui kõrge temperatuuri saamiseks kasutatakse elektrienergiat, siis nimetatakse niisuguseid protsesse *elektrometallurgilisteks*.

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

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

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

Flotatsiooniseadme skeem on esitatud joonisel 30. Toormaak (mis sisaldab liiva, savi ja muid lisandeid) juhitakse koos vee ja õliga seadmesse. Samasse juhitakse ka õhuvool. Õhumullikesi ümbritsevad õhukesed õlikiled ja moodustub vaht. Õliosakesed kleepuvad maagiosakeste külge, kerkivad nendega koos pinnale ja jäävad vahtu. Vees märguvad aheraine osakesed (liiv, savi) aga



Joonis 30. Flotatsiooniseadme skeem.

sadestuvad põhja. Vaht eemaldatakse, temast eraldatakse õli ja saadakse maak, milles metalli sisaldava ühendi protsent on tunduvalt kõrgem (rikastatud maak) kui toormaagis.

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

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

Vaatleme nüüd maakidest metallide tootmise tähtsamaid meetodeid.

1. Taandamine.

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

Näiteks:

$$Cu_2O + C = 2\,Cu + CO$$
$$Fe_2O_3 + 3\,C = 2\,Fe + 3\,CO$$
$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$
$$Fe_3O_4 + 4\,C = 3\,Fe + 4\,CO$$

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

$$2\,PbS + 3\,O_2 = 2\,PbO + 2\,SO_2$$
$$PbO + C = Pb + CO$$

2. Aluminotermia.

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

$$Cr_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Cr$$
$$MoO_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + Mo$$

3. Elektrolüüs.

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

Magneesiumkloriidi elektrolüüsi võib edasi anda järgmise summaarse reaktsioonivõrrandiga:

$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{elektrolüüs}} Mg + Cl_2$$

Küsimusi ja ülesandeid.

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

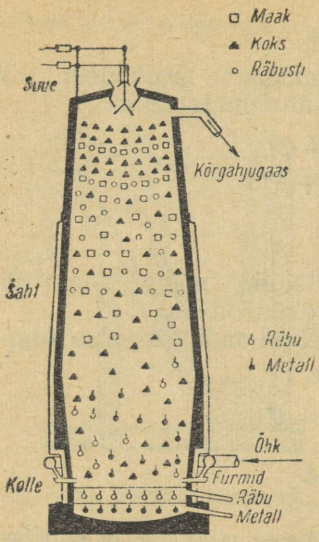
§ 2. Malmi tootmine.

Malmi toodetakse rauamaakidest erilistes šahtahjudes, mida nimetatakse kõrgahjudeks (joonis 31).

1. Kõrgahju ehitus.

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

Kõrgahju ülemist osa nimetatakse s u u d m e k s. Suudmes oleva seadise kaudu täidetakse kõrgahi toorainetega. Täiteseadise konstruktsioon võimaldab tooraineid ahju laadida, ilma et viimases tekkivad gaasid välja pääseksid.



Joonis 31. Kõrgahju skeem.

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

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

2. Kõrgahju lähteained.

Kõrgahjuprotsessi lähteaineteks on rauamaak, kütus, räbusti ja õhk.

Rauamaak. Tähtsamad rauamaagid on järgmised: magnetrauamaak ehk magnetiit — Fe_3O_4, punane rauamaak — Fe_2O_3, pruun rauamaak $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$ ja sideriit — $FeCO_3$.

Nõukogude Liidus on määratu suured kõrgeväärtuslike rauamaakide varud. Suuri magnetrauamaagi lademeid leidub Uraalis, punase rauamaagi lademeid Ukrainas ning pruuni rauamaagi lademeid Krimmis ja Uraalis. Suured rauamaagilademed on veel Kurski läheduses, nn. «Kurski magnetilise anomaalia» piirkonnas.

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

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

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

Kütus. Kõrgahjus kasutatakse kütusena peamiselt koksi, väga harva puusütt. Kõrgahjuprotsessis on süsinikul järgmised ülesanded: 1) anda soojust redutseerumisprotsesside kulgemiseks vajaliku kõrge temperatuuri (kuni 1800°) tekitamiseks; 2) redut-

seerida maakidest rauda ja 3) muuta raud malmiks, rikastades rauda süsinikuga.

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

Räbusti. Rauamaagid sisaldavad tavaliselt mitmesuguseid lisandeid — liiva, savi jm. Lisandid koos koksi põlemisel tekkiva tuhaga halvendavad malmi kvaliteeti. Nende kõrvaldamiseks lisatakse maagile ahju täitmisel räbustit, s. t. ainet, mis lisandite ja aherainetega reageerides moodustab kergesti sulava ühendi — räbu. Räbustitena kasutatakse peamiselt lubjakivi ($CaCO_3$) ja dolomiiti ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

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

Õhk. Kütuse põlemiseks kõrgahjus on vaja suurtes kogustes õhku. 1 tonni malmi tootmiseks kulub näiteks umbes 4000 m^3 õhku. Õhk eelkuumendatakse erilistes ahjudes — kauperites — ja juhitakse siis furmide kaudu kõrgahju. Nagu teada, kulgevad oksüdeerumisprotsessid hapnikus palju intensiivsemalt kui õhus. Sel eesmärgil puhutakse kõrgahjudesse hapnikuga rikastatud õhku. Seejuures ei ole vaja kasutada kaupereid, samuti lüheneb sel viisil kogu protsess. Selle meetodi puuduseks on aga suur hapnikukulu. Tunduvalt odavamaks viisiks on veeauru kasutamine. Koos õhuga juhitakse kõrgahju veeauru, mis seal valitseva kõrge temperatuuri juures laguneb. Selle tulemusena intensiivistuvad kõrgahjuprotsessid. Käesoleval ajal kasutatakse seda meetodit umbes 90% Nõukogude Liidu kõrgahjudes.

3. Keemilised protsessid kõrgahjus.

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

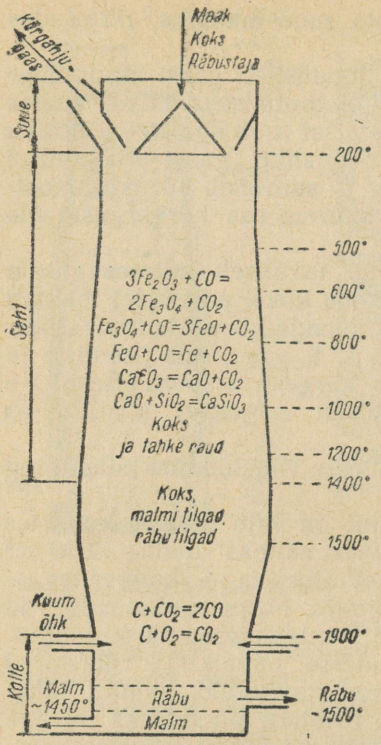
Malmi tekkimisel kulgevaid keemilisi protsesse kõrgahjus (joonis 32) võib jaotada järgmiselt: 1) raua redutseerumine oksiididest, 2) malmi teke, 3) räbu teke ja 4) kõrgahjugaasi teke.

Raua redutseerumine.

Rauda redutseeritakse süsiniku või süsinikoksiidiga.

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

$$C + O_2 = CO_2$$



Joonis 32. Kõrgahjuprotsessi skeem.

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

$$C + CO_2 = 2\,CO$$

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

$$3\,Fe_2O_3 + CO = 2\,Fe_3O_4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

ehk järgmise summaarse reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Redutseerunud raud on tahke käsnataoline aine (käsnraud), sest redutseerumistemperatuur (500—1000° C) on tunduvalt madalam raua sulamistäpist (1539° C).

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

Malmi koostis ja teke.

Nagu teame on malm rauasulam, mis sisaldab mitmesuguseid lisandeid.

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

$$H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS\downarrow + 2\,HNO_3$$

Sageli on seejuures tunda ka väävelvesiniku (H_2S) lõhna.

Antud katse tõestab, et malm on rauasulam, mis sisaldab süsinikku ja väävlit. Peale selle kuuluvad malmi koostisse veel fosfor, räni, mangaan jt.

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

$$3\,Fe + C = Fe_3C$$

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

$$Fe_3C = 3\,Fe + C$$

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

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

Räbu teke.

Räbustina kasutatav kaltsiumkarbonaat (lubjakivi) laguneb kõrgahju keskmises osas:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

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

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

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

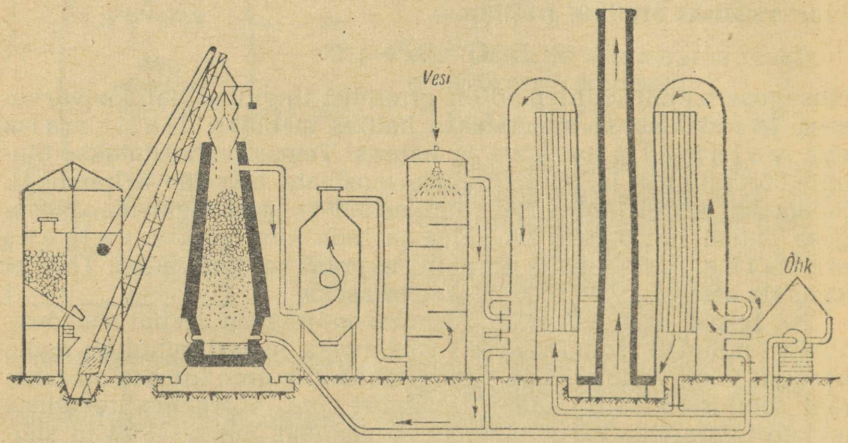
lalt madal, et ta saaks kõrgahjust kergesti välja voolata. Malmist väiksema erikaalu (e.-k. 2,3) tõttu tõuseb räbu koldes alati sulamalmi pinnale ning kaitseb allpool olevat malmi oksüdeerumise eest.

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

Kõrgahju räbu kasutatakse tsemendi ja räbutelliste valmistamiseks.

Kõrgahjugaasi teke.

Kõrgahjuprotsessil tekib suurtes kogustes põlevat gaasi, nn. kõrgahjugaasi, mis sisaldab lämmastikku, süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi. Tänu süsinikoksiidi sisaldusele (umbes 30% CO) saab



Joonis 33. Kõrgahi koos kahe kauperiga.

kõrgahjugaasi kasutada kütusena kauperites. Kauperid on silindrikujulised kiviehitised kõrgusega kuni 40 m (joonis 33). Kõrgahjugaas põletatakse kauperi põlemiskambris, seejuures tekkivad kuumad põlemisgaasid läbivad tellistest laotud võrestiku, viimast kuumendades. Kui võrestik on küllaldaselt kuumenenud, katkestatakse kõrgahjugaasi juurdevool ning kauperisse juhitakse teise torustiku kaudu välisõhku. Õhk, läbides kuumenenud tellisvõrestiku, kuumeneb kuni 700° C-ni ja juhitakse siis furmide kaudu kõrgahju. Iga kõrgahju teenindab tavaliselt 3 kauperit. Ajal, kui ühte köetakse, kuumendatakse teises õhku, kuna kolmandat samal ajal puhastatakse. Kauperites põletatakse umbes 25% kõrgahjugaasist: ülejäänud kõrgahjugaasi kasutatakse koksiahjudes, aurukatelde kütteks jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

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

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$$

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

10. Mitu tonni malmi saab toota 10 tonnist punasest rauamaagist, milles on 20% lisandeid? Malmis on 94% rauda.
11. Kõrgahju tootlikkust hinnatakse malmitoodanguga ööpäevas ja ahju mahu kasutamise koefitsiendiga. Viimane on kõrgahju kasuliku mahu (kuupmeetrites) ja päevase malmitoodangu (tonnides) jagatis. Leida kõrgahju päevane malmitoodang, kui kõrgahju kasulik maht on 1200 m^3 ja ahju mahu kasutamise koefitsient on 0,7.
12. Rauamaagis on 70% Fe_2O_3 ja 20% SiO_2 (ülejäänud on teised lisandid). Mitu protsenti rauda ja mitu protsenti räni sisaldab see maak?

§ 3. Terase tootmine.

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

Tabel 8.

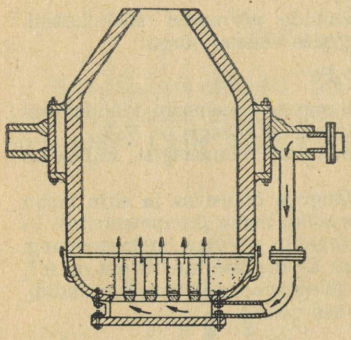
	Lisandite sisaldus (protsentides)				
	C	Si	Mn	S	P
Malm	3,50	1,85	1,50	0,04	0 04
Rööpateras	0,45	0,15	1,00	0,02	0,02
Pehme teras	0,10	0,05	0,50	0,02	0,02

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

1. Bessemer- ja toomasmenetlus.

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

Bessemermenetlus viiakse läbi suures pirnikujulises metallkonverteris (nn. bessemeri pirnis), mis on seest vooderdatud tulekindla voodriga (joonis 34). Vooderdamiseks kasutatakse dinastelliseid, mille peamiseks koostisosaks on ränidioksiid. Konverteri põhjas on avad, mille kaudu juhitakse sulamalmist õhku läbi. Konverter on pööratav horisontaalse telje ümber.



Joonis 34. Bessemerkonverteri skeem.

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

Lisandite oksüdeerimisel malmis eristatakse kolme iseloomulikku perioodi.

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

$$Si + O_2 = SiO_2$$

$$2\,Mn + O_2 = 2\,MnO$$

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

Räni- ja mangaanoksiidi omavahelisel reageerimisel moodustub räbu:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3$$

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

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

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

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

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

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

Malmis olev fosfor oksüdeerub sulatamisprotsessi kestel difosforpentoksiidiks:

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

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

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

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

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 = CaO \cdot MgO + 2\,CO_2\uparrow$$

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

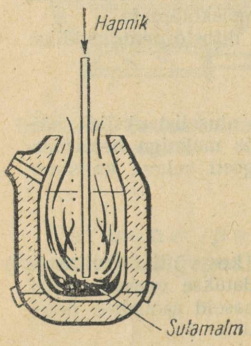
$$4\,CaO + P_2O_5 = \underbrace{Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO}_{\text{toomasräbu}}$$

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

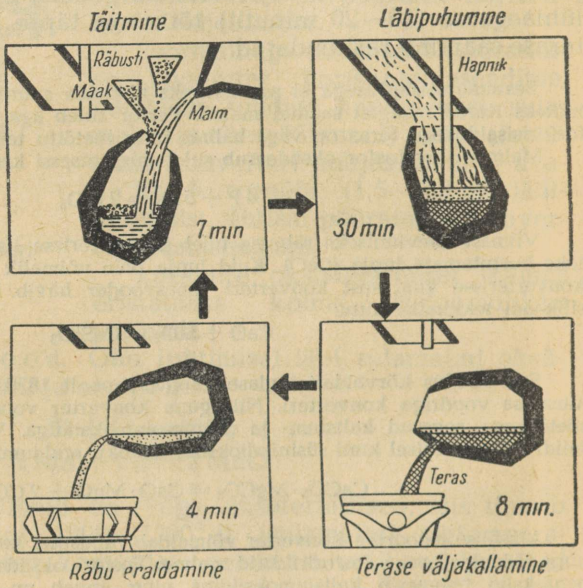
Toomasmenetlus sarnaneb üldjoontes bessemermenetlusega. Bessemer- ja toomasmenetluse paremused, võrreldes teiste terasesulatamise menetlustega, on järgmised: 1) protsess on lühiaegne, 2) konverteritel on kõrge tootlikkus, lihtne ehitus ja väikesed ekspluatatsioonikulud, sest metalli kuumendamiseks ei vajata kütust. Nimetatud menetlustel on aga järgmised väga olulised

puudused: 1) nad ei võimalda töödelda terasemurdu (vanarauda) ning vajavad ainult sulamalmi, 2) metalli põlemiskadu on suur (kuni 15%), 3) sulatamist on raske reguleerida, raske on saada täpse koostisega kõrgeväärtuslikku terast, 4) nõuavad kindla koostisega malme, 5) terasesse jääb õhumulle.

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



Joonis 35. Konverteri skeem.



Joonis 36. Konverterterase tootmine.

satub sulametalli lämmastikku, mis lahustub selles ja muudab terase hapraks, kasutatakse lisandite väljapõletamiseks puhast hapnikku. See omakorda on võimaldanud veelgi suurendada protsessi kiirust ja konverteri mahtu. Hapnikku juhitakse konverterisse ülalt (joonis 35).

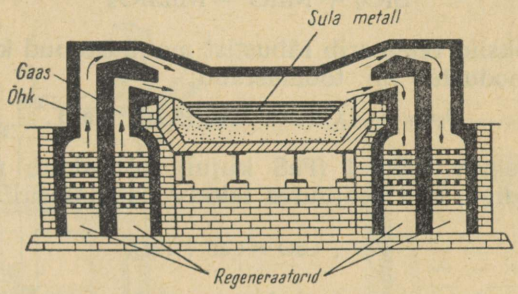
Konverterterast toodetakse paljudes Nõukogude Liidu metallurgiatehastes. 1961. a. saadi Nõukogude Liidus umbes 9 miljonit tonni konverterterast.

Konverterterase tootmist selgitab joonis 36.

2. Martäänmenetlus.

Martäänmenetlus teostub erilises ahjus, mida nimetatakse regeneratiivleekahjuks ehk lihtsalt martäänahjuks (joonis 37). Lähtematerjali koostisele vastavalt kasutatakse kas happelise või aluselise voodriga martäänahje.

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



Joonis 37. Martäänahi.

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

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

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

Martäänmenetluse puhul on võimalik malmi süsiniku ja lisandite oksüdeerimiseks vajaliku hapniku saamiseks kasutada ka

rauamaaki. Maagi koostisse kuuluv hapnik oksüdeerib raua raud(II)oksiidiks:

$$Fe_3O_4 + Fe = 4\,FeO$$

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

$$Si + 2\,FeO = SiO_2 + 2\,Fe$$
$$Mn + FeO = MnO + Fe$$
$$C + FeO = CO + Fe$$
$$2\,P + 5\,FeO = P_2O_5 + 5\,Fe$$

Ränidioksiid ja mangaanoksiid moodustavad räbu ($MnSiO_3$):

$$SiO_2 + MnO = MnSiO_3$$

Difosforpentoksiid reageerib räbustist moodustunud kaltsiumoksiidiga ning moodustab nn. toomasräbu:

$$P_2O_5 + 4\,CaO = Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$$

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

$$FeS + CaO = CaS + FeO$$

Rauamaagist redutseerunud raud suurendab aga malmist sulatamisel saadava terase kogust.

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

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

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

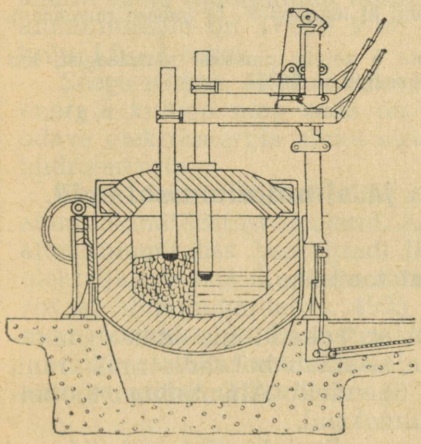
Terase sulatamine martäänahjus kestab 6—8 tundi, mis võimaldab protsessi reguleerida ja saada kindla keemilise koostisega terast. Martäänmenetlus võimaldab ära kasutada vanarauda ning saada kõrge kvaliteediga terast. Menetlus on kõrge tootlikkusega, sest see võimaldab ühe sulatusega saada tuhat ja enam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

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

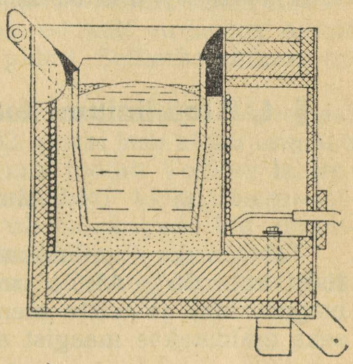
Viimastel aastatel kasutatakse Nõukogude Liidus martäänmenetluse puhul v a a k u u m e e r i m i s t. Selleks juhitakse sulateras enne vormidesse väljavalamist (10—12 minutiks) erilisse kambrisse, kus vaakuumpumpadega tekitatakse hõrendus. Vaakuumi tõttu eralduvad sulametallist seal lahustunud õhk ja teised kahjulikud gaasid.

3. Terase elektrometallurgia.

Paremate terasesortide tootmiseks kasutatakse elektriahje. Viimaseid võib liigitada kaarleekahjudeks ja kõrgesagedus-induktsioonahjudeks. Kaarleekahjudes (joonis 38) saadakse malmi sulatamiseks ja selles olevate lisandite oksüdeerimiseks vajalik soojus



Joonis 38. Kaarleekahi.



Joonis 39. Kõrgsagedus-induktsioonahi.

süsi- või grafiitelektroodide ja metalli vahel tekkiva kaarleegi soojuse ärakasutamisel. Ahjus võib saavutada temperatuuri üle 2000° C. Kõrgsagedus-induktsioonahjudes (joonis 39) saadakse terase sulatamiseks vajalik soojus sulatatavas metallis tekkiva induktsioonvoolu toimel.

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

Elektriahi on kiiresti töökorda viidav ja ta võimaldab saada palju kõrgemat temperatuuri kui mingi teine sulatusahi. Seega on

võimalik selles sulatada eriteraseid, mis sisaldavad selliseid raskesti sulavaid legeerivaid metalle, nagu näiteks volfram, vanaadium ja teised. Elektriahjus sulatamisel on energiakulu suhteliselt väike — 550—800 kWh ühe tonni terase kohta.

Elektriahjus saadakse kõrgekvaliteedilisi, soovitud koostisega teraseid.

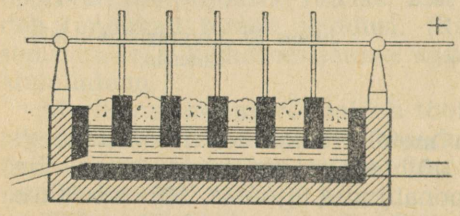
Küsimusi ja ülesandeid.

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

§ 4. Alumiiniumi toötmine ja alumiiniumisulamid.

1. Alumiiniumi tootmine.

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



Joonis 40. Alumiiniumi tootmine.

Et alumiiniumoksiid on raskesti sulav aine, siis kasutatakse tema sulatamiseks krüoliiti ($AlF_3 \cdot 3\,NaF$), mis alandab alumiiniumoksiidi sulamistemperatuuri. Alumiiniumi toodetakse elektrolüüsivannis. Vann asetseb isoleeritud alusel ning on seest vooderdatud tulekindlate kivide ja söeplaatidega. Katoodiks on vanni söeplaatidest põhi, anoodiks aga süsielektroodid, mis ripuvad madalalt vanni kohal (joonis 40).

Alumiiniumi tootmise protsess on järgmine. Vanni töösserakendamiseks puistatakse sellesse esmalt koksi, lastakse süsianood alla ja lülitatakse elektrivool sisse. On vann kuumenenud, paigutatakse sinna krüoliiti, mis elektrikaarleegis sulab. Seejärel tõstetakse anood järk-järgult üles. Nüüd puistatakse vanni alumiinium-

oksiidi, mis lahustub sulanud krüoliidis. Saadud alumiiniumoksiidi lahus krüoliidis ongi elektrolüüdiks.

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

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

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

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

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

Seitseaastakul suureneb alumiiniumi tootmine võrreldes 1958. aastaga umbes 3 korda.

2. Alumiiniumisulamid.

Alumiiniumi kasutatakse mitmesuguste kergete ja vastupidavate sulamite valmistamiseks.

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

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

Alumiiniumi ja räni sulamit silumiini kasutatakse mitmesuguste masinaosade valmistamiseks.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

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

§ 5. Metallurgiatööstuse tähtsus rahvamajanduses.

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

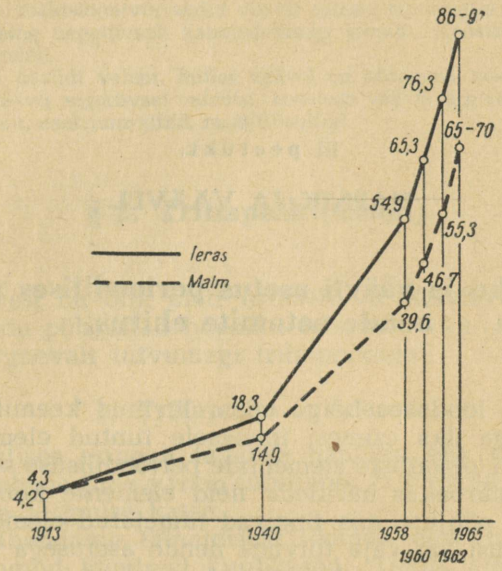
Eriline tähtsus on mustmetallurgial, millel baseerub kogu rahvamajandus ja riigikaitse ning mis toodab malmi, terast ja eteraseid. Malmitoodang oli tsaari-Venemaal 1913. a. kõigest 4,2 miljonit tonni malmi ja niisama palju terast. Revolutsioonieelne Venemaa oli malmi ja terase tootmise alal maailmas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

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

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

Seitseaastakul suureneb malmitootmine umbes 30 miljoni tonni võrra, s. o. niisama palju kui toodavad tänapäeval malmi Inglismaa, Prantsusmaa ja Itaalia kokku. Niisugune malmitoodangu

kasv saavutatakse 31 uue kõrgahju käikulaskmise ja vanade rekonstrueerimise arvel. Malmi ja terase toodangu kasvu iseloomustab joonis 41.



Joonis 41. Malmi ja terase tootmise kasv (toodang miljonites tonnides).

Käesoleval seitseaastakul areneb kiiresti ka värviliste metallide tootmine. Vase tootmine suureneb ligikaudu 2 korda, alumiiniumi tootmine 3 korda. Kiires tempos areneb magneesiumi, titaani, volframi, molübdeeni, plii, tsingi ja teiste värviliste metallide tootmine. Krasnojarski kraisse luuakse odava hüdroelektrienergia ja alumiiniumimaagi — nefeliini ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) baasil võimas alumiiniumitööstus. Nefeliin on oma keemiliselt koostiselt kompleksne tooraine, mille töötlemisel kõrvuti alumiiniumiga saadakse odavat tsementi ja soodaprodukte.

III peatükk.

HAPNIK JA VÄÄVEL.

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

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

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

Küsimused	Hapnik	Väävel

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

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada hapniku ja väävli aatomite elektronskeemid.
2. Võrrelda hapniku ja väävli elektronskeeme ja põhjendada, kummal elemendil on tugevamad mittemetallilised omadused.

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

4. Kirjutada reaktsioonivõrrand hapniku aatomi muutumise kohta negatiivselt kahevalentseks iooniks. Koostada selle iooni elektronskeem.

5. Kirjutada reaktsioonivõrrandid väävli aatomi muutumise kohta positiivselt kuuevalentseks ning negatiivselt kahevalentseks iooniks. Koostada vastavate ioonide elektronskeemid.

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

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

§ 2. Trihapnik (osoon).

Pärast äikest on õhk alati eriliselt värskendav. On kindlaks tehtud, et seda põhjustab hapniku teisend — t r i h a p n i k ehk o s o o n. Järgnevalt tutvumegi trihapnikuga.

1. Trihapniku omadused.

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

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

Trihapniku teket võib väljendada järgmise reaktsioonivõrrandina:

$$3\,O_2 = 2\,O_3$$

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

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

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

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

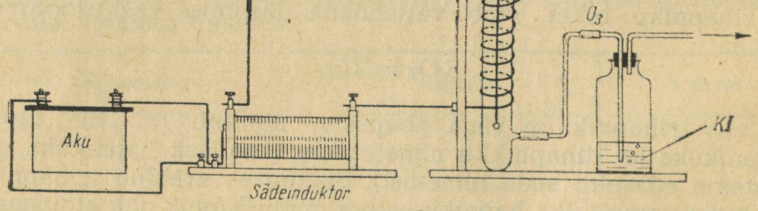
Tabel 9.

Di- ja trihapniku omaduste võrdlus.

Dihapnik (O_2)	Trihapnik ehk osoon (O_3)
Värvuseta. Lõhnata. 1 l kaal — 1,43 g. Temperatuuril —183° C muutub sinakaks vedelikuks. 100 ruumalas vees lahustub 0° C juures 4,9 ruumala. Hea oksüdeerija.	Sinaka värvusega. Iseloomuliku lõhnaga. 1 l kaal — 2,14 g. Temperatuuril —112° C muutub siniseks vedelikuks. 100 ruumalas vees lahustub 0° C juures 49 ruumala. Oksüdeerivad omadused on tugevamad kui hapnikul.

2. Trihapniku saamine osonaatoris.

Laboratoorselt saadakse trihapnikku tavaliselt hapnikust või õhust elektri vaiksel lahendusel osonaatoris. Osonaator (joonis 42) kujutab endast laia klaastoru, millesse on sulatatud teine, kitsam toru. Viimasesse on asetatud terastraat, mille alumine ots on jäetud vabaks. Jämedama toru ümber on mähitud traadist



Joonis 42. Osonaator ja selle ühendamine sädeinduktoriga.

spiraal, mille ülemine ots on vaba. Traatide teised otsad on ühendatud osonaatori klemmidega. Ülemisest torust juhitakse osonaatorisse hapnik. Alumisest torust, mis on ühendatud gaasijuhtetoru abil purgiga, juhitakse välja trihapnik.

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

Elektrilahenduse toimel tekib hapnikust trihapnik:

$$3\,O_2 = 2\,O_3$$

Tärklise lahuse valamisel purgis olevasse vedelikku värvub see siniseks.

Katsest võime järeldada, et trihapnik reageerib kaaliumjodiidiga ning reaktsioonil tekib vaba jood.

Reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:

a) trihapniku lagunemine:

$$O_3 = O_2 + O$$

b) monohapniku toime kaaliumjodiidisse:

$$2\,KI + H_2O + O = 2\,KOH + I_2$$

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

3. Trihapniku kasutamine.

Trihapniku kasutamine põhineb tema oksüdeerival toimel. Teda tuntakse desinfitseeriva ainena, temaga puhastatakse joogivett ning õhku kahjulikest pisikutest ja ebameeldivast lõhnast. Trihapnikuga rikastatud õhku kasutatakse veel kaevanduste ventileerimiseks ning paberimassi, rasvade, õlide, vaha, suhkru, elevandiluu pleegitamiseks jm.

4. Hapniku allotroopia.

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

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

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

Di- ja trihapnik on seega element hapniku allotroopsed teisendid.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelda dihapniku ja trihapniku füüsikalisi omadusi.
2. Võrrelda dihapniku ja trihapniku keemilisi omadusi.
3. Kuidas saadakse dihapnikku, kuidas trihapnikku?

4. Mis on a) oksüdeerumine, b) oksiidid?
5. Koostada vesiniku, süsiniku, väävli, fosfori ja alumiiniumi põlemisreaktsioonide võrrandid.
6. Leidke koefitsiendid järgmistes reaktsioonivõrrandites:

$$Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$$
$$Zn + O_2 \rightarrow ZnO$$
$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$$

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

§ 3. Vesinikperoksiid (H_2O_2).

1. Vesinikperoksiidi omadused.

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

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

$$H_2O_2 = H_2O + O$$
$$O + O = O_2$$

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

Katse 2. Valame katseklaasi veidi vett ja värvistame selle lilla tindiga. Lisame nüüd vesinikperoksiidi lahust ja soojendame 1—2 minuti vältel. Tindi lilla värvus kaob. Protsessi kiirendamiseks võib katalüsaatorina lisada mangaandioksiidi.

Puhas vesinikperoksiid on värvuseta vedelik (erikaal 1,46). Ta seguneb veega igas vahekorras. Vesinikperoksiidi kange vesi-

lahuse sattumine nahale kutsub esile sügelemise, kusjuures nahale tekivad valged plekid. Laastud, paber ja riie süttivad vesinikperoksiidis kergesti.

Vesinikperoksiidi saadakse lahjendatud väävelhappe reageerimisel baariumperoksiidiga:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

Tööstuslikult saadakse vesinikperoksiidi elektrokeemiliselt. Pisihulkades leidub vesinikperoksiidi vihmavees.

2. Vesinikperoksiidi kasutamine.

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

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

Kokkuvõte.

Vesinikperoksiidil on sama kvalitatiivne koostis kui veel. Erineva kvantitatiivse koostise tõttu on vesinikperoksiidil ka erinevad omadused. Vesinikperoksiid on hea oksüdeerija. Sellel põhineb ka tema kasutamine.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millega on seletatav vesinikperoksiidi oksüdeeriv toime?
2. Mitu protsenti vesinikku on: a) vees, b) vesinikperoksiidis?
3. Kinnises anumas pandi plahvatama 1,1 g vesinikku ja 7,8 g hapnikku. Kui suure ruumala võtab enda alla reaktsioonil tekkiv veeaur (kui oletada, et ühe mooli tekkiva veeauru ruumala on 22,4 l)?
4. Vesinikperoksiidi lahusele lisati tärklise lahust ning naatriumjodiidi lahust. Selle tulemusena värvus lahus siniseks. Millega seda seletada?
5. Mitu grammi 3%-list vesinikperoksiidi lahust kulub 3,36 liitri hapniku saamiseks?
6. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$KClO_3 \rightarrow O_2 \rightarrow P_2O_5$$
$$BaO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow O_2 \rightarrow O_3$$

7. Mitu grammi 10%-list väävelhapet kulub reaktsioonil baariumperoksiidiga 13,6 g vesinikperoksiidi saamiseks?
8. Mitu grammi vesinikperoksiidi tekib 490 g väävelhappe reageerimisel 845 g baariumperoksiidiga, kui saagis on 96%?
9. Teha katsed, mis näitavad vesinikperoksiidi oksüdeerivat ja pleegitavat toimet.

§ 4. Väävel — *Sulfur.*

Keemiline märk S.
Aatomkaal 32; järjenumber 16.

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

Kooli keemialaboratooriumides esineb väävel tükkidena kangväävli nimetuse all või pulbrilisel kujul, nn. väävliõiena.

1. Väävli füüsikalised omadused.

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

Katse 1. Paneme mõned väävlitükid uhmrisse ja muljume neid uhmrinuiaga. Väävlitükid purunevad kergesti.

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

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

Mida võime järeldada väävli elektrijuhtivuse kohta?

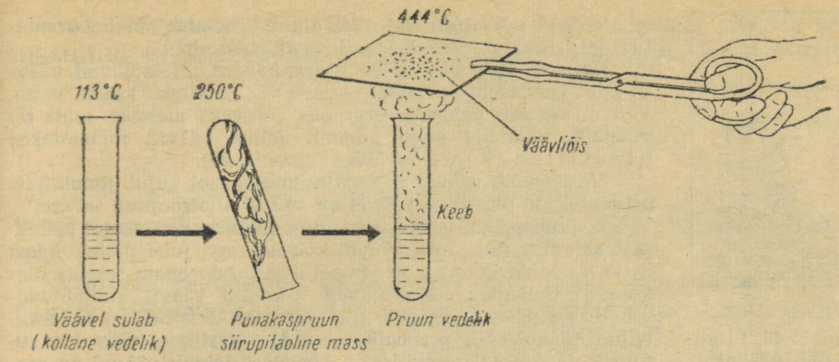
Katse 3. Puistame vette väävlitükikesi ja pulbrilist väävlit. Väävlitükid vajuvad põhja. Miks? Pulbriline väävel jääb aga pinnale, sest väävel märgub vees raskesti ja pulbrilise väävli pind on suurem.

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

Väävel lahustub hästi ka süsinikdisulfiidis (CS_2).

Katse 4. Võtame katseklaasi $^1/_3$ tema mahust väävlit ja soojendame põleti leegis (joonis 43). Umbes 113° C juures muutub väävel kollaseks vedelikuks. Viime katseklaasi uuesti põleti leeki ja kuumutame tugevamini. Umbes 250° C juures muutub väävel punakaspruuniks paksuks massiks. Pöörame katseklaasi väävliga kummuli. Väävel ei voola välja. Jätkame kuumutamist. Väävel muutub jälle vedelamaks ja hakkab keema (444,5° C). Eralduvad väävliaurud. Asetame neisse hetkeks külma klaasi, sellele sadestub kollane väävlipulber — v ä ä v l i õ i s.

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



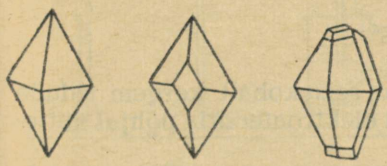
Joonis 43. Väävli omaduste muutumine soojendamisel.

Kokkuvõte.

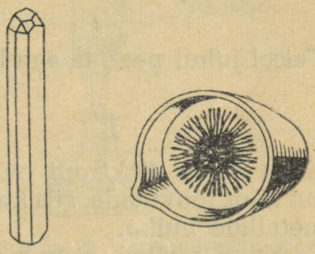
Puhas väävel on kollane kristalne aine. Väävli erikaal on 2, sulamispunkt 113° C ja keemispunkt 444° C. Väävel juhib halvasti elektrit ja soojust. Vees väävel ei lahustu. Ta lahustub aga orgaanilistes lahustites (benseen, süsinikdisulfiid jt.).

2. Väävli allotroopia.

Väävlil, nii nagu hapnikulgi, esineb mitu allotroopset teisendit.



Joonis 44. Rombilise väävli kristallid.



Joonis 45. Prismalise väävli kristallid.

Katse 1. Valame klaasplaadile mõne tilga eelnevalt valmistatud väävli lahust benseenis ja aurustame. Väävel eraldub kollaste läbipaistvate kristallidena. Jälgime luubi abil saadud väävlikristalle. Kristallide kuju järgi nimetatakse sellist väävlit rombiliseks väävliks (joonis 44).

Väävel võib aga moodustada ka teistsuguse kujuga kristalle.

Katse 2. Võtame umbes pool katseklaasitäit väävlit ja soojendame seda, kuni väävel muutub kollaseks vedelikuks. Poole sellest vedelikust valame tiiglisse ja laseme jahtuda. Kui väävli pinnale on tekkinud tahke kooruke, torkame selle klaaspulga abil läbi ja valame tekkinud ava kaudu vedela väävli tagasi katseklaasi. Jälgime nüüd tiigli sisemust. Sinna on tekkinud läbipaistvad nõelataolised kristallid (joonis 45). Sellist väävlit nimetatakse vastavalt kristallide kujule prismaliseks väävliks.

Joonis 46. Plastiline väävel.

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

Katse 3. Kuumutame eelmisest katsest järelejäänud väävlit kuni keemiseni ja valame keeva väävli järsku külma vette. Väävel muutub pehmeks pruuniks venivaks massiks, mida on võimalik venitada nagu kummi. Sellist väävlit nimetatakse plastiliseks väävliks (joonis 46).

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

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

3. Väävli keemilised omadused.

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

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

Teisel juhul peab ta aga loovutama kuus väliskihi elektroni:

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

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

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

Väävli reageerimine vesiniku ja metallidega.

Katse 1. Asetame suuremasse katseklaasi või kolbi väävlit. Kolvi suleme korgiga, mida läbib kaks toru — üks vesiniku sissejuhtimiseks, teine reaktsiooniprodukti kindlakstegemiseks. Viimase paigutame otsapidi vette. Kolvi kinnitame nii, nagu on näidatud joonisel 47. Soojendame väävlit keemiseni ja juhime väävliaurudesse vesinikuvoolu.

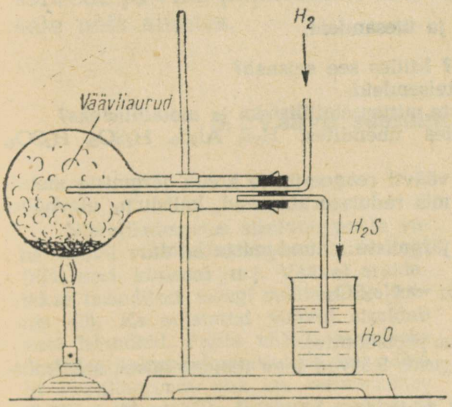
Tekib iseloomuliku lõhnaga gaas — väävelvesinik ehk divesiniksulfiid — H_2S (väävelvesiniku lõhn esineb näiteks mädamunal).

$$H_2 + S = H_2S$$
$$2\,H - 2e = 2\,H^+$$
$$S + 2e = S^{2-}$$
$$2\,H^+ + S^{2-} = H_2S$$

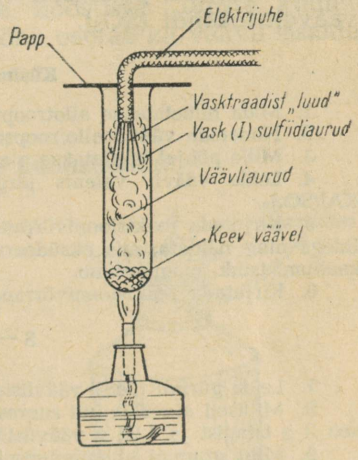
Väävelvesiniku lõhnaga tutvume tekkivast väävelvesiniku lahusest.

Väävel reageerib vesinikuga tunduvalt passiivsemalt kui hapnik. Viimane reageerib vesinikuga plahvatusega. Andke sellele erinevusele seletus perioodilise süsteemi põhjal.

Väävel kui tüüpiline mittemetall reageerib energiliselt leelismetallidega, kusjuures reaktsioon toimub nõrgal soojendamisel või hõõrumisel plahvatusega. Energiliselt reageerib väävel ka pulbrilise raua, tsingi, alumiiniumi ja teiste metallidega. Väävliaurudes põleb ka vask.



Joonis 47. Väävli reageerimine vesinikuga.



Joonis 48. Vase põlemine väävliaurudes.

Katse 2. Kuumutame katseklaasis väävlit (joonis 48) ning asetame väävliaurudesse vasktraadist «luuakese» (isolatsioonist vabastatud elektrijuhe) või vaselaastu. Edasisel kuumutamisel hakkab vask hõõguma ja süttib. Tekib vask(I)sulfiid (Cu_2S):

$$2\,Cu + S = Cu_2S$$
$$2\,Cu - 2e = 2\,Cu^+$$
$$S + 2e = S^{2-}$$
$$2\,Cu^+ + S^{2-} = Cu_2S$$

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

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

$$C + S_2 = CS_2$$

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

Mittemetallidega ei reageeri väävel nii energiliselt kui metallidega.

Väävli reageerimine hapnikuga.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse allotroopiaks? Milles see seisneb?
2. Nimetada väävli allotroopseid teisendeid.
3. Mille põhjal liigitatakse elemente mittemetallilisteks ja metallilisteks?
4. Leida väävli valents järgmistes ühendites: H_2S, Al_2S_3, H_2SO_3, H_2SO_4, $KAl(SO_4)_2$.
5. Kirjutada reaktsioonivõrrandid väävli reageerimise kohta järgmiste metallidega ning näidata, mis oksüdeerub, mis redutseerub: raud, kaltsium, elavhõbe, kaalium, tsink, magneesium.
6. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3$$

7. Leida püriidi (FeS_2) väävlisisaldus protsentides.
8. Millised ained ja kui suures koguses tekivad segu reageerimisel, mis koosneb 3 g tsingist ja 1,28 g väävlist?
9. Mitu grammi alumiiniumsulfiidi tekib 10 g alumiiniumist ja 19 g väävlist koosneva segu reageerimisel, kui saagise protsent on 86?
10. Mitu liitrit vesinikku peab reageerima väävliga, et saada 5 mooli väävelvesinikku?
11. Mitu grammi raudsulfiidi tekib, kui reaktsiooniks võetakse 2,5 g väävliõit ja 3 g rauapulbrit?

4. Väävli leidumine looduses.

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

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

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

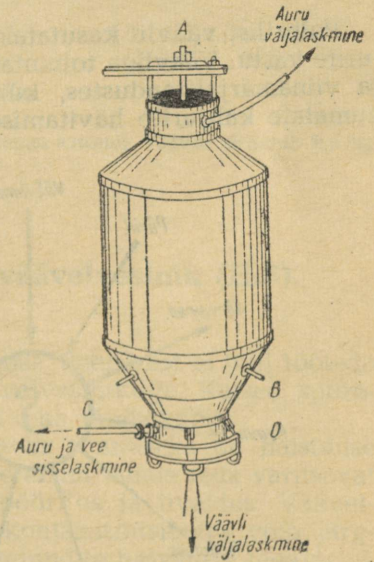
Teise loodusliku väävliühendite klassi moodustavad väävelhappe soolad — sulfaadid. Siia kuuluvad mineraalid kips — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, raskepagu — $BaSO_4$, mirabiliit — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, mõrusool — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ jt.

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

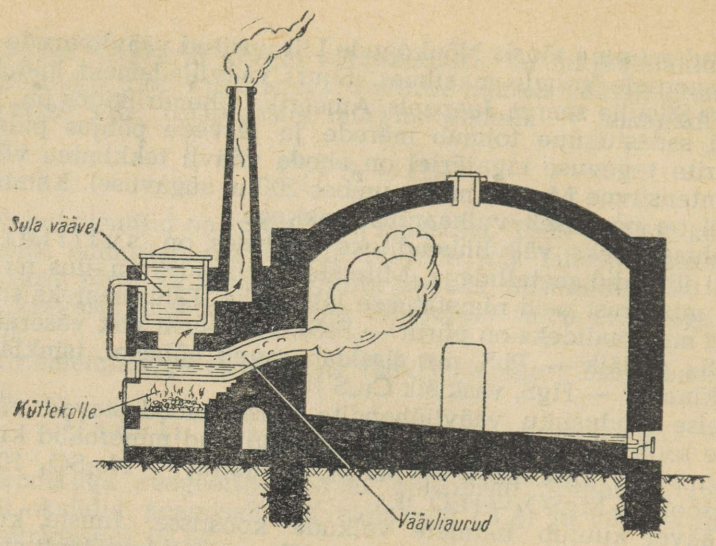
5. Väävli saamine ja puhastamine.

Väävlilademetes sisaldub peale vaba väävli veel mitmesuguseid lisandeid (liiv, savi, kivisool jm.). Väävel eraldatakse lisanditest maagi sulatamisel (joonis 49). Ka sulatatud väävel sisaldab veel lisandeid. Puhta väävli saamiseks destilleeritakse sulatamisel saadud väävlit destilleerimis- ehk nn. rafineerimisahjudes (joonis 50). Sõltuvalt kambri D temperatuurist saadakse kas väävliõis või sulaväävel, mis valatakse vormidesse, kus hangub nn. kangväävliks.

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



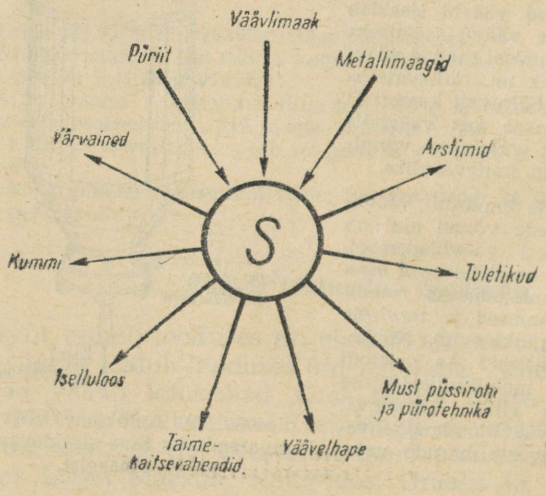
Joonis 49. Autoklaav väävli väljasulatamiseks liiva sisaldavast väävlimaagist.



Joonis 50. Väävli rafineerimisahi.

6. Väävli kasutamine.

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



Joonis 51. Väävli saamine ja kasutamine.

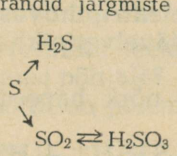
Väga tähtis koht on väävlil kummitööstuses, kus teda kasutatakse vulkaniseerimiseks.

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

Väävlit võib täie õigusega nimetada keemiatööstuse üheks aluseks. Teda vajatakse väävelhappe, tselluloosi, tuletikkude, püssirohu, värvainete, ravimite, süsinikdisulfiidi ja paljude teiste ainete valmistamisel. Väävli kasutamist näitab joonis 51.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata kaardil tähtsamad väävli leiukohad NSV Liidus.
2. Nimetada väävlit lahustavaid aineid.
3. Leida vasepüriidi väävlisisaldus protsentides.
4. Püriidimaagi proovis sisaldub 36% väävlit. Mitu protsenti FeS_2 sisaldub selles maagiproovis?
5. Kui palju väävlit tuleb võtta, et selle reageerimisel magneesiumiga saada 3 g magneesiumsulfiidi?
6. Väävli tekkimist merevees põhjustavad bakterid, sellest võtab osa ka hapnik, oksüdeerides väävelvesiniku vabaks väävliks ($2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$). Arvutada, kui palju sadestub merepõhja vaba väävlit, kui reaktsioonist võtab osa 17 tonni väävelvesinikku?
7. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:



8. Kummis sisaldub 5% väävlit. Mitu gramm-aatomit väävlit sisaldub 0,5 kg sellises kummis?

§ 5. Divesiniksulfiid ehk väävelvesinik (H_2S).

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

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

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

1. Väävelvesiniku füüsikalised omadused.

Katse 1. Laseme kolvist, mis on eelnevalt täidetud väävelvesinikuga ja varustatud gaasijuhtetoru ning sulguriga (joonis 52), gaasi vatitükikestele ja tutvume väävelvesiniku lõhnaga.

Mida võib öelda väävelvesiniku värvuse ja lõhna kohta?

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

Millega seletada vee tungimist kolbi? Väävelvesiniku vesilahust nimetatakse väävelvesinikuveeks.

2. Väävelvesiniku keemilised omadused.

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

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

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

Millest selgub, et väävelvesinikhape on soolhappest nõrgem hape?

Väävelvesinikhape on nõrk hape ja dissotsieerub peamiselt järgmiselt:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

Vähesel määral tekib aga ka ioone:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

Väävelvesinikhappe dissotsiatsiooniaste on 0,1 *n* lahuses 0,07%.

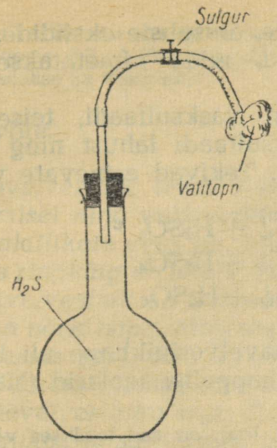
Katse 3. Valame ühte katseklaasi väävelvesinikuvett ja teise niisama palju 3—4%-list soolhappe lahust. Puistame seejärel mõlemasse katseklaasi veidi magneesiumipulbrit.

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

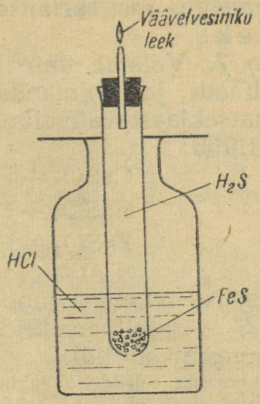
$$H_2S + Mg = MgS + H_2$$

Tutvume nüüd väävelvesiniku põlemisega.

Katse 4. Kasutame seadet, nagu on näidatud joonisel 53. Laseme reaktsioonil veidi kulgeda, et tekkiv väävelvesinik asendaks katseklaasis oleva õhu ja süütame siis väävelvesiniku peenekstõmmatud toru otsas. Väävelvesinik põleb sinaka leegiga.



Joonis 52. Väävelvesiniku lõhnaga tutvumine.



Joonis 53. Väävelvesiniku põlemine.

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

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2SO_2\uparrow$$

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

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

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

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

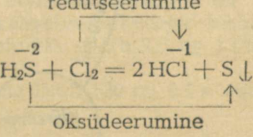
Katse 5. Valame katseklaasi paar milliliitrit väävelvesinikuvett ning lisame sellele veidi vesinikperoksiidi lahust. Vedelik katseklaasis muutub sadestuva väävli tõttu häguseks:

$$H_2S + H_2O_2 = 2\,H_2O + S$$

Väävli väljatõrjumine hapniku poolt näitab, et hapnik, mis perioodilise süsteemi VI rühmas paikneb väävlist ülalpool, on temast aktiivsem.

Järgnevalt vaatleme, kuidas väävelvesinik reageerib halogeenidega.

Katse 6. Valame katseklaasi värskelt valmistatud väävelvesinikuvett ja lisame sellele kloorvett, broomvett või joodi vesilahust. Tekib valge hägu, mis on vaba väävli tunnuseks.



Väävelvesinik on hea redutseerija. Katse näitab ka väävli asetust perioodilises süsteemis temast keemiliselt aktiivsemate, VII rühmas paiknevate halogeenide kõrval.

Väävelvesinikhape annab metallide, aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega reageerimisel soolasid, mida nimetatakse sulfiididekS.

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

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$
$$CdSO_4 + H_2S = CdS\downarrow + H_2SO_4$$
$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS\downarrow + H_2SO_4$$

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

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

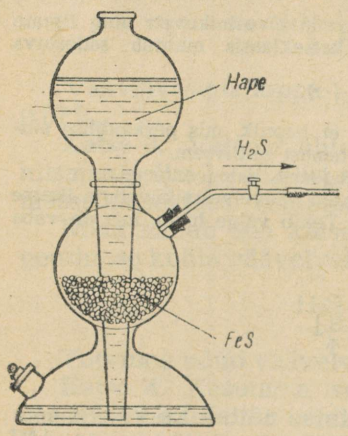
Looduslikud sulfiidid leiavad kasutamist metallide ja väävli toorainena. Naatrium- ja kaaliumsulfiidi kasutatakse nahatööstuses (karvade eemaldamisel jm.).

3. Väävelvesiniku saamine.

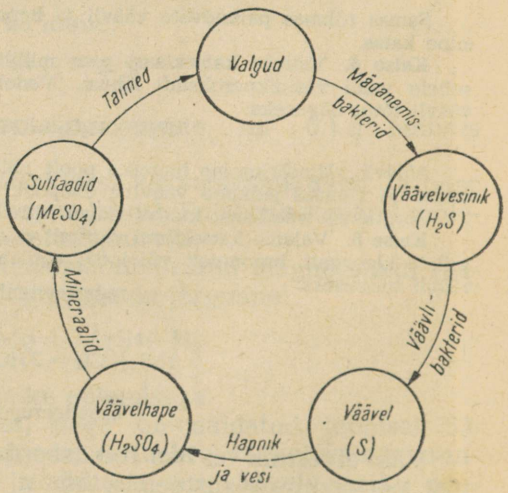
Meenutame väävli reageerimist vesinikuga ja väävelvesiniku tekkimist. Milline on selle reaktsiooni võrrand?

Laboratoorseteks tarveteks saadakse väävelvesinikku tavaliselt lahjendatud soolhappe või väävelhappe toimel sulfiididesse, näiteks raudsulfiidisse:

$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$



Joonis 54. Kippi aparaat.



Joonis 55. Väävli ringkäik looduses.

Kuna reaktsioon toimub soojendamiseta, on teda hõlpus läbi viia Kippi aparaadis (joonis 54). Väävelvesiniku saamiseks võib kasutada mistahes aparaati, milles saadakse ka vesinikku.

Kokkuvõte.

Väävelvesinik tekib looduses taimsete ja loomsete valkude lagunemisel ning vulkaanilistes protsessides. Teda esineb mitmete mineraalallikate vees jm. Väävelvesinik etendab tähtsat osa väävli pidevas ringkäigus (joonis 55).

Väävelvesinik on iseloomuliku lõhnaga mürgine gaas. Ta vesilahus on nõrk hape. Mineraalveed, mis sisaldavad väävelvesinikku (Kaukaasias jm.), leiavad kasutamist mitmesuguste nahahaiguste ravil. Suurem tähtsus on väävelvesinikhappe sooladel — sulfiididel. Väävelvesiniku segu õhuga on plahvatav. Väävel esineb väävelvesinikus ja sulfiidides negatiivselt kahevalentse ioonina.

Küsimusi ja ülesandeid.

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

$$Zn \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow PbS$$

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

§ 6. Vääveldioksiid (SO_2).

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

1. Vääveldioksiidi füüsikalised omadused.

Vääveldioksiidi füüsikaliste omadustega tutvumiseks teeme järgmised katsed:

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

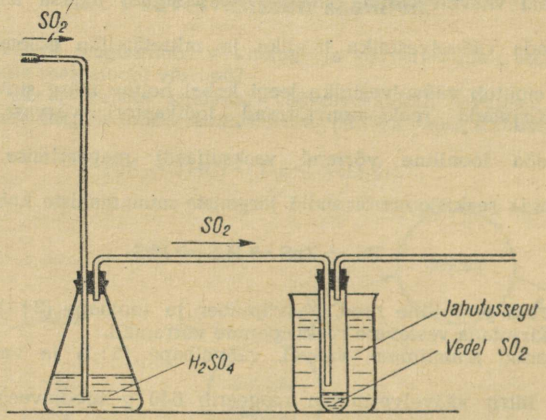
Mida võib öelda vääveldioksiidi värvuse ja lõhna kohta?

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

Võrdleme vääveldioksiidi lahustuvust kloorvesiniku ja ammoniaagi lahustuvusega.

Jahutamisel vääveldioksiid veeldub.

Katse 3. Kuivatame vääveldioksiidi, juhtides teda läbi kontsentreeritud väävelhappe (joonis 56). Seejärel juhime gaasi kit-



Joonis 56. Vääveldioksiidi veeldamine.

sasse õhukeste seintega katseklaasi või alumisest otsast kinnisulatatud kaltsiumkloriidi torusse. Viimase asetame jäävee ja naatriumkloriidi segusse.

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

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

Kokkuvõte.

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

2. Vääveldioksiidi keemilised omadused.

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

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

Katse 3. Valame katseklaasi, milles on joodi lahus ($^1/_4$ mahust) paar tilka vääveldioksiidi vesilahust ja loksutame. Joodi lahus valastub toimuva reaktsiooni tagajärjel.

$$\overset{+4}{S}O_2 + I_2 + 2H_2O = \overset{+6}{H_2S}O_4 + 2\overset{-1}{H}I$$

Reaktsioonil redutseerib vääveldioksiid joodi joodvesinikuks, mis on värvuseta.

Katse 4. Valame katseklaasi vääveloksiidi vesilahust ning lisame sellele vääveldioksiidi vesilahust ja loksutame.

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

$$\overset{+4}{S}O_2 + 2\overset{-2}{H_2}S = 2H_2O + 3S$$
$$\uparrow \quad 4e \quad |$$

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

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

Vääveldioksiid reageerib ka hapnikuga. Sellega tuvume aga hiljem.

3. Vääveldioksiidi kasutamine.

Vääveldioksiidi kasutatakse peamiselt väävelhappe tootmisel ning vahetult paberi- ja tekstiilitööstuses. Vääveldioksiidi kasutatakse ka desinfitseeriva vahendina, sest ta mõjub surmavalt haigusi tekitavatele pisikutele ja hallitusseentele. Põleva väävliga «väävelda takse» keldri- ja aidaruume, veinivaate, käärimisastjaid jne.

Kuna vääveldioksiid valastab paljusid värvaineid, kasutatakse teda villa, paberi, siidi ja õlgede pleegitamiseks. Ta ühineb värvainetega värvusetuiks ühendeiks, kusjuures värvus võib aja jooksul taastuda. Seetõttu muutuvad näiteks vääveldioksiidiga pleegi-

Joonis 57. Lille värvuse valastamine vääveldioksiidiga.

tatud õlgkübarad pikkamööda jälle kollaseks. Selle vältimiseks tuleb pleegitatud esemeid pärast pleegitamist hästi pesta, et eemaldada pleegitamisel tekkinud ühendid. Pleegitatavat eset vääveldioksiid ei kahjusta.

4. Vääveldioksiidi saamine.

Nagu juba teame, tekib vääveldioksiid väävli põlemisel:

$$S + O_2 = SO_2$$

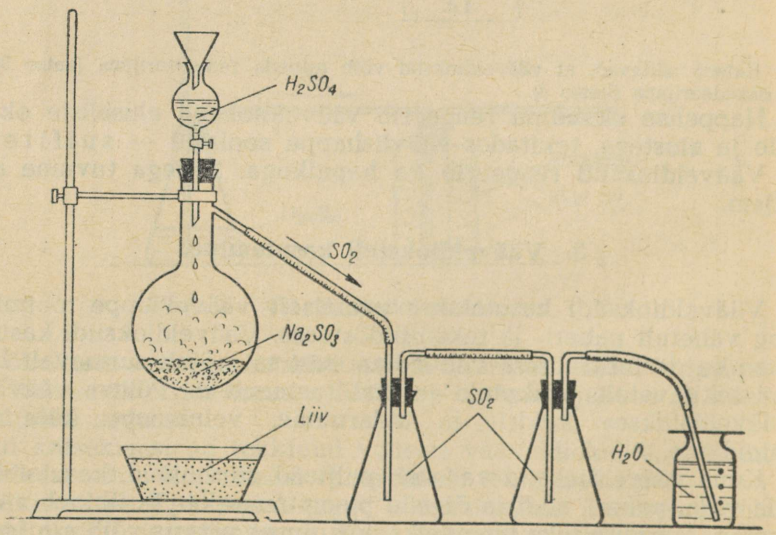
Koos vääveldioksiidiga tekib vähesel määral ka vääveltrioksiidi (SO_3), mida näitab kerge valge suitsu teke (SO_3 moodustab õhuniiskusega väävelhappe udu).

Laboratoorselt saadakse vääveldioksiidi tavaliselt kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel naatriumsulfitiga või vaselaastudega (joonis 58). Reaktsioonivõrrand on järgmine:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3$$

Tekkinud väävlishape laguneb veeks ja vääveldioksiidiks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow$$



Joonis 58. Vääveldioksiidi saamine ja kogumine.

Kokkuvõte.

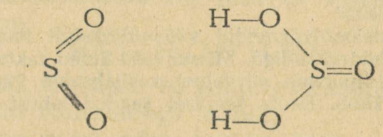
Vääveldioksiid ei põle ega toeta põlemist. Ta on hea redutseerija. Veega tekitab ta happe (H_2SO_3). Happelise oksiidina reageerib vääveldioksiid ka aluseliste oksiidide ja alustega. Vääveldioksiid on mürgine. Ta mõjub hävitavalt taimestikule (eriti tehaste ümbruses).

§ 7. Väävlishape ja tema soolad.

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

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3$$

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



vääveldioksiid väävlishape

Väävlishape dissotsieerub järgmiselt:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_3^{2-}$$

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

Sool- ja väävelhappest nõrgema happena reageerib väävlishape neist aeglasemalt.

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

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

Katse 2. Valame katseklaasi $^1/_5$ tema mahust vett ja lisame mõne tilga naatriumhüdroksiidi lahust. Seejärel värvistame lahuse fenoolftaleiini lahusega ja neutraliseerime teda väävlishappega. Milline on reaktsioonivõrrand?

Väävlishappel on omadus oksüdeeruda:

$$2\,H_2SO_3 + O_2 = 2\,H_2SO_4$$

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

Seetõttu kasutatakse väävlishapet mitmete ainete redutseerimiseks.

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

Kahealuselise happena tekitab väävlishape liht- ja ka happelisi soolasid. Väävlishappe lihtsoolasid nimetatakse sulfititeks (Na_2SO_3 — naatriumsulfit), happelisi — vesiniksulfititeks ($NaHSO_3$ — naatriumvesiniksulfit).

Ka sulfitid on head redutseerijad. Tähtsaimaks sulfitiks on kaltsiumvesiniksulfit [$Ca(HSO_3)_2$], mida kasutatakse tselluloositööstuses puidu töötlemisel nn. sulfit-tselluloosiks. Naatriumsulfitit kasutatakse tekstiilitööstuses ning ilmutite valmistamisel fotograafias. Naatriumvesiniksulfitit kasutatakse kangaste värvimisel jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millega seletada valge suitsu teket väävli põlemisel?
2. Miks ei või väävlishappe lahust jätta lahtiselt seisma?
3. Mis põhimõttel kasutatakse vedelat vääveldioksiidi, ammoniaaki ja süsinikdioksiidi külmutustehnikas?
4. Kirjutada reaktsioonivõrrandid vääveldioksiidi reageerimise kohta naatriumoksiidi ja kaaliumhüdroksiidiga. Missugused ained tekivad reaktsioonil?
5. Valada fuksiini (punane värvaine) vesilahusele väävlishapet ja seletada, miks fuksiini värvus kaob. Keeta seejärel saadud lahust. Miks fuksiini värvus taastub?
6. Miks eelistatakse pleegitamisel kloorile sageli vääveldioksiidi?
7. Millise happe tekitab vääveldioksiid veega reageerimisel?
8. Miks ei ole võimalik valmistada kontsentreeritud väävlishapet?
9. Kirjutada võrrandid järgmiste reaktsioonide kohta: a) magneesium ja väävlishape, b) magneesiumoksiid ja väävlishape, c) magneesiumhüdroksiid ja väävlishape.
10. Kirjutada iooniline võrrand kaaliumhüdroksiidi ja väävlishappe vahelise reaktsiooni kohta.
11. Kirjutada kaltsiumvesiniksulfiti dissotsiatsioonivõrrand.
12. Leida 1 liitri vääveldioksiidi kaal ja tihedus vesiniku ning õhu suhtes.
13. Mitu liitrit vääveldioksiidi saadi, kui 7,1 g naatriumsulfitit pandi reageerima 16 ml 76%-lise väävelhappega (erikaalude tabel lk. 201).
14. Kaltsiumvesiniksulfiti valmistamiseks on tselluloosivabrikute juures tornid. Tornid täidetakse lubjakividega. Alt juhitakse torni vääveldioksiidi, millele vastu piserdatakse sooja vett. Kui palju kaltsiumvesiniksulfitit saadi, kui kaltsiumkarbonaadiga reageeris 4,1 tonni tornis tekkinud väävlishapet? Mitu kuupmeetrit väävlisgaasi kulus selleks?

§ 8. Pöörduvad reaktsioonid.

Enne kui käsitleda pöörduvaid reaktsioone, meenutame varemõpitust pöördumatuid reaktsioone.

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

Kirjutame selle reaktsiooni võrrandi ioonilisel kujul:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ + S^{2-} = CuS + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

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

$$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$$

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

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

Tutvume nüüd pöörduvate reaktsioonidega.

Pöörduvaks reaktsiooniks on näiteks vääveldioksiidi ja vee vaheline reaktsioon:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

(Pöörduvate reaktsioonide võrrandites kasutatakse võrdusmärgi asemel vastupidiste suundadega nooli.)

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

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

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

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millistel juhtudel on reaktsioonid pöördumatud? Tuua näiteid ja kirjutada ioonilised võrrandid vastavate reaktsioonide kohta.
2. Kirjutada ioonilised võrrandid hõbeda, plii ja elavhõbeda vees lahustuvate soolade reageerimise kohta väävelvesinikuga.
3. Tuua näiteid, kuidas reaktsiooni tingimuste muutmise teel on võimalik mõjutada reaktsiooni kulgu.
4. Et vältida vesinikioonide teket, võib raudsulfiidi saamiseks mingist rauasoolast väävelvesiniku asemel kasutada vees lahustuvat sulfiidi. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

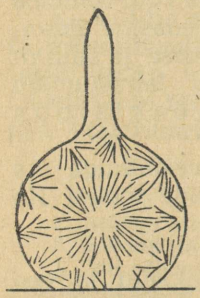
$$FeSO_4 \rightarrow FeS \rightarrow H_2S \rightarrow ZnS$$

5. Nii nagu väävlishape, oksüdeeruvad hästi ka sulfitid. Seepärast kasutatakse naatriumsulfitit näiteks vees lahustunud hapniku kõrvaldamiseks. Arvutada, kui palju naatriumsulfitit on vaja 5 grammi hapniku sidumiseks?
6. Kasutades tabelit soolade ja aluste lahustuvuse kohta vees (vt. lk. 200), kirjutada välja: a) lahustuvate sulfiidide ning sulfitite valemid ja nimetused, b) lahustumatute sulfiidide ning sulfitite valemid ja nimetused.

§ 9. Vääveltrioksiid (SO_3).

1. Vääveltrioksiidi omadused.

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



Joonis 59. Vääveltrioksiid kinnisulatatud kolvis.

Vaatleme kinnisulatatud kolvis säilitatavat vääveltrioksiidi (joonis 59). See on värvuseta, jääga sarnanev aine, mis sulab $+17^\circ$ C juures värvuseta vedelikuks. Säilitamisel muutub vääveltrioksiid pikkadeks siidiläikega kristallideks. Vääveltrioksiid keeb $+45^\circ$ C juures. Õhuga kokku puutudes suitseb ta tugevasti. See on tingitud väikestest väävelhappe piiskadest, mis tekivad vääveltrioksiidi kokkupuutel õhuniiskusega. Suurte vääveltrioksiidi koguste õhkupaiskamisel tekivad ulatuslikud suitsupilved. Seepärast kasutati Esimeses maailmasõjas vääveltrioksiidi suitsukatte tekitamiseks. Veest on vääveltrioksiid ligi kaks korda raskem.

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

Reaktsioonil tekib väävelhape:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

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

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

2. Vääveltrioksiidi saamine.

Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi oksüdeerumisel:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

Tutvume vääveldioksiidi oksüdeerumise reaktsiooni tingimustega. See reaktsioon on pöörduv:

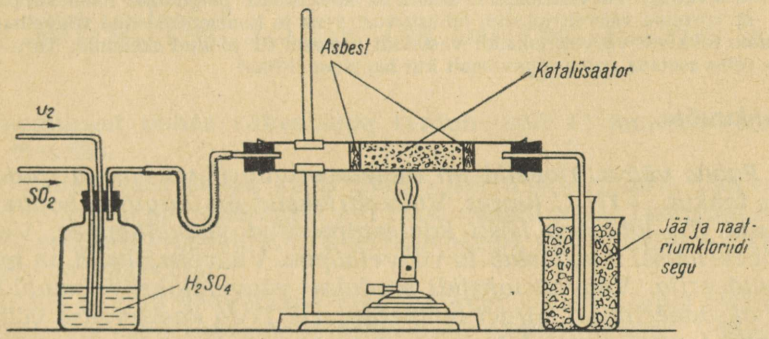
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

Optimaalseks temperatuuriks, s. o. temperatuuriks, mille juures vääveldioksiidi oksüdeerub kõige enam (99,1%), on 400° C.

Temperatuuri tõusuga suureneb küll reaktsiooni kiirus, kuid intensiivistub ka vastupidine reaktsioon, mille tulemusena vääveltrioksiid laguneb vääveldioksiidiks ja hapnikuks. Selleks et kiirendada reaktsiooni optimaalse temperatuuri juures, kasutatakse katalüsaatoreid (vanaadiumi, raua ja kroomi oksiide, plaatinat jt.). Katalüsaatorid peavad olema aktiivsed just vajalikul temperatuuril (400° C). Selle reaktsiooni juures tuleb arvestada, et reaktsioon on eksotermiline. Tekkiv soojus aga viib temperatuuri optimaalsest kõrgemale ning reaktsioon hakkab kulgema vääveltrioksiidi lagunemise suunas. Seepärast on vaja reageerivaid gaase jahutada.

Vähesel määral võib vääveltrioksiidi saada järgmiselt:

Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 60. (Katse viime läbi tõmbekapis.) Kaltsiumkloriidi torusse või mõnda jämedamasse torusse asetame katalüsaatori*. Hapniku (saadakse gasomeetrist või $KMnO_4$ lagundamisel) ja



Joonis 60. Vääveltrioksiidi saamine.

vääveldioksiidi ($Na_2SO_3 + H_2SO_4 =$) juhime nende puhastamiseks enne katalüsaatoriga kokkupuutumist läbi kontsentreeritud väävelhappe. Gaaside liikumise kiirus on paras, kui jõuame happest läbiminevaid gaasimulle veel loendada. Hapnikku võetakse tavaliselt rohkem (1,5 korda). Tavalisel temperatuuril gaaside läbijuhtimisel reaktsiooni ei toimu. Seejärel kuumutame toru katalüsaatori kohalt kogu katalüsaatori paiknemise ulatuses. (Kui piirituslamp ei anna vajalikku temperatuuri, võib kasutada piirituses immutatud vatti või kuivpiiritust.)

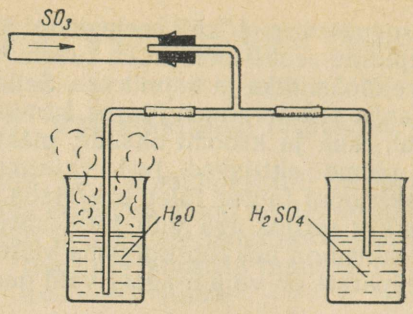
Tekkivad valged aurud juhime katseklaasi, mida jahutame jää ja keedusoola seguga.

---

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

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

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$



Joonis 61. Vääveltrioksiidi lahustamine vees ja väävelhappes.

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

Et võrrelda vääveltrioksiidi lahustuvust vees ja kontsentreeritud väävelhappes, juhime tekkivat vääveltrioksiidi vastavalt joonisel 61 toodud skeemile. Toru tuleb aga vette asetada poole sügavamalt kui happesse. Miks?

Kokkuvõte.

Puhas vääveltrioksiid on toatemperatuuril värvuseta vedelik, mis tahkub +17° C juures. Vääveltrioksiid on tüüpiline happeline oksiid. Ta lahustub hästi kontsentreeritud väävelhappes. Veega reageerimisel moodustab ta väävelhappe. Vääveltrioksiid on tugev oksüdeerija. Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi katalüütilisel oksüdeerimisel kõrgel temperatuuril. Teda kasutatakse väävelhappe tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis tingib vääveldioksiidi ja vääveltrioksiidi omaduste erinevuse, kuigi on teada, et neil on sama kvalitatiivne koostis?
2. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta ja seletada, millised tingimused on selleks vajalikud:

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

3. Milliseid keemiliste reaktsioonide kulgemise tingimusi nimetatakse optimaalseteks?
4. Leida vääveltrioksiidi aurude tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
5. Tuua näiteid ühenditest, milledes väävli valents on —2, +4 ja +6.
6. Kirjutada võrrandid reaktsioonide kohta, kus toimuvad järgmised valentsi muutused:

$$S^{4+} - 2e =$$

$$S + 2e =$$

7. Mitu liitrit väävlisgaasi ja hapnikku kulub selleks, et esimese oksüdeerumisel saada 200 g vääveltrioksiidi?
8. Vääveltrioksiidi saamiseks reageeris 68 m^3 vääveldioksiidi ja 34 m^3 hapnikku. Kui palju saadi vääveltrioksiidi?
9. Leida saagise protsent, kui 38,4 kg vääveldioksiidi oksüdeerumisel saadi 45,02 kg vääveltrioksiidi.

§ 10. Väävelhape.

1. Väävelhappe füüsikalised omadused.

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

Tabel 10.

H_2SO_4 kontsentratsioon %-des

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

Keemiliselt puhas väävelhape tardub +10° C juures kristalseks massiks.

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

Niisiis lendub väävelhape raskesti isegi küllalt kõrgel temperatuuril. Veevaba väävelhape praktiliselt elektrit ei juhi. Väävelhappe vesilahus on aga väga hea elektrijuhtivusega. Väävelhape lahustub hästi vees. Seejuures eraldub tunduvas koguses soojust, mis on tingitud hüdraatide ($H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ jt.) tekkest väävelhappe reageerimisel veega.

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

Kontsentreeritud väävelhape on väga hügroskoopne aine, mistõttu teda kasutatakse eksikaatorites vett neelava ainena. Kuivatamise eesmärgil juhitakse läbi kontsentreeritud väävelhappe ka vääveldioksiid ja hapnik varem kirjeldatud vääveltrioksiidi saamise katses (lk. 101). Sellega on ka seletatav kontsentreeritud väävelhappe omadus võtta ära vesinikku ja hapnikku (vee koostiselemente) paljudest orgaanilistest ainetest (meenutada katseid suhkru, paberi, puidu söestamisest väävelhappega).

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

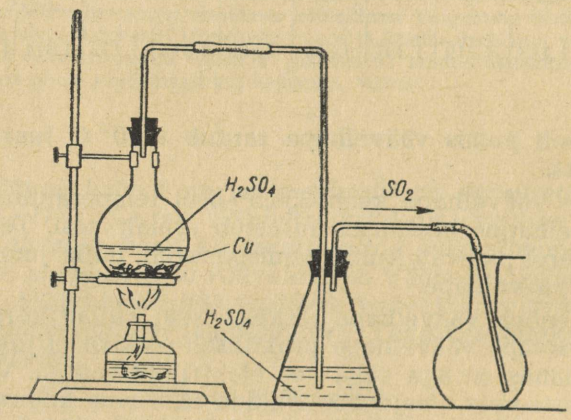
2. Väävelhappe keemilised omadused.

Väävelhappe reageerimine metallidega.

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

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

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



Joonis 62. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine vasega.

Katse 1. Katse viime läbi tõmbekapis. Asetame kolbi mõned vaselaastud ja lisame kontsentreeritud väävelhapet. Jälgime, kas on näha reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid. Seejärel soojendame kolbi. Tekkiva gaasi kogume kuiva katseklaasi või kolbi (joonis 62). Kolvi täitumist kontrollime aeg-ajalt põleva pirruga nii, nagu seda tehakse ka süsihappegaasi kogumisel. Lahustame seejärel saadud gaasi vees ning lisame osale sellest mõnda indikaatori lahust, teisele osale lisame aga fuksiini lahust. Mis toimub? Milline gaas eraldub reaktsioonil? Miks tuleb katse läbi viia tõmbekapis?

Analüüsime reaktsiooni käiku. Kontsentreeritud väävelhape praktiliselt ioonideks ei dissotsieeru. Soojendamisel laguneb ta aga veeks, vääveldioksiidiks ja monohapnikuks. Viimane oksü-

deerib vase vask(II)oksiidiks, mis reageerib kontsentreeritud väävelhappega, tekitades vasksulfaadi ja vee. Reaktsiooni võib väljendada järgmiste faasidena:

1) $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + [O]$*
2) $Cu + [O] = CuO$
3) $[CuO] + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

Kui jätame välja reaktsiooni vaheproduktid, saame järgmise summaarse reaktsioonivõrrandi:

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

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

$$Cu - 2\,e = Cu^{2+}$$

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

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

$$S^{6+} + 2\,e = S^{4+}\ \text{(redutseerumine)}$$

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

Toodud reaktsiooni kasutatakse sageli vääveldioksiidi saamiseks laboratoorselt.

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

Kontsentreeritud väävelhappe toimet metallidesse kujutab üldjuhul järgmine skeem:

K Na Ba Ca	Mg Al Zn [Fe] Sn Pb Cu Hg Ag	Pt Au
Eraldub H_2S	Eraldub SO_2	Ei reageeri kontsentreeritud H_2SO_4-ga

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

Raud normaaltingimustel kontsentreeritud väävelhappega ei reageeri. Oksüdeerumise tulemusena tekib raua pinnal õhuke oksiidikiht, mis kaitseb teda happe edasise toime eest. Tänu sellele saab kontsentreeritud väävelhapet transportida rauast taaras. Pliist taarat ning seadmeid kontsentreeritud väävelhappe jaoks kasutada ei saa, küll aga saab seda kasutada lahjendatud väävelhappe jaoks.

* Reaktsiooni vaheproduktide valemid on asetatud nurksulgudesse.

Väävelhappe reageerimine süsiniku, väävli ja orgaaniliste ainetega.

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

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

Mida näitab lubjavee muutumine häguseks? Reaktsioonivõrrand on järgmine:

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

Kontsentreeritud väävelhape oksüdeerib reaktsioonil süsiniku süsinikdioksiidiks.

Kui panna reageerima kontsentreeritud väävelhape ja peenestatud suhkur ($C_{12}H_{22}O_{11}$), avaldub kõigepealt väävelhappe hügroskoopsus. Väävelhape seob suhkru molekuli koostisse kuuluvate elementide vesiniku ja hapniku aatomid. Seejärel reageerib väävelhape tekkinud söega eespooltoodud reaktsioonivõrrandi kohaselt. Tekkivad gaasid muudavad söe kohevaks ning suruvad ta reaktsiooninõust välja. Samuti toimib kontsentreeritud väävelhape ka teistesse süsivesikutesse (glükoosi, tselluloosi, tärklisesse).

Oksüdeerijana esineb kontsentreeritud väävelhape ka reageerimisel väävliga:

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

Väävelhape oksüdeerib siin väävli vääveldioksiidiks.

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

Väävelhappe reageerimine sooladega.

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

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3\uparrow$$

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

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

Kokkuvõte.

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

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

Küsimusi ja ülesandeid.

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

$$H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O;$$
$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

5. Arvutada väävelhappe lahuse protsendiline kontsentratsioon, kui 1,5 kilogrammis selles lahuses sisaldub 10 mooli väävelhapet.
6. 360 grammile veele lisati 40 g 82%-list väävelhappe lahust. Millise protsendilise kontsentratsiooniga lahus saadi?
7. Mitu mooli väävelhapet sisaldub 0,6 liitris 96%-lises väävelhappe lahuses (erikaal — 1,83)?
8. Raudvaat, millega transporditi kontsentreeritud väävelhapet, saadeti tühjalt tehasesse tagasi. Selgus, et vaat oli seestpoolt sööbinud. Millega seda seletada?
9. Miks ei ole võimalik saada väävelhapet kontsentreeritud lämmastikhappe toimel naatriumsulfaadisse?
10. Lahusega, mis sisaldas 26 g baariumnitraati, pandi reageerima väävelhappe lahus, mis sisaldas 9,6 g väävelhapet. Mitu grammi tahket ainet tekkis?
11. Mitu milliliitrit 80%-list väävelhapet (e.-k. 1,73) on vaja 400 ml 10%-lise väävelhappe lahuse (e.-k. 1,07) valmistamiseks?
12. Mitu grammi sademena eralduvat ainet tekib 200 g 5%-lise väävelhappe lahuse ja 200 g 5%-lise baariumkloriidi lahuse kokkuvalamisel?
13. Teha kindlaks, kummas antud katseklaasis on lahjendatud väävelhape, kummas lahjendatud soolhape.

3. Väävelhappe tähtsus rahvamajanduses.

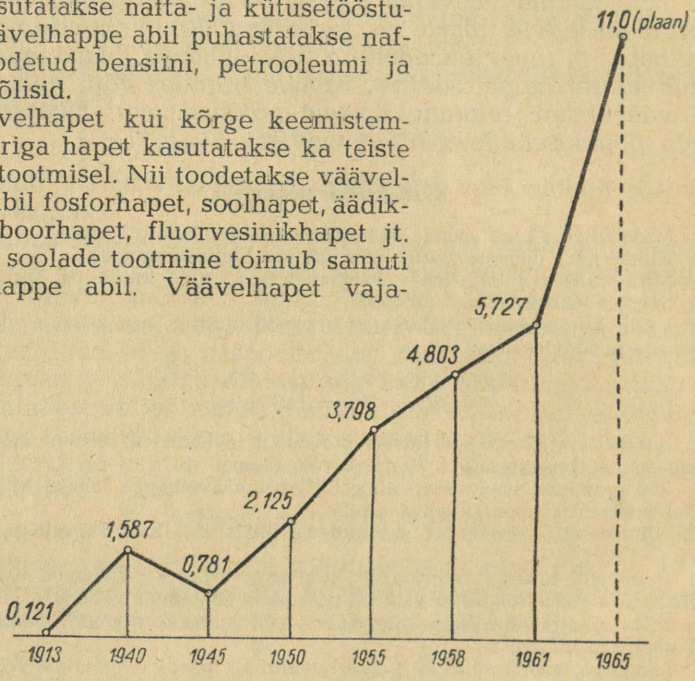
NSV Liidu rahvamajanduse arendamise seitsme aasta plaani alusel peab väävelhappe toodang 1965. aastaks tõusma 11 miljoni tonnini, seega üle kahe korra enam kui 1958. aastal (joonis 63). See on ka loomulik, sest väävelhape on üheks tähtsamaks keemiatööstuse vaheproduktiks. Teda kasutatakse vähemal või suuremal määral peaaegu kõigis rahvamajanduse harudes.

Väga palju väävelhapet (40% toodangust) kasutatakse meie

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

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

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



Joonis 63. Väävelhappe tootmise kasv Nõukogude Liidus (miljonites tonnides, arvestatult veevabale väävelhappele).

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

Väävelhappe tootmise kasvutempo poolest on Nõukogude Liit esimesel kohal maailmas.

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

4. Väävelhappe soolad ja nende kasutamine.

Väävelhape on kahealuseline hape. Vesilahustes dissotsieerub väävelhape järgmiselt:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

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

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

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

Kõik väävelhappe happelised soolad lahustuvad hästi vees, samuti ka enamus lihtsoolasid (vt. lk. 200). Vees ega ka lahjendatud hapetes ei lahustu vaid II rühma peaalarühma metallide sulfaadid ($CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $RaSO_4$). Ka pliisulfaat ($PbSO_4$) ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes.

Looduses leiduvatest sulfaatidest on tähtsaim naatriumsulfaat. Ta kristalliseerub vesilahusest kümne molekuli kristallveega ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Naatriumsulfaati leidub merevees, mitmete Siberi järvede vees ja eriti palju Kaspia mere lahes Kara-Bogazis. Talvel, kui vee temperatuur on Kara-Bogazi lahes madal, muutub vesi küllastunuks ja osaliselt kristalliseerub naatriumsulfaat välja naatriumsulfaat-10-veena. Sellisena moodustab ta mineraali mirabiliidi. Mirabiliidi uhuvad lained kaldale, kust teda kogutakse. Veel enam toodetakse teda aga lahe põhjast. Naatriumsulfaat-10-vett nimetatakse sageli glaubrisoolaks.

Naatriumsulfaat-10-vett tuntakse meditsiinis lahtistina. Veevaba naatriumsulfaati kasutatakse klaasitööstuses, samuti ka lähteainena sooda ja ultramariini (sine) valmistamisel. Naatriumsulfaadist saadakse naatriumtiosulfaati — $Na_2S_2O_3$ (nn. «hüposulfitit», mida vajatakse kinnitina fotograafias).

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

Kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) esineb looduses mineraal kipsina ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Vasksulfaat-5-vesi ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) moodustab siniseid kristalle. On tuntud ka vasevitrioli nimetuse all. Mürgise toime tõttu kasutatakse tema lahust, peamiselt segus lubjaga (bordoo vedeliku nimetuse all), taimehaiguste tõrjel. Kuiva vasksulfaat-5-

vett kasutatakse seemnevilja puhtimisel nõgipea vastu, värvimistöödel (maalritööd ja sitsitrükkimine) jm.

Raud(II)sulfaat-7-vesi ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) moodustab rohekaid kristalle. Tema kasutamist käsitlesime rauaühenditega tutvumisel.

Magneesiumsulfaat-7-vett ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) tuntakse mõrusoola nimetuse all ja kasutatakse meditsiinis lahtistina. Magneesiumsulfaati leidub merevees.

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

Maarjad. Tuntud on väävelhappe soolad, mille molekulid sisaldavad kahe erineva metalli ioone. Neist üks on ühe-, teine kolmevalentne.

Sellisteks sooladeks on näiteks kaaliumalumiiniumsulfaat-12-vesi — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, kaaliumraud(III)sulfaat-12-vesi — $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, naatriumkroom(III)sulfaat-12-vesi — $NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Neid nn. kaksiksoolasid, mida tuntakse maarjaste nimetuse all, kasutatakse värvimistööstuses, nahaparkimisel, meditsiinis, paberitööstuses jm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tööstusharusid, mis kasutavad väävelhapet.
2. Kus toodetakse väävelhapet Eesti NSV-s? Milleks väävelhapet kasutatakse?
3. Kirjutada järgmiste sulfaatide ja vesiniksulfaatide valemid: kaaliumsulfaat, kaaliumvesiniksulfaat, kaltsiumsulfaat, alumiiniumsulfaat.
4. Teha kindlaks, millised nimetatud sooladest on termiliselt vastupidavad ja millised mitte: Na_2SO_4, K_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.
5. Leida kaaliumi protsendiline sisaldus kaaliumsulfaadis. Mitu protsenti on see ümberarvutatult kaaliumoksiidile?
6. Mitu grammi sademena eralduvat ainet tekib 0,75 mooli väävelhappe reageerimisel lahusega, mis sisaldab ülehulgas baariumhüdroksiidi?
7. 15 ml väävelhappe lahuse (e.-k. 1,307) neutraliseerimiseks kulus 400 g kaaliumhüdroksiidi lahust. Leida kaaliumhüdroksiidi lahuse protsendiline kontsentratsioon.
8. Vasksulfaat-5-vee tootmisel tööstuses saadi 1,6 tonni 9%-list vasksulfaadi lahust. Kui palju vasksulfaat-5-vett saadakse sellest lahusest?
9. Kahe tonni raud(II)sulfaat-7-vee saamiseks kulutati pool tonni rauamurdu. Mitu protsenti teoreetilisest saagisest moodustab saadud raudsulfaat-7-vesi?
10. Mitu grammi tekkis sademena eralduvat ainet 48 g 6%-lise naatriumhüdroksiidi lahuse reageerimisel 48 g 6%-lise vasksulfaadi lahusega?
11. Saada kahel erineval viisil baariumsulfaati.
12. Segada 25 ml 96%-list väävelhapet 300 ml veega. Määrata areomeetri abil saadud lahuse erikaal ja leida vastavast tabelist lahuse protsendiline kontsentratsioon.

§ 11. Väävelhappe tootmise kontaktmeetod.

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

1. Vääveldioksiidi saamine.

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

Tähtsaks väävelhappe tootmise tooraineks on vaba väävel.

$$S + O_2 = SO_2$$

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

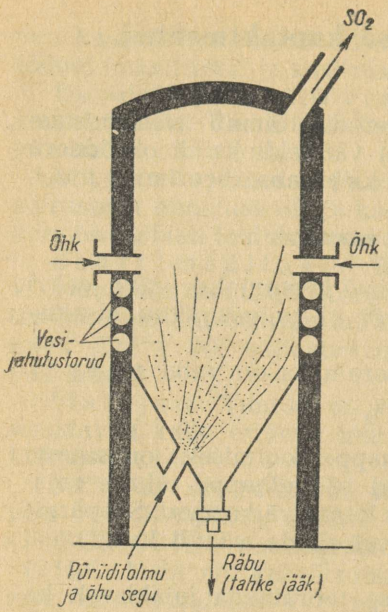
Väävelhappe tootmisel tarvitatakse toorainena laialdaselt ka püriiti (FeS_2). Püriiti leidub Nõukogude Liidus mitmetes Uraali leiukohtades, Taga-Kaukaasia liiduvabariikides, Kesk-Aasias, Altais, Ida-Siberis ja Moskva, Tuula ning Rjazani oblastites. Peale spetsiaalselt väävelhappe tootmiseks kaevandatava püriidi kasutatakse väga laialdaselt värviliste metallide maakide või kaevandatavate süte rikastamisel saadavat püriiti. Kuna värvilise metallurgia tööstused paiknevad Uraalis, Altais, Kasahhi NSV-s, Taga-Kaukaasias jm., siis asuvad seal ka väävelhappetööstused.

Püriidist saadakse vääveldioksiidi püriidi põletamisel (särdamisel) vastavates ahjudes.

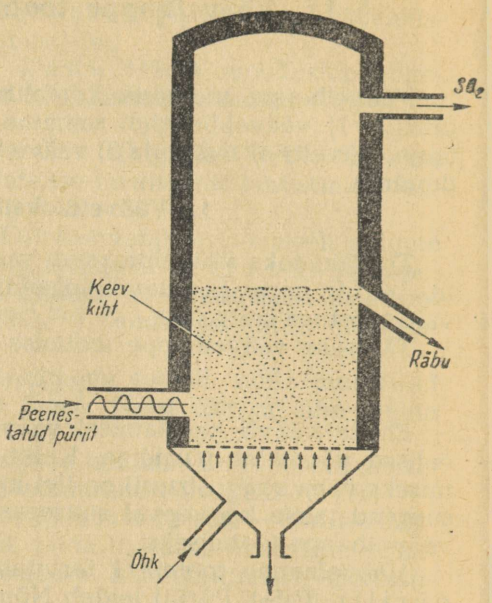
Eesti NSV Maardu Keemiakombinaadi väävelhappetehase särdamisahjudes põletatakse püriiditolmu. Viimane paisatakse kompressori abil segus õhuga ahju koldesse läbi vastava pihusti (joonis 64). Koldes olevate avade kaudu juhitakse sinna veel lisaõhku. Põlemisel tekkiv tahke jääk — räbu lastakse välja ahju alaosast.

Viimasel ajal kasutatakse järjest enam püriidi särdamist nn. «keevas kihis». Selleks juhitakse läbi võrele paigutatud pulbrilise püriidi alt suruõhku (joonis 65). Õhu survet reguleeritakse nii, et püriidikiht oleks kogu aeg hästi segatud. Õhk paneb pulbrilise püriidi nagu «keema». Põlemine toimub sellises «keevas kihis» väga intensiivselt, suurendades särdamisahjude tootlikkust 3—4 ja enam korda.

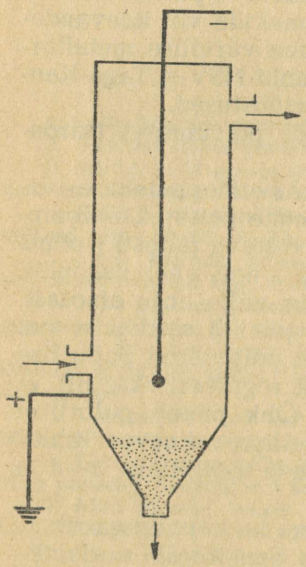
Seitseaastakul pööratakse suurt tähelepanu ka hapnikuga rikastatud õhu kasutamisele püriidi särdamisel. See tõstab särdamisahjude tootlikkust ja võimaldab suurendada vääveldioksiidi protsenti saadavas gaasis.



Joonis 64. Püriidi särdamise ahi.



Joonis 65. Ahi püriidi särdamiseks «keevas kihis».



Joonis 66.
Elektrifiltri skeem.

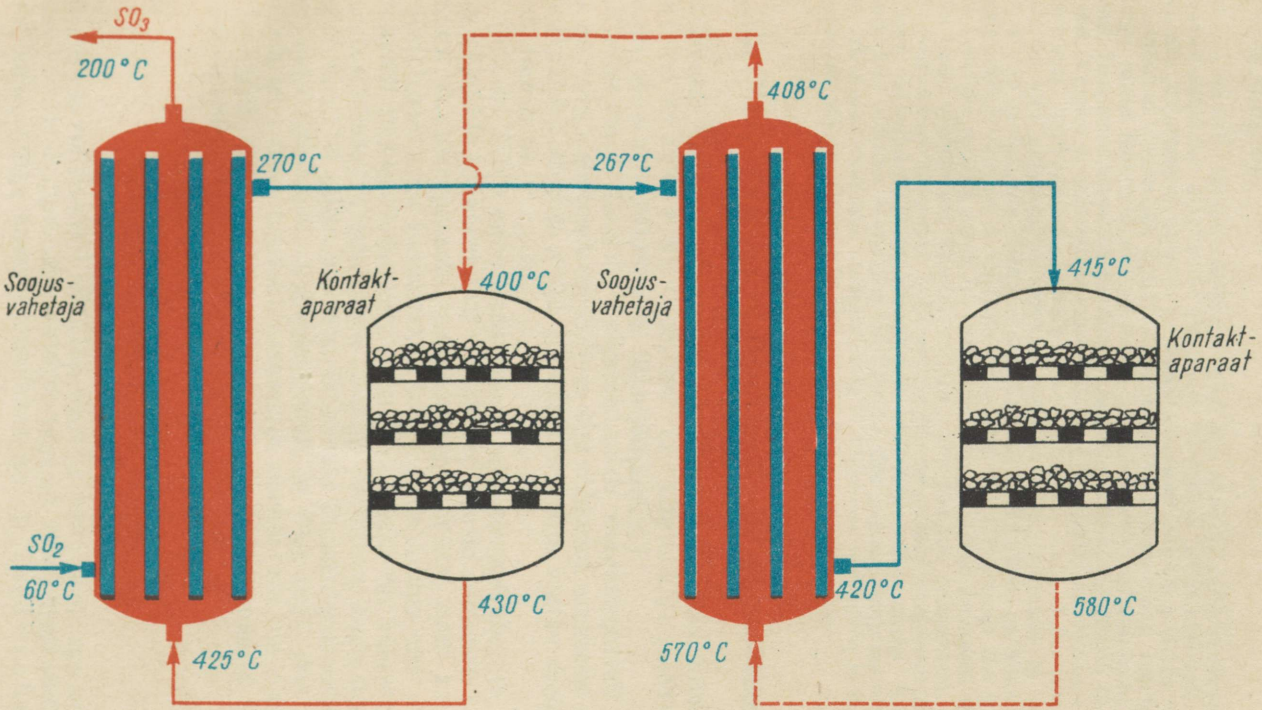
Püriidi põletamise (särdamise) protsessi märgime järgmise reaktsioonivõrrandina:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

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

Püriidi särdamise ahjust saadav vääveldioksiidi ja õhu segu puhastatakse tolmust ning kahjulikest lisanditest. Selleks juhitakse gaas läbi elektrifiltrite (joonis 66) patarei. Elektrifiltreid kasutatakse vääveldioksiidi puhastamisel kõigis uutes väävelhappetehastes, ka Eesti NSV Maardu väävelhappetehases.

Siis jahutatakse gaasi ja pestakse lahjendatud ning kontsentreeritud väävelhappega (veeauru absorbeerimiseks).



Joonis 67. Väävelhappe kontaktsüsteemi skeem.

Lisanditest tuleb vabaneda peamiselt seepärast, et nad nõrgestavad katalüsaatorite toimet vääveldioksiidi oksüdeerimisel (katalüsaatorite mürgid).

Kips on väävelhappe toorainena tähtis neis rajoonides, kus puuduvad püriidi või väävli leiukohad ning muud toorained (Kaug-Idas, põhjarajoonides, Siberis). Ida-Siberis, Arhangelski oblastis ja Volga ümbruses asuvad maailma rikkaimad kipsi leiukohad. Loodusliku kipsi kuumutamisel koos liiva (SiO_2), raud(III)oksiidi ja saviga, milles leidub alumiiniumoksiidi, saadakse peale vääveldioksiidi ka head tsementi. Seejuures kõrvaldatakse ühtlasi tsementitööstust ümbritseva õhu saastamise oht. Viimast asjaolu silmas pidades tuleb eriti märkida väävelhappe tootmise suurendamist tööstuse jääkproduktidest (SO_2, H_2S). Seitseaastakul on plaanis viia väävelhappe tootmine tööstuse jääkproduktidest 18 protsendilt (1959. a.) 39 protsendile. Jääkgaasidest toodetav väävelhape on kõige odavam. Kasutatakse ära värvilise metallurgia jääkgaasid. Nii võib üksnes ühe tonni vase väljasulatamisel saadagist saada 7,5 tonni väävlisgaasi, millest omakorda võib saada üle 10 tonni väävelhapet. Kasutatakse ära elektrijaamade suitsugaasid, mis tekivad väävlirikka söe põlemisel. Koksigaaside ja naftagaaside (sisaldavad H_2S) baasil toodetava väävelhappe hulk kasvab seitseaastakul mitmekordseks. Koos suure majandusliku efektiga säilitatakse sellega ka õhu puhtus vastavate tööstusettevõtete läheduses, välditakse tööstuskeskusi ümbritsevate veekogude ja haljasalade kahjustamist, mis on oluline inimeste tervise kaitsmise seisukohalt.

2. Vääveldioksiidi oksüdeerimine vääveltrioksiidiks.

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

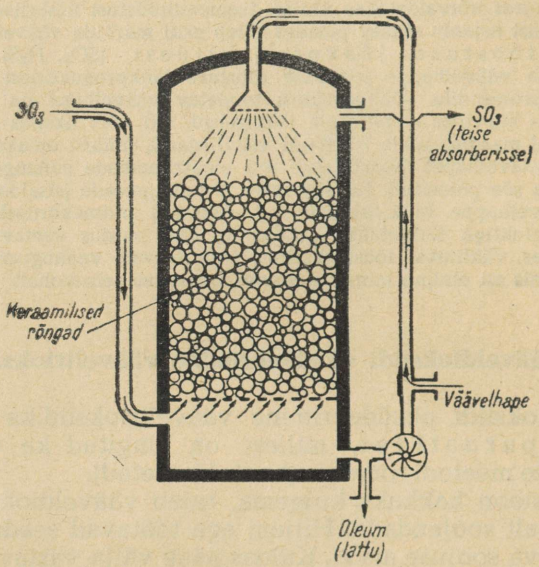
Et reaktsioon hakkaks kulgema, tuleb vääveldioksiidi ja õhu segu eelnevalt soojendada. Hiljem aga töötavad seadmed reaktsioonil eralduva soojuse arvel. Kuidas näeb välja vastav seadmestik, näitab joonis 67.

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

3. Vääveltrioksiidi absorbeerimine.

Kuna vääveltrioksiid lahustub vees halvasti, hästi aga kontsentreeritud väävelhappes, kasutatakse viimast vääveltrioksiidi absorbeerimiseks. Kõige enam kasutatakse nn. piserdusabsorbe-

reid (joonis 68). Absorber kujutab endast terassilindrit, mis on seest kaetud happekindla voodriga ning täidetud keraamiliste rõngastega. Enne absorbeerimistorni (absorberisse) juhtimist jahutatakse kontaktaparaadist tulevaid gaase, et vääveltrioksiid paremini lahustuks. Gaasid juhitakse absorberisse alt. Ülalt piserdatakse neile vastu kontsentreeritud väävelhapet. Selle tulemusena saa-



Joonis 68. Absorbeerimistorn.

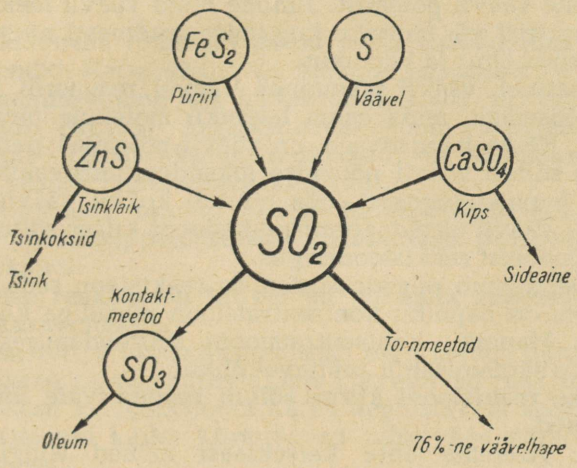
dakse vääveltrioksiidi lahus väävelhappes, nn. oleum. Oleumi nimetatakse ka suitsevaks väävelhappeks, sest vääveltrioksiid tekitab tema kohal õhuniiskusega väävelhappe udu.

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

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

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

Väävelhappe saamist mitmesugustest lähteainetest kujutab joonisel 69 toodud skeem.



Joonis 69. Väävelhappe saamise viise.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada reaktsioonivõrrand vääveldioksiidi oksüdeerumise kohta vääveltrioksiidiks. Millised on selleks reaktsiooniks vajalikud tingimused?
2. Milliseid tooraineid kasutatakse väävelhappe tootmiseks ning millist toorainet eelistatakse seitseaastakul?
3. Kuidas välditakse õhu ja vee saastamist vääveldioksiidi ja väävelvesinikuga?
4. Kirjutada püriidi särdamisel kulgeva reaktsiooni võrrand.
5. Jutustada väävelhappe tootmise kontaktmeetodi eelistest.
6. Kirjutada tsinksulfiidi särdamisreaktsiooni võrrand ja arvutada, mitu kilogrammi tsinksulfiidi, milles on 10% lisandeid, kulub 60 m^3 vääveldioksiidi saamiseks.
7. Kui palju õhku kulub 80 g väävli põletamiseks (õhus on kaaluliselt 23% hapnikku)?
8. Mitu kilogrammi püriiti, mis sisaldab 80% FeS_2, kulub 5,376 m^3 vääveldioksiidi saamiseks (oletades, et SO_2 saagis on 100%)?
9. Kui palju püriiti, mis sisaldab 90% FeS_2, annab särdamisel 2 kg vääveldioksiidi, kui saagise % on 92?
10. Elektrijaamas põletati iga päev 20 tonni sütt, mis sisaldab 1,2% väävlit. Kui palju 98%-list väävelhapet võib kuu jooksul toota põlemisel tekkiva vääveldioksiidi ärakasutamisel?

§ 12. Keemiliste reaktsioonide kiirus.

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

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

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

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

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist.

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

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

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete peenestusastmest.

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

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

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

dioksiidi tekib kõige rohkem ja vääveltrioksiidi lagunemine on kõige väiksem (400° C juures). Sellisel, nn. optimaalsel temperatuuril saavutatakse reaktsiooni kiirenemine juba katalüsaatori abil.

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub temperatuurist.

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

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

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

Keemilise reaktsiooni kiirust on võimalik suurendada katalüsaatorite kasutamisega.

Katalüsaatorite iseloomustamiseks olgu öeldud järgmist:

1) tuntakse katalüsaatoreid, mis kiirendavad reaktsiooni käiku;

2) tuntakse ka reaktsiooni käiku aeglustavaid katalüsaatoreid;

3) reaktsiooni käiku kiirendavad juba väga väikesed katalüsaatorikogused;

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

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

6) kuigi katalüsaator võtab reaktsioonist vahetult osa, ei märgita teda reaktsioonivõrrandisse, sest reaktsiooni lõpuks omandab ta esialgse koostise.

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

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

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

§ 13. Hapniku alarühma keemiliste elementide üldiseloomustus.

Perioodilise süsteemi VI rühm koosneb kahest alarühmast. Peaalarühma moodustavad hapnik, väävel, seleen, telluur ja polooonium. Seda rühma nimetatakse hapnikurühmaks. Kõrvalalarühma kuuluvad elemendid kroom, molübdeen, volfram ja uraan. Seda rühma nimetatakse kroomi alarühmaks.

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

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

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

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$
$$H_2Te \rightleftarrows H^+ + HTe^- \rightleftarrows 2H^+ + Te^{2-}$$
$$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HSe^- \rightleftarrows 2H^+ + Se^{2-}$$

Seepärast ongi nende vesilahustel happelised omadused.

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

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

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

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

Erandiks on siin vaid hapnik ise, mille valentselektronid on tuumaga väga tugevasti seotud. Hapniku aatomilt suudab elektrone

ära tõmmata vaid fluor, mis moodustab hapnikuga ühendi OF_2.

$$O - 2e = O^{2+}$$
$$2F + 2e = 2F^-$$
$$O^{2+} + 2F^- = OF_2$$

Kõigis teistes ühendites on aga hapnik vaid negatiivselt kahevalentne.

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

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

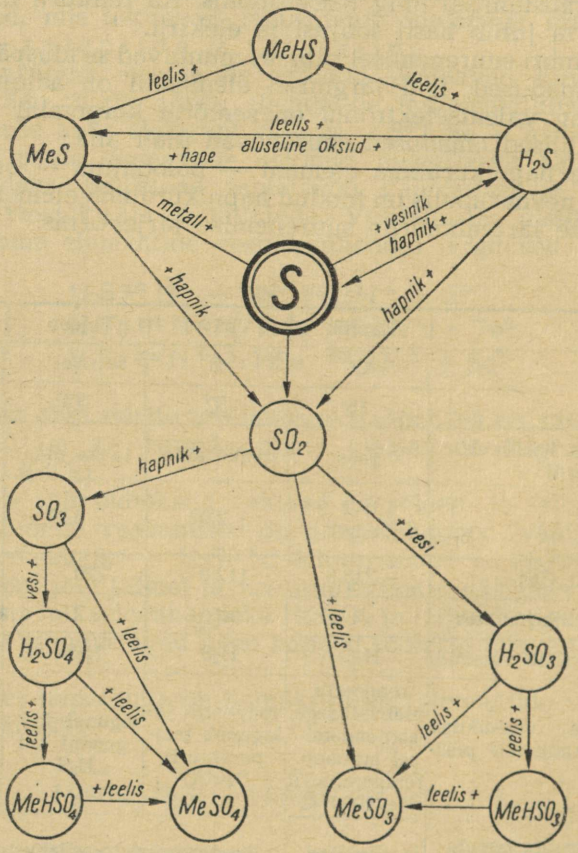
Viimane hapnikurühma element — poloonium — on radioaktiivne. Järgnevas tabelis on toodud hapnikurühma elementide omadused nende järjenumbrite suurenemise järjekorras.

Tabel 11.

	Hapnik	Väävel	Seleen	Telluur
Sümbol	O	S	Se	Te
Aatomkaal	16	32	79	128
Agregaatolek harilikul temperatuuril	gaas	tahke aine	tahke aine	tahke aine
Erikaal	1,12 (vedel)	2,07	4,80	6,24
Sulamispunkt (°C)	—218,6	112,8	220	452
Valents vesiniku suhtes	2	2	2	2
Vesinikuühendite valemid	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Reageerimine vesinikuga ja vesinikuühendi püsivus	reageerib plahvatusega, soojendamisel laguneb temperatuuril üle 1000° C	reageerib ja laguneb temperatuuril 310° C	laguneb kergemini kui H_2S	laguneb kergemini kui H_2Se
Vesinikuühendite omadused	neutraalne	dissotsieeruvad vesilahustes kui happed		

Tabel 11 (järg).

	Hapnik	Väävel	Seleen	Telluur
Valents hapniku suhtes	—	+4 ja +6	+4 ja +6	+4 ja +6
Tähtsamad oksiidid	—	SO_2 SO_3	SeO_2 SeO_3	TeO_2 TeO_3
Happed	—	H_2SO_3 H_2SO_4	H_2SeO_3 H_2SeO_4	H_2TeO_3 H_2TeO_4



Joonis 70. Väävli ja tema ühendite seose skeem.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millest sõltub keemilise reaktsiooni kiirus?
2. Tuua näiteid keemiatööstuses kasutatavatest vahenditest ja seadmetest, mille ülesandeks on suurendada reaktsiooni kiirust.
3. Mida tuleb teada katalüsaatorite kasutamisel?
4. Koostada joonisel 70 toodud skeemi põhjal reaktsioonivõrrandid järgmiste ainete saamise kohta: naatriumsulfiid, kaltsiumsulfiid, kaltsiumvesiniksulfiid, kaltsiumsulfit, kaltsiumvesiniksulfit, kaltsiumsulfaat ja kaltsiumvesiniksulfaat.
5. Võrrelda hapniku- ja halogeenide rühma elementide omadusi.
6. Joonistada seleeni ja telluuri aatomite elektronskeemid ning kirjutada reaktsioonivõrrandid nende aatomite muutumise kohta negatiivse ja positiivse laenguga ioonideks.
7. Milline on väävli valents a) tsinksulfiidis, b) tsinksulfitis, c) tsinksulfaadis, d) tsinkvesiniksulfaadis?
8. Kirjutada reaktsioonivõrrandid väävelhappe saamise kohta, lähtudes a) väävlist, b) püriidist, c) väävelvesinikust.
9. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$Se \rightarrow SeO_2 \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow Na_2SeO_3$$
$$\searrow$$
$$SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow K_2SeO_4$$

10. Mitu tonni püriiti tuleb põletada, et saada 19,6 tonni veevaba väävelhapet?
11. Kui suure ruumala võtab enda alla 5 mooli vääveltrioksiidi auru?
12. Kui palju kaalub normaaltingimustel 12 m^3 väävelvesinikku?
13. Teha baariumiooni kvalitatiivne määramine kristallhüdraadis ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) ning arvutada, mitu protsenti kristallvett sisaldub 30 grammis antud kristallhüdraadis.
14. Teha sulfaatiooni kvalitatiivne määramine vasksulfaat-5-vees, eraldades selleks esmalt vaskioonid.

IV peatükk.

LÄMMASTIK JA FOSFOR.

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

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada lämmastiku ja fosfori paiknemisest perioodilises süsteemis.
2. Koostada lämmastiku ja fosfori aatomite elektronskeemid.
3. Joonistada lämmastiku ja fosfori negatiivselt kolmevalentsete ja positiivselt viievalentsete ioonide elektronskeemid ning kirjutada reaktsioonivõrrandid nende ioonide tekke kohta aatomitest.
4. Võrrelda lämmastikku ja fosforit mittemetalliliste ja metalliliste omaduste tugevuselt.
5. Võrrelda perioodilise süsteemi alusel lämmastikku ja fosforit keemiliselt aktiivsuselt: a) omavahel ning b) IV ja VI rühma elementidega.
6. Koostada lämmastiku oksiidide valemid, milles lämmastiku valents oleks $+1$, $+2$, $+3$, $+4$ ja $+5$ ning fosfori oksiidide valemid, milles fosfori valents on $+3$ ja $+5$.
7. Koostada lämmastiku ja fosfori vesinikuühendite valemid.

§ 2. Lämmastik — *Nitrogenium.*

Keemiline märk N; Molekuli valem N_2.
Aatomkaal 14; Molekulkaal 28.

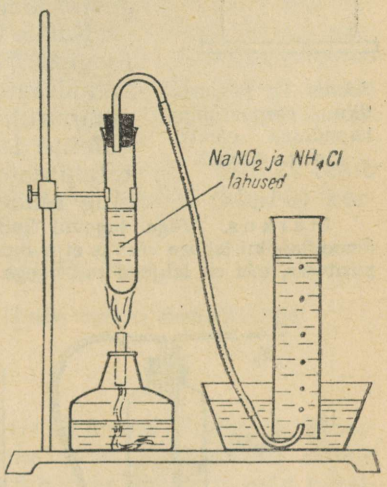
1. Lämmastiku füüsikalised omadused.

Lämmastiku füüsikaliste omadustega tutvumiseks kogume lämmastikku.

Katse. Valame katseklaasi kokku naatriumnitriti ($NaNO_2$) ja ammooniumkloriidi kuumad lahused. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Tekkiva lämmastiku kogume läbi vee silindrisse (joonis 71).*

Reaktsioonil moodustuv ammooniumnitrit laguneb:

$$NH_4NO_2 = 2\,H_2O + N_2\uparrow$$



Joonis 71. Lämmastiku saamine ja kogumine.

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

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

Lämmastik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. 1 liiter lämmastikku kaalub normaaltingimustel 1,25 g (1 liiter õhku kaalub 1,29 g). Tugeval jahutamisel kõrge rõhu all muutub lämmastik värvuseta vedelikuks, mis keeb temperatuuril —195,8° C.

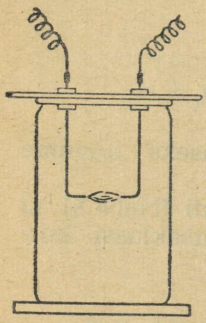
2. Lämmastiku keemilised omadused.

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

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

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

$$N_2 \rightleftarrows N + N$$



Joonis 72. Lämmastiku reageerimine hapnikuga elektrisädeme toimel.

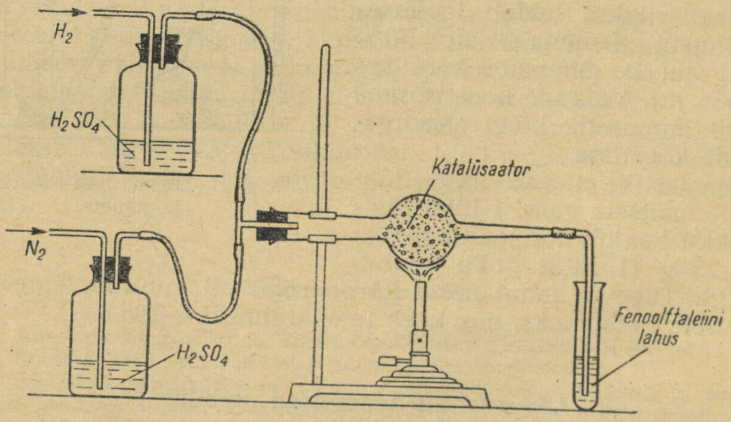
Järelikult on lämmastikuga toimuvad reaktsioonid seotud suure energiakuluga. Elektrikaarleegi temperatuuril reageerib lämmastik hapnikuga, kusjuures tekib lämmastikoksiid NO (joonis 72):

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

Õhulämmastik ja -hapnik reageerivad omavahel välgu toimel. Kõrgel temperatuuril reageerib lämmastik ka vesinikuga.

Katse. Koostame seadme, nagu on kujutatud joonisel 73. Juhime nüüd läbi toru, milles on katalüsaator (asbestiga segatud redutseeritud rauapuru), vesiniku ja lämmastiku voolu. Fenoolftaleiini lahuse värvus ei muutu. Kuumutame katalüsaatorit. Jälgime eralduva gaasi lõhna ning fenoolftaleiinilahuse värvust.

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



Joonis 73. Seadis ammoniaagi sünteesiks vesinikust ja hapnikust.

Reaktsioonivõrrand on järgmine:

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3$$

Sellel protsessil ei teki märkimisväärses koguses ammoniaaki,

sest tekkinud ammoniaak laguneb uuesti vesinikuks ja lämmastikuks. Toimub pöörduv reaktsioon:

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

Reaktsiooni algul on ammoniaagi tekkimise kiirus tema lagunemise kiirusest suurem. Ammoniaagi molekulide arvu, s. t. tema kontsentratsiooni suurenemise määral suureneb ka ammoniaagi lämmastikuks ja vesinikuks lagunemise kiirus. Lõpuks muutuvad ammoniaagi tekkimise ja lagunemise kiirused võrdseks. Öeldakse, et otsese ja pöörduva reaktsiooni kiirus on võrdsed. See tähendab, et **ajaühikus tekkinud ammoniaagi molekulide arv võrdub samas ajaühikus lagunenud ammoniaagi molekulide arvuga.** Siin on tegemist keemilise tasakaaluga.

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

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

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

Nitriide tekitab lämmastik ka paljude teiste metallidega.

Kokkuvõte.

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

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

3. Lämmastiku tähtsus ja kasutamine.

Lämmastikul on tähtis koht looduses, ta kuulub valkude koostisse. Valke sisaldavad aga kõik elusorganismid. Vaba lämmastikku, näiteks atmosfääri lämmastikku ei suuda organismid assimileerida. Neile on lämmastik kättesaadav ühenditena. Kuna looduses tekkivate lämmastikuühendite hulk ei rahulda elusorganis-

mide vajadusi, sünteesitakse neid ühendeid. Sünteesiks kasutatakse veeldatud õhust eraldatavat lämmastikku. Viimasel ajal kasutatakse selleks ka kõrgahjugaasi. Lämmastikust sünteesitakse ammoniaaki, sellest lämmastikhapet ja tema soolasid, millest suurem osa läheb kasutusele mineraalväetistena.

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks lämmastiku atmosfääri viidud loomad surevad?
2. Millega on seletatav lämmastiku inertsus normaaltingimustel ja aktiivsus kõrgel temperatuuril?
3. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi sünteesiks vesinikust ja lämmastikust? Mis on keemiline tasakaal?
4. Milleks kasutatakse lämmastikku?
5. Kuidas määrata, millistes antud purkides on lämmastik, hapnik, süsinikdioksiid ja vesinik?
6. Kuumutada katseklaasis 0,25 g kaaliumnitraati koos pulbrilise rauaga (varem märgitud vahekorras) ning arvutada eralduva lämmastiku ruumala: $6\,KNO_3 + 10\,Fe = 3\,K_2O + 5\,Fe_2O_3 + 3\,N_2$).
7. Arvutada lämmastiku tihedus a) vesiniku, b) õhu suhtes.
8. Mitu grammi kaalub normaaltingimustel 36 liitrit lämmastikku?
9. Kui suure ruumala võtab enda alla a) 14 g lämmastikku, b) 4 mooli lämmastikku?
10. Mitu grammi ammooniumnitritit tuleb lagundada selleks, et saada 1120 milliliitrit lämmastikku?
11. Kirjutada kaltsium-, baarium- ja naatriumnitriidi saamisreaktsioonide võrrandid.
12. Magneesiumi põlemisel järelejäänud produkt kaalus 2,6 grammi ning sisaldas 30% magneesiumnitriidi. Kui suure ruumala võtab enda alla ammoniaak, mis eraldub selle põlemisprodukti reageerimisel veega?

§ 3. Lämmastiku ühend vesinikuga.

1. Ammoniaak.

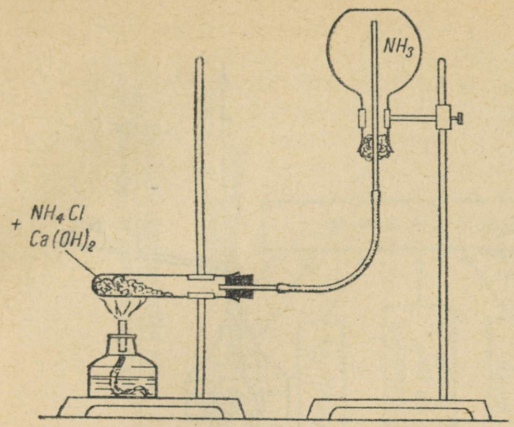
Tähtsaimaks lämmastiku ühendiks vesinikuga on ammoniaak. Laboratoorselt saadakse teda järgnevalt:

Katse 1. Võtame katseklaasi võrdsed kogused ammooniumkloriidi (NH_4Cl) ning kustutatud lupja ja segame. Sulgeme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru ning soojendame segu. Eralduva ammoniaagi kogume kuiva kolbi (joonis 74).

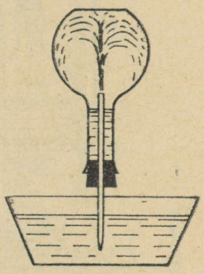
Reaktsioonivõrrand on järgmine:

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

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



Joonis 74. Ammoniaagi saamine ammooniumkloriidi reageerimisel kustutatud lubjaga.



Joonis 75. Ammoniaagi lahustumine vees.

Katse 2. Sulgeme ammoniaagiga täidetud kolvi korgiga, millest on läbi pandud peenekstõmmatud otsaga toru. Viime toru vette, millele on lisatud fenoolftaleiini lahust (joonis 75).

Miks vesi tungib kolbi? Millega seletada fenoolftaleiini värvumist? Ammoniaagi suur lahustuvus ja fenoolftaleiini värvumine ammoniaagi vesilahuses viitavad keemilisele reaktsioonile ammoniaagi ja vee vahel:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

Reaktsiooni tulemusena tekib ammooniumhüdroksiid.

Katse 3. Valame ühte keeduklaasi 2 *m* ammooniumhüdroksiidi lahust ja teise võrdluseks niisama palju 2 *m* naatriumhüdroksiidi lahust. Proovime nende lahuste elektrijuhtivust. Naatriumhüdroksiidi lahus juhib elektrit paremini kui ammooniumhüdroksiidi lahus.

See on seletatav ammooniumhüdroksiidi väiksema dissotsieerumisega. Ta on nõrk elektrolüüt. Järelikult on ammooniumhüdroksiid nõrk leelis.

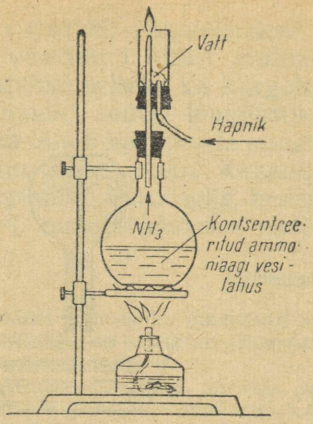
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Ammooniumhüdroksiid on ebapüsiv ühend ja laguneb juba nõrgal soojendamisel.

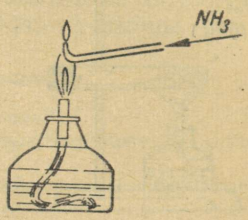
$$NH_4OH \rightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

Ammoniaak põleb hapnikus.

Katse 4. Soojendame kolbi ammoniaagi vesilahusega (joonis 76). Kui on tunda tugevat ammoniaagi lõhna, juhime klaassilindrisse hapniku ja süütame ammoniaagi. Hoiame leegi kohal külma klaasi. Mis toimub?



Joonis 76. Ammoniaagi põlemine hapnikus.



Joonis 77. Ammoniaagi põlemine õhus.

Ammoniaak põleb kahvaturohelise leegiga:

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

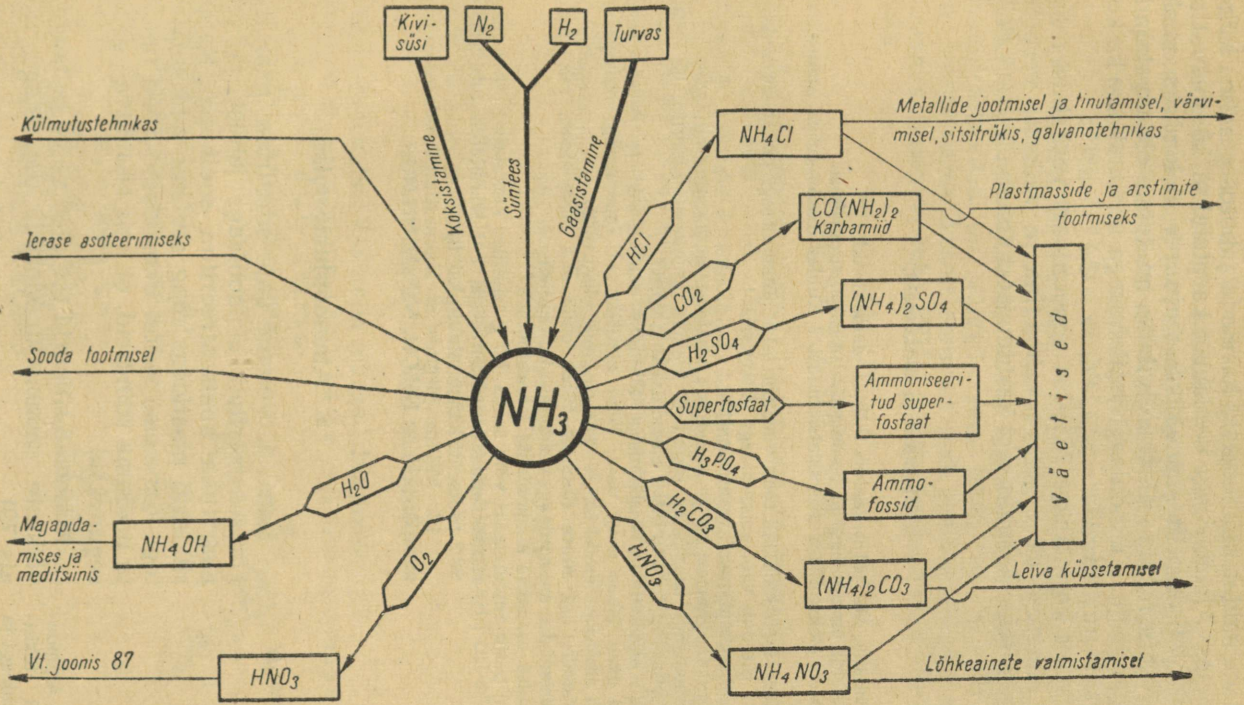
Nagu reaktsioonivõrrandist nähtub, ühinevad hapnikuga vaid ammoniaagi vesiniku aatomid. Lämmastik aga vabaneb. Ammoniaagi põletamiseks õhus tuleb teda kuumutada (joonis 77). Sel juhul täheldatakse kahte leeki — põleti leeki ja ammoniaagi leeki.

Kokkuvõte.

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

2. Ammoniaagi kasutamine.

Ammoniaagil on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Suuremat osa toodetavast ammoniaagist kasutatakse lämmastikhappe ja lämmastikväetiste tootmiseks (ammooniumnitraat — NH_4NO_3, ammooniumsulfaat — $(NH_4)_2SO_4$, ammofoss — $NH_4H_2PO_4$ jt.). Ammoniaaki kasutatakse ka sooda ning paljude ammooniumisoolade tootmiseks. Vedela ammoniaagi aurustumisel neeldub ümbrusest rohkesti soojust (normaaltingimustel piisab ammoniaagi veeldami-



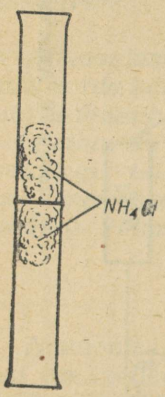
Joonis 78. Ammoniaagi tähtsamad saamisviisid ja kasutusalad.

seks 7—8 at rõhust ja vedelat ammoniaaki säilitatakse teraspudelites). See võimaldab ammoniaaki kasutada jahutusagendina külmutusseadmetes. Ammoniaagi vesilahust kasutatakse käesoleval ajal lämmastikväetisena. Et ammoniaak seejuures ei lenduks, viiakse see vedelväetis mulda eriliste külvikute, nn. taimetoitjate abil ning kaetakse mullaga. Ammoniaagi vesilahusega immutatakse ka komposteeritavat turbamulda.

Meditsiinis kasutatakse 25%-list ammoniaagi vesilahust nuuskpiirituse nimetuse all ergutava vahendina ja väikeste verejooksude sulgemiseks. Ammoniaagi kasutamisest annab ülevaate skeem joonisel 78.

Küsimusi ja ülesandeid.

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



Joonis 79. Ammooniumkloriidi tekkimine ammoniaagi ja kloorvesiniku reageerimisel.

3. Ammooniumisoolad.

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

Mõlemad silindrid täituvad valge suitsuga — väikeste ammooniumkloriidi osakestega (joonis 79).

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Gaasilise ammoniaagi ning happe aurude reageerimise tõttu kattuvad näiteks keemialaboratooriumides klaasesemed ammooniumisoolade hallikasvalge kihiga.

Ammooniumisoolad võivad tekkida ka ammoniaagi reageerimisel hapetega või ammooniumhüdroksiidi neutraliseerimisel hapetega:

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$
$$2\,NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O$$

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

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$
$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2\,NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Tutvume ammooniumisoolade tähtsamate keemiliste omadustega ammooniumkloriidi näite abil.

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

Reaktsioonivõrrand on järgmine:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH$$

Kuna reaktsioonil tekkinud ammooniumhüdroksiid on ebapüsiv, laguneb ta ammoniaagiks ja veeks:

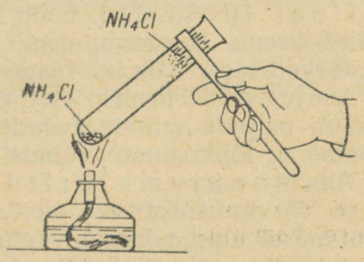
$$NH_4OH = H_2O + NH_3\uparrow$$

Miks tuleb katsel kasutada märga lakmuspaberit?

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

Kuumutamisel ammooniumisoolad lagunevad.

Katse 3. Soojendame katseklaasis ammooniumkloriidi. Eraldub valge suits ning katseklaasi ülaosa seintele koguneb ammooniumkloriidi kiht (joonis 80).

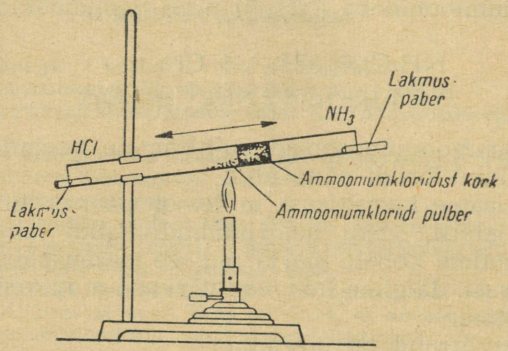


Joonis 80. Ammooniumkloriidi lagunemine.

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

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Hästi saab ammoniaagi ja kloorvesiniku eraldumist ammooniumkloriidi lagunemisel näidata ka katse abil, mis on kujutatud joonisel 81. Kuna ammoniaak difundeerub kiiremini läbi ammooniumkloriidist korgi, tekib toru ülemises osas ammoniaagi ja alumises osas kloorvesiniku ülehulk.



Joonis 81. Ammooniumkloriidi lagunemine.

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

Ammooniumisooladest on suurima tähtsusega ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$], mida kasutatakse suurtes kogustes mineraalväetisena. Ammooniumsulfaati saadakse tavaliselt ammoniaagi ja väävelhappe vahetul reageerimisel.

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

Ammooniumkloriidi ehk salmiaaki (NH_4Cl) kasutatakse värvimistööstuses, sitsitrükkimisel, metallide jootmisel ja tinutamisel ning mineraalväetisena.

Ammooniumvesinikkarbonaat (NH_4HCO_3) leiab kasutamist pärmi asendajana kondiitritööstuses. Soojendamisel laguneb ta veeks, ammoniaagiks ja süsihappegaasiks, mis eraldudes kergitavad tainast.

Kokkuvõte.

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

Ammooniumisoolad astuvad vahetusreaktsiooni hapete, leeliste ja sooladega. Ammooniumiooni tõestatakse uuritava lahuse soojendamisel koos leelisega. Soojendamisel ammooniumisoolad lagunevad.

Ammooniumisoolasid kasutatakse peamiselt mineraalväetistena.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid ammooniumkloriidi saamise kohta.
2. Kirjutada reaktsioonivõrrandid ammoniaagi reageerimise kohta sool-, lämmastik- ja väävelhappega.
3. Kirjutada ioonvõrrandid ammooniumsulfaadi, ammooniumnitraadi ja ammooniumfosfaadi saamise kohta ammooniumhüdroksiidi reageerimisel vastavate hapetega.
4. Nimetada tähtsamaid ammooniumisoolasid. Kus neid kasutatakse?
5. Mitu liitrit kloorvesinikku tekkis, kui 9 g ammooniumkloriidi reageeris 20 grammi 40%-lise väävelhappe lahusega?
6. Teha ammooniumkloriidi ja ammooniumsulfaadi kvalitatiivne määramine.
7. Tõestada, et ammooniumkloriid laguneb soojendamisel ammoniaagiks ja kloorvesinikuks.
8. Mitu protsenti lämmastikku sisaldub ammooniumnitraadis? Mitu kilogrammi seda väetist tuleb külvata 10 ha põllule, kui 1 ha lämmastikuvajadus on 20 kg?
9. Mitu kilogrammi ammooniumvesinikkarbonaati saadi, kui süsihappega reageeris 17 kg ammoniaaki ja saagise protsent oli 98?
10. Mitu grammi ammooniumkloriidi saadi, kui reaktsiooniks võeti 35 g ammoniaaki ja 73 g kloorvesinikku?
11. Mitu liitrit vesinikku ja lämmastikku vajatakse 1000 liitri ammoniaagi sünteesiks, kui saagise protsent on 85?
12. Põllule tuli külvata lämmastikväetisi, arvestades 30 kg lämmastikku ha kohta. Kui palju kulub ühele ha-le a) 90%-list kaaliumnitraati, b) 90%-list ammooniumnitraati?
13. Koostada ammooniumisoola valem, mille koostises on a) S — 24,24%; H — 6,06%; N — 21,2%; O — 48,5%; b) N — 35%; H — 5%; O — 60%.
14. Milline kogus soola tekkis, kui väävelhappega neutraliseeriti 40 g 20%-list ammoniaagi lahust?

§ 4. Lämmastiku oksiidid.

Lämmastik moodustab hapnikuga mitmeid oksiide:

N_2O_5 — dilämmastikpentoksiid on tahke kristalne aine, mis annab veega reageerimisel lämmastikhappe (HNO_3);

NO_2 — lämmastikdioksiid on punakaspruun gaas;

N_2O_3 — dilämmastiktrioksiidi tuntakse ainult madalal temperatuuril sinise vedelikuna. Temale vastab lämmastikushape (HNO_2);

NO — lämmastikoksiid on värvuseta gaas;

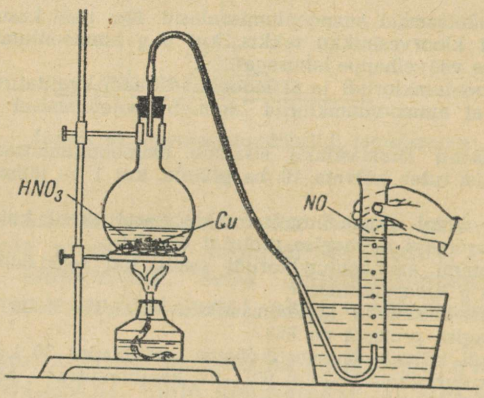
N_2O — dilämmastikoksiid on värvuseta gaas.

Milline on lämmastiku valents toodud ühendites?

Lämmastiku oksiididest on tähtsamad lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid.

L ä m m a s t i k o k s i i d (NO). Lämmastikoksiid on värvuseta, vees vähe lahustuv gaas. Ta ei moodusta veega happeid.

Laboratoorselt on lämmastikoksiidi võimalik saada lahjendatud lämmastikhappe toimel vasesse.



Joonis 82. Lämmastikoksiidi saamine vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega.

Katse 1. Asetame kolbi (joonis 82) vaselaaste ja valame neile lahjendatud lämmastikhapet. Suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru ning soojendame. Kui kolvis algab tugev gaasi eraldumine, kogume teda vee all. Silindrisse koguneb värvuseta gaas — see ongi lämmastikoksiid.

Toimunud reaktsiooni väljendame reaktsioonivõrranditena faasides:

I $2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO + [3\,O]$

II $3\,Cu + [3\,O] = [3\,CuO]$

III $[3\,CuO] + 6\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$

Summaarne reaktsioonivõrrand:

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

Nagu reaktsioonivõrrandist nähtub, redutseerub lämmastikhape lämmastikoksiidiks. Lämmastikhappes on lämmastik viievalentne, tekkivas lämmastikoksiidis aga kahevalentne. Vask aga oksüdeerub, muutudes positiivselt kahevalentseks vaskiooniks.

Kuna nimetatud reaktsioonil toimub elementide valentsi muutumine, on siin tegemist redutseerumis-oksüdeerumisreaktsiooniga ehk lühendatult redoks-reaktsiooniga. Redoks-reaktsioonidel võrdub redutseerija poolt loovutatud elektronide arv oksüdeerija poolt juurdevõetud elektronide arvuga. See õngi aluseks redoks-reaktsioonide võrrandite koostamisel.

Koostame lahjendatud lämmastikhappe ja vase vahelise reaktsiooni võrrandi järgmiselt:

I. Kirjutame välja reaktsiooni skeemi ja määrame elementide valentsid:

$$\overset{+5}{HNO_3} + \overset{0}{Cu} = \overset{+2}{Cu(NO_3)_2} + H_2O + \overset{+2}{NO}$$

Positiivselt viievalentne lämmastik esineb siin oksüdeerijana, vask aga redutseerijana.

II. Koostame võrrandid, mis näitavad elektronide üleminekut:

$$\begin{array}{l|c||l} Cu - 2e = Cu^{2+} & 3 & 3\,Cu - 6e = 3\,Cu^{2+} \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 2 & 2\,N^{5+} + 6e = 2\,N^{2+} \end{array}$$

Selleks et liidetud ja loovutatud elektronide arv oleks võrdne, korrutame esimest võrrandit kolmega ja teist kahega.

III. Leiame koefitsiendid:

Elektronide arvu võrdsustamisest selgub, et kolme aatomi vase oksüdeerimiseks kulub kaks molekuli lämmastikhapet. Kolmest vase aatomist tekib aga ka kolm molekuli vasknitraati. Seega kulub vasknitraadi tekkeks omakorda kuus molekuli lämmastikhapet. Kokku kulub $2 + 6 = 8$ molekuli lämmastikhapet. Vee molekulide arvu leiame võrrandi vasakul ja paremal poolel olevate vesiniku ja hapniku aatomite arvu võrdlemisel.

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

Millisel viisil võib veel saada lämmastikoksiidi?

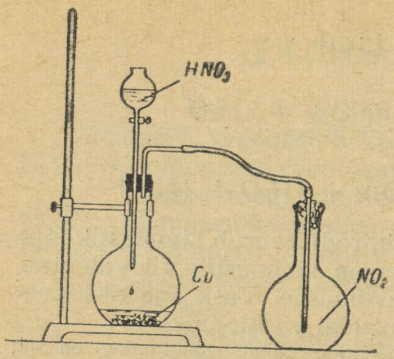
Tutvume nüüd kogutud lämmastikoksiidiga.

Katse 2. Suleme silindri, millesse on kogutud NO, vee all ja võtame ta veest välja. Pöörame silindri suudmega ülespoole ja avame ta.

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

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Lämmastikdioksiidi kasutatakse lämmastikhappe tootmisel.



Joonis 83. Lämmastikdioksiidi saamine laboratoorselt.

Lämmastikdioksiid (NO_2). Laboratoorseteks katseteks saadakse lämmastikdioksiidi vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega.

Katse 1. Asetame kolbi mõned vaselaastud ning valame neile kontsentreeritud lämmastikhapet. Reaktsioon kulgeb soojendamiseta. Eralduva lämmastikdioksiidi kogume, nagu on näidatud joonisel 83. Jälgime lämmastikdioksiidi värvust ning tutvume kolbi asetatava vatitüki abil tema lõhnaga. (Ettevaatust! Mürgine!)

Mis võimaldab koguda lämmastikdioksiidi kolbi, mille suue on suunatud ülespoole?

Reaktsiooni väljendame järgmiste faasidena:

I $2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO_2 + [O]$

II $Cu + [O] = [CuO]$

III $[CuO] + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$

Summaarne reaktsioonivõrrand: $4\,HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2\uparrow$

Vask oksüdeerub kontsentreeritud lämmastikhappes vask(II)-oksiidiks. Viimane moodustab lämmastikhappega vasknitraadi ja vee. Lämmastikhape redutseerub samal ajal aga lämmastikdioksiidiks. Nii nagu kontsentreeritud väävelhape, on ka kontsentreeritud lämmastikhape hea oksüdeerija ning oksüdeerib metalle.

Lämmastikdioksiidil on eriline terav lõhn. Ta on õhust raskem. Jahtumisel muutub lämmastikdioksiid kollakaks vedelikuks, mis tardub temperatuuril —10° C värvuseta kristalseks massiks.

Tutvume nüüd lämmastikdioksiidi keemiliste omadustega.

Katse 2. Valame kolbi, millesse kogusime lämmastikdioksiidi, vett ja loksutame. Kolvi sisu muutub värvusetuks. Paneme saadud lämmastikdioksiidi lahusesse lakmuspaberi — see värvub punaseks.

Järelikult lämmastikdioksiid, lahustudes vees, reageerib veega ja moodustab happe:

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

Toodud reaktsioon kulgeb tööstuses lämmastikhappe saamisel.

Lämmastikdioksiid on tugev oksüdeerija. Mõned ained põlevad temas, võttes talt hapniku ära. Suur tähtsus on näiteks reaktsioonil, milles lämmastikdioksiid oksüdeerib vääveldioksiidi väävel-

trioksiidiks. Seda reaktsiooni kasutatakse väävelhappe tootmisel tornmeetodil.

Katsed lämmastikdioksiidiga tuleb tema mürgisuse tõttu teha tõmbekapis.

Küsimusi ja ülesandeid.

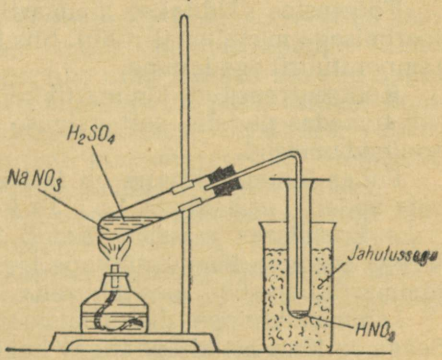
1. Kirjutada kõigi lämmastiku oksiidide valemid ja määrata lämmastiku valents neis. Kuidas neid oksiide nimetatakse?
2. Nimetada lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi füüsikalisi omadusi.
3. Kuidas saadakse laboratooriumis lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
4. Kuidas on võimalik lämmastikoksiidi eraldada lämmastikdioksiidist?
5. Millega seletate nähtust, et pärast äikest võib vihmavees vähesel määral esineda lämmastikhapet?
6. Milleks kasutatakse lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi?
7. Lämmastiku ühend hapnikuga sisaldab 46,66% lämmastikku ja 53,34% hapnikku. Leida selle ühendi valem.
8. Arvutada lämmastikdioksiidi tihedus vesiniku suhtes, tihedus õhu suhtes, ühe liitri kaal normaaltingimustel, ühe grammi ruumala ja kahe mooli ruumala.
9. Kui palju lämmastikoksiidi tekib, kui reageerivad: a) 16 g lämmastikku ja 17 g hapnikku, b) 45 liitrit lämmastikku ja 44,8 liitrit hapnikku?
10. Mitu grammi lämmastikdioksiidi võib saada a) 2 mooli, b) 60 grammi, c) 11,2 liitri lämmastikoksiidi oksüdeerimisel?

§ 5. Lämmastikhape (HNO_3).

Lämmastikhape on tähtsaimaks lämmastiku hapnikuühendiks. Teda tundsid juba alkeemikud.

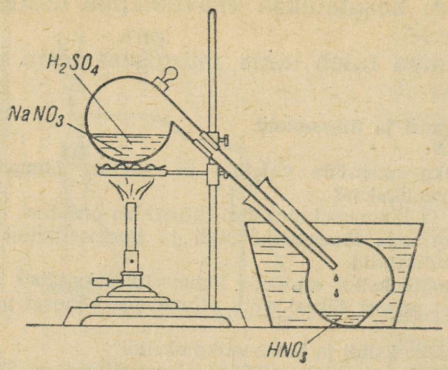
1. Lämmastikhappe saamine laboratooriumis.

Katse 1. Võtame katseklaasi naatriumnitraati ($^1/_5$ ruumalast) ning lisame sellele ettevaatlikult kontsentreeritud väävelhapet (joonis 84). Segame aineid klaaspulgaga nii, et kogu naatriumnitraat oleks happega niisutatud. Suleme nüüd katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Toru otsa juhime katseklaasi, mida jahutame lume või külma veega. Soojendame reageerivaid aineid ning jälgime lämmastikhappe tekkimist:



Joonis 84. Lämmastikhappe saamine väävelhappe toimel naatriumnitraadisse.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$



Joonis 85. Seadis lämmastikhappe saamiseks laboratooriumis (suuremas koguses).

Kuna lämmastikhape on lenduv aine, eralduvad tema aurud ning liiguvad mööda gaasijuhtetoru kogujasse. Seal kondenseeruvad lämmastikhappe aurud vedelaks lämmastikhappeks.

Suurema koguse lämmastikhappe saamiseks tehakse katse retordis (joonis 85).

2. Lämmastikhappe omadused.

Katsel saadud lämmastikhape on kollaka värvusega, mis on tingitud happe lagunemisel tekkiva lämmastikdioksiidi värvusest.

Lämmastikhappe lagunemist võib väljendada järgmise reaktsioonivõrrandina:

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

Siit ilmneb ka lämmastikhappe oksüdeerimisvõime. Kuidas?

Tööstustes välditakse lämmastikhappe lagunemist tema destilleerimisega madalamal rõhul. Siis keeb lämmastikhape madalamal temperatuuril ega lagune.

Kontsentreeritud lämmastikhapet säilitatakse pimedas kohas või tumedas pudelis, sest valguse toimel ta laguneb samuti nagu soojendamiselgi.

Puhas lämmastikhape on iseloomuliku terava lõhnaga värvuseta vedelik, erikaaluga 1,53. Ta keemispunkt on 86° C. Läbipaistvaks kristalseks massiks tardub lämmastikhape —41° C juures. Veega seguneb lämmastikhape igasuguses vahekorras. Müügil on lämmastikhape 68%-lise lahusena.

Lämmastikhappe dissotsiatsiooniaste on 0,1 *n* lahuses 92%. Seega on lämmastikhape tugev hape.

Keemiliselt aktiivse (tugeva) happena reageerib lämmastikhape aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega, moodustades seejuures lämmastikhappe soolasid — n i t r a a t e.

Lämmastikhape oksüdeerijana.

Lämmastikhappe kõige iseloomulikumaks omaduseks on tema oksüdeerimisvõime.

Katse 1. Soojendame katseklaasis laboratoorselt valmistatud kontsentreeritud lämmastikhapet kuni keemiseni ning viskame sellesse tükikese hõõguvat sütt. See põleb happes edasi, kusjuures eraldub pruuni lämmastikdioksiidi:

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

Oksüdeerides süsiniku süsinikdioksiidiks, redutseerub lämmastikhape ise lämmastikdioksiidiks.

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

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

Ka reageerimisel metallidega ilmneb hästi kontsentreeritud lämmastikhappe oksüdeeriv toime (näiteks vase reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega). Lämmastikhappe lagunemisel eralduv hapnik reageerib metallidega, moodustades oksiide. Need reageerivad kohe uute lämmastikhappe molekulidega, moodustades nitraate (vt. lk. 136).

Samuti reageerib kontsentreeritud lämmastikhape ka teiste metallidega, oksüdeerides neid. Seejuures tekivad nitraadid, lämmastiku oksiidid ja vesi. Erinevalt teistest hapetest ei teki lämmastikhappe reageerimisel metallidega vesinikku.

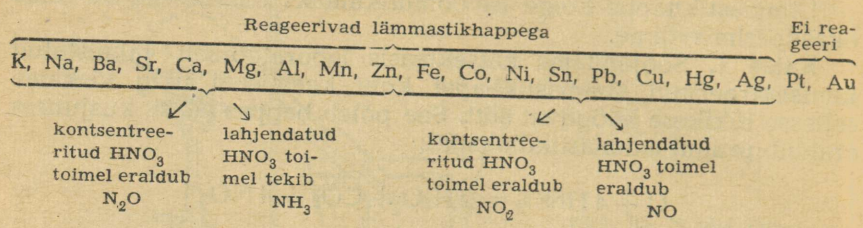
Ka lahjendatud lämmastikhape oksüdeerib metalle (näiteks vase reageerimine lahjendatud lämmastikhappega; vt. lk. 135).

Raud, alumiinium ja nikkel ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega. Oksiidikiht, mis tekib lämmastikhappe toimel nende metallide pinnale, on väga tihe ning kaitseb metalle happe edasise toime eest. Tänu raua ja alumiiniumi passiivsusele kontsentreeritud lämmastikhappe suhtes võib neist metallidest valmistatud aparatuuri ja nõusid kasutada kontsentreeritud lämmastikhappega töötamisel ning tema transportimisel ja säilitamisel.

«Metallide kuningas» kuld ei reageeri kontsentreeritud lämmastikhappega. Küll aga «lahustub» kuld nn. kuningvees, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest. Kuningveega reageerib ka plaatina.

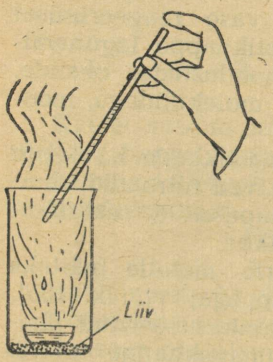
Lämmastikhape võib redutseeruda $\overset{+4}{N}O_2$, $\overset{+2}{N}O$, $\overset{+1}{N_2}O$ ja $\overset{-3}{N}H_3$-ni, olenevalt happega reageerivatest ainetest ja happe kontsentratsioonist.

Lämmastikhappe toimet metallidesse selgitab üldjuhul järgmine skeem:



Lämmastikhapet kui tugevat oksüdeerijat iseloomustavad veel järgmised katsed.

Katse 2. Valame katseklaasi, milles on lakmuse või indigo lahus, kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahus valastub. Viime nüüd paar tilka kontsentreeritud lämmastikhapet värvitud riidetükile. Riide värvus kaob.



Joonis 86. Tärpentiniõli süttimine lämmastikhappes.

Katse 3. Valame tiiglisse veidi kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhapet (ruumalalises vahekorras 1 : 1). Asetame tiigli suuremasse keeduklaasi, mille põhjas on liiva. Tilgutame nüüd hapete segusse sooja tärpentiniõli (joonis 86). Tärpentiniõli süttib ja põleb pika leegiga. Eraldub pruun gaas — lämmastikdioksiid.

Märkus. Katse läbiviimisel tuleb olla väga ettevaatlik. Ei tohi kummarduda põleva tärpentiniõli kohale.

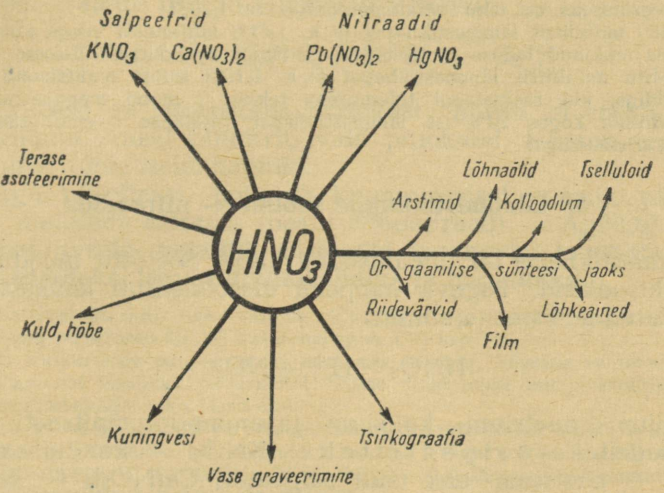
Katsetest järeldame, et lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Teda tuleb eemal hoida põlevatest ainetest (saepuru, puulaastud, õled jne.), et ei tekiks tulekahju.

Nahale sattudes tekitab kontsentreeritud lämmastikhape sellele kollase pleki. Mahapesemata hape võib tekitada aga haavu.

Kokkuvõte.

Lämmastikhape on värvuseta vedelik, mis laguneb kergesti. Ta reageerib kõigi metallidega peale kulla ja plaatina, redutseerudes seejuures NO_2, NO, N_2O või NH_3-ni. Lämmastikhape on hea oksüdeerija. Ta moodustab kergesti soolasid, mis lahustuvad hästi vees. Lämmastikhape on erakordselt sööbiv.

Lämmastikhappe kasutamisest annab ülevaate järgmine skeem.



Joonis 87. Lämmastikhappe peamised kasutusalad.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mitmeprotsendiline lämmastikhape saabub müügile laboratoorseteks vajadusteks? Leida tabelist (lk. 201) sellise lämmastikhappe erikaal.
2. Mitmealuseline hape on lämmastikhape?
3. Nimetada lämmastikhappe üldisi ja spetsiifilisi omadusi.
4. Kirjutada reaktsioonivõrrand lämmastikhappe dissotsieerumise kohta vesilahustes.
5. Kirjutada molekulaarsed ja ioonilised võrrandid lämmastikhappe reageerimise kohta kaltsiumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadiga.
6. Vase reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega muutub tekkiv lahus roheliseks, vee lisamisel aga siniseks. Anda seletus ja kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
7. Miks lisatakse katses tärpentiniõli süttimise kohta kontsentreeritud lämmastikhappes viimasele kontsentreeritud väävelhapet?
8. On antud vask, vask(II)oksiid, lahjendatud lämmastikhape ning muud vajalikud vahendid. Saada kahe erineva reaktsiooni abil vasknitraati ning eraldada see tahke ainena. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
9. Valada vaskplekile või mõnele vase sulamile paar tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Kirjeldada toimuvat ja kirjutada reaktsioonivõrrand. Kuidas saab kindlaks teha, kas ese on kullast?
10. Teha katseliselt kindlaks, millises antud katseklaasis on sool-, väävel- ja lämmastikhape. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
11. Mitu kilogrammi kaaliumnitraati vajatakse 30 grammi 63%-lise lämmastikhappe saamiseks?
12. Leida lämmastiku valents ühendis, millel on järgmine koostis: 63,2% lämmastikku ja 36,8% hapnikku.

13. Koostada reaktsioonivõrrand kontsentreeritud lämmastikhappe lagunemise kohta kuumutamisel ja arvutada, mitu grammi lämmastikdioksiidi tekib 0,75 mooli lämmastikhappe lagundamisel?

14. Mitu milliliitrit lämmastikhapet kulub 22,2 grammi kaltsiumhüdroksiidi neutraliseerimiseks, kui lämmastikhappe erikaal on 1,303?

15. 160 milliliitrit lämmastikhapet (e.-k. 1,412) lahjendati veega kuni 0,5 liitrini. Leida tekkinud lahuse protsendiline ja molaarne kontsentratsioon.

16. Mitu milliliitrit lämmastikhapet (e.-k. 1,198) kulus reaktsioonil magneesiumoksiidiga, kui reaktsiooni tulemusena tekkis 3 mooli magneesiumnitraati?

17. Milline kogus 20%-list lämmastikhapet vajatakse reageerimiseks 10 g kaltsiumkarbonaadiga?

3. Lämmastikhappe soolad — nitraadid.

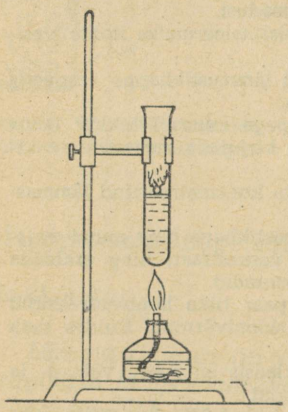
Lämmastikhape on ühealuseline hape. Seetõttu moodustab ta vaid lihtsoolasid. Tugeva happena dissotsieerub lämmastikhape lahjendatud lahustes täielikult:

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

Kaalium-, naatrium-, kaltsium- ja ammooniumnitraati nimetatakse sageli ka **salpeetriteks** (KNO_3 — kaaliumsalpeeter, $NaNO_3$ — naatrium- ehk tšiili salpeeter, $Ca(NO_3)_2$ — kaltsium- ehk lubisalpeeter, NH_4NO_3 — ammooniumsalpeeter).

Enamik lämmastikhappe soolasid lahustub hästi vees (vt. tabel lk. 200). Tavalistel tingimustel on nitraadid püsivad. Kuumutamisel nad aga lagunevad.

Katse 1. Puistame katseklaasi kaaliumnitraati ja soojendame. Kui sula kaaliumnitraadi pinnale hakkab kerkima gaasimullikesi, viskame sinna hõõguva söetükikese. Süsi põleb sulas kaaliumnitraadis edasi, hüpeldes selle pinnal (joonis 88).



Joonis 88. Söe põlemine kaaliumnitraadis.

Väävel põleb sulas kaaliumnitraadis pimestava leegiga.

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

Katsetest järeldub, et kuumutamisel kaaliumnitraat laguneb, kusjuures eraldub hapnikku. Reaktsioonivõrrand on järgmine:

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

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

Aktiivsete metallide nitraatide kuumutamisel eraldub hapnikku ning tekivad lämmastikushappe soolad — nitritid.

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

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

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

Nagu katsest ja reaktsioonivõrrandist nähtub, ei eraldu pliinitraadi kuumutamisel pliinitrit, vaid pliioksiid. Ka siin eraldub kuumutamise tulemusena hapnikku.

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

Vähemaktiivsete metallide nitraadid lagunevad kuumutamisel metalli oksiidideks, lämmastikdioksiidiks ja hapnikuks.

Kaaliumnitraat kuulub ühe vanima lõhkeaine — musta püssirohu koostisse. Musta püssirohtu hakati kasutama juba XVI sajandil.

Katse 3. Valmistame paar grammi musta püssirohtu. Segame eelnevalt peenestatud lähteaineid hoolikalt paberilehel. Viime nüüd püssirohu plekitükile ning süütame selle tõmbekapis pika pirru abil.

Püssirohu põlemine toimub vaid kaaliumnitraadi lagunemisel eralduva hapniku arvel. Selles võib veenduda, kui süüdata püssirohi hõõguva traadiga või elektrisädemega süsihappegaasi atmosfääris. Püssirohi põleb süsihappegaasis samuti nagu õhus, kuigi süsihappegaas ei soodusta põlemist.

Musta püssirohu plahvatamist võib väljendada järgmise reaktsioonivõrrandina:

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

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

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

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

Katse 4. Puistame hõõguvale puusõetükile veidi mingit nitraati, mis on eelnevalt peenestatud. Täheldame väikseid pahvatusi.

Kuumutatud söel annavad pahvatusi kõik nitraadid, mistõttu neid saab nimetatud katse abil tõestada.

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

Nitraate kasutatakse kõige enam väetistena põllumajanduses, kusjuures tähtsaimaks neist on ammoonium-, kaltsium- ja naatriumnitraat.

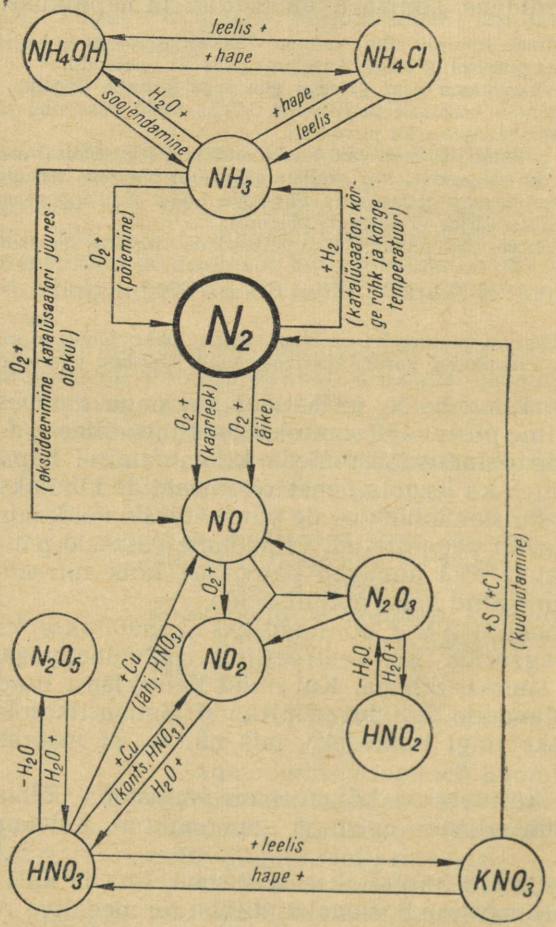
Kaaliumnitraati kasutatakse väetisena, liha ja kala konserveerimisel (kaaliumnitraadiga soolatud lõhe on meeldiva roosa värvusega), musta püssirohu valmistamisel ja mujal.

Tähtsamaks nitraadiks on veel hõbenitraat («põrgukivi»), mida kasutatakse meditsiinis peitsina limanahkade põletike puhul ja soolatüügaste «põletamiseks», fotoasjanduses, galvanoplastikas hõbetamiseks ning keemialaboratooriumides. (Milleks kasutatakse hõbenitraati keemialaboratooriumides?)

Enamik nitraate on valge värvusega kristalsed ained. Vasknitraat moodustab siniseid kristalle.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada nitraatide omadustest.
2. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste nitraatide saamise kohta kahel erineval viisil: a) NH_4NO_3, b) $Cu(NO_3)_2$ ja c) $Ca(NO_3)_2$.



Joonis 89. Lämmastiku ja tema ühendite seose skeem.

3. Vastavalt varemesitatud skeemile redutseerub lahjendatud lämmastikhape tsingiga reageerimisel kuni ammoniaagini. Miks ei eraldu aga seejuures gaasilist ammoniaaki?

4. Nimetada nitraate, mida kasutatakse a) väetistena, b) lõhkeainete valmistamisel.

5. Juhindudes joonisel 89 toodud skeemist, koostada reaktsioonivõrrandid lämmastikuühendite tekkimise kohta ja nimetada vastavate reaktsioonide kulgemise tingimusi.

6. Kirjutada võrrandid reaktsioonide kohta, mis toimuvad naatrium- ja vasknitraadi kuumutamisel.

7. Katseklaasides on järgmised nitraadid: naatriumnitraat, kaaliumnitraat, ammooniumnitraat, vasknitraat. Teha nende kvalitatiivne määramine.

8. Arvutada, mitu liitrit gaase eraldub normaaltingimustel 100 g musta püssirohu põlemisel?

9. Mitu liitrit lämmastikoksiidi võib saada 12,8 g vase reageerimisel lahjendatud lämmastikhappega?

10. Mitu grammi kaaliumnitraati tuleb kuumutada, et tekiks 5600 milliliitrit hapnikku, kui kaaliumnitraat sisaldab 95% puhast soola?

11. 40 g 63%-list lämmastikhapet neutraliseeriti 14,4 g kaltsiumhüdroksiidiga. Mitu grammi kaltsiumnitraati tekkis?

12. 3 kg 40%-list lämmastikhapet neutraliseeriti ammoniaagi vesilahusega. Mitu a) mooli ammoniaaki, b) kilogrammi 25%-list ammoniaagi lahust neutraliseeriti?

§ 6. Lämmastikväetised.

Et saada põldudelt rikkalikku saaki, peab muld sisaldama küllaldasel määral taimedele vajalikke toiteelemente ja eeskätt lämmastikuühendeid.

Mulla lämmastikuvajaduste rahuldamiseks kasutatakse sõnnikut, virtsa, komposti, turvast ning kasvatatakse ristikut. Produktiivse maaviljeluse juures ei piisa aga sellest, nn. bioloogilisest lämmastikust. Pealegi on bioloogilise lämmastiku mõju aeglane. Keemiatööstuses toodetavad lämmastikväetised seevastu mõjuvad kiiresti, neid on hea transportida ja põllule või karjamaale külvata (spetsiaalsed külvikud, taimetoitjad, külvamine lennukilt jne.). Selle nn. tehnilise lämmastiku küllus peabki tagama suured saagid põllumajanduses.

Nõukogude Liidu rahvamajanduse arendamise seitsme aasta plaani kohaselt toodetakse 1965. aastal mineraalväetisi juba 35 miljonit tonni. See on kolm korda enam kui 1958. aastal.

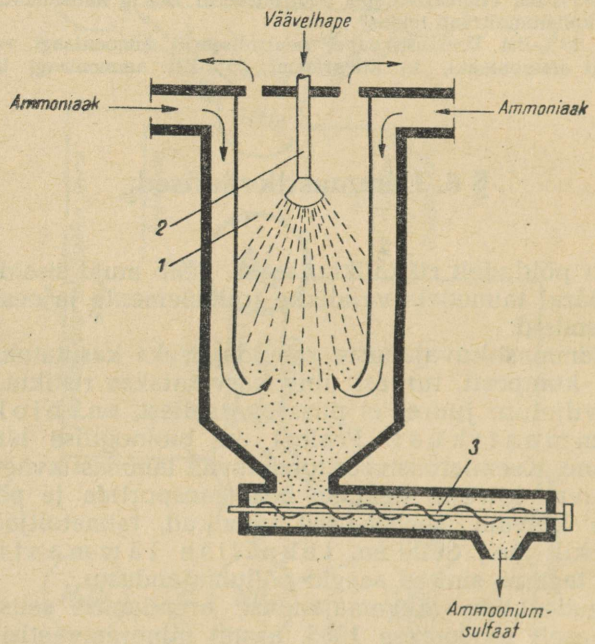
Tähtsaimaks lämmastikväetiseks on ammooniumnitraat — NH_4NO_3. See on valge või kollakasvalge kristalne aine. Ammooniumnitraat on üks kontsentreeritumaid lämmastikväetisi. Tehniline produkt sisaldab 33—34% lämmastikku. Ammooniumnitraat on väga hügroskoopne. Säilitamisel ta paatub ning pikemaajalisel niiskes õhus seismisel isegi lahustub õhust seotud vees. Seepärast tuleb teda säilitada kuivas kohas. Hügroskoopsuse vähendamiseks granuleeritakse ammooniumnitraati. Happeliste

muldade väetamiseks on ammooniumnitraadile vaja lisada jahvatatud lubjakivi või siis lubjata mulda. Vastasel korral on väetise toime minimaalne.

Tähtsuselt teiseks lämmastikväetiseks on ammooniumsulfaat — $(NH_4)_2SO_4$. Tehniline produkt sisaldab umbes 20% lämmastikku. Ammooniumsulfaat on valge või sinakashall peenekristalliline aine. Säilitamisel ta ei paatu. Selle väetise lihtsaim tootmise meetod seisneb väävelhappe neutraliseerimises ammoniaagiga:

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

Joonisel 90 on kujutatud ammooniumsulfaadi valmistamist nn. neutraliseerimiskambris. Selle meetodi kohaselt pihustatakse väävelhape kambri sisemisse ruumi, kuna kambri välimisse



Joonis 90. Ammooniumsulfaadi tootmine kuivmenetluse teel:
1 — reaktsioonikamber, 2 — pihusti, 3 — tigu.

ruumi juhitakse samaaegselt gaasiline ammoniaak. Niisugustes tingimustes reageerib iga piisk väävelhapet silmapilkselt ammoniaagiga ning muutub ammooniumsulfaadiks. Neutraliseerumisreaktsioonil vabaneva soojuse tõttu aurustub vesi ning lahkub

kambrist, kuna kuivad ammooniumsulfaadi kristallid langevad kambri põhja, kust nad transportööriga lattu toimetatakse.

Nimetatud menetlus on väga efektiivne ning võimaldab valmistada toodet, mis sisaldab vaid vähesel määral niiskust ja vaba väävelhapet.

Et kokku hoida kallist väävelhapet, on viimasel ajal hakatud ammooniumsulfaadi tootmiseks kasutama teisi sulfaate, näiteks kipsi, looduslikku naatriumsulfaati (mirabiliiti) jt. Selleks juhitakse kipsi suspensiooni vees või mirabiliidi lahusesse rõhu all süsinikdioksiidi ja ammoniaaki.

Viimasel juhul saadakse ammooniumsulfaadi kõrval ka naatriumvesinikkarbonaati (söögisoodat).

Mittepaatuv on ka segaväetis ammooniumsulfaat-nitraat (montaansalpeeter) — $(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3$. See on valge kristalne aine, mille lämmastikusisaldus on 26%.

Tahketest lämmastikväetistest tuleb märkida veel kaltsiumnitraati ehk nn. lubisalpeetrit — $Ca(NO_3)_2$, naatriumnitraati — $NaNO_3$, kaltsiumtsüaanamiidi — $CaCN_2$, karbamiidi — $CO(NH_2)_2$ jt.

Karbamiid on kõige kontsentreeritum tahke lämmastikväetis. Tehniline karbamiid sisaldab kuni 46% lämmastikku. Seega sisaldab ta 100 korda rohkem lämmastikku kui sõnnik. Karbamiidi lisatakse ka loomasöödale selle toiteväärtuse tõstmiseks.

Nimetatud lämmastikväetised lahustuvad kõik väga hästi vees. Sellest tingituna on nende toime kiire. Niisketel või niisutatavatel aladel ei ole aga neid väetisi otstarbekohane kasutada, sest vesi uhub nad kiiresti mullast ära. Sellistel aladel kasutatakse vees halvasti lahustuvaid väetisi.

Vedelate lämmastikväetistena kasutatakse vedelat ammoniaaki (82%-line lämmastiku sisalduvus). Vedelat ammoniaaki tuleb säilitada ja transportida kõrget survet taluvates paakides.

Viimastel aastatel suureneb aga pidevalt ammoniaagi 25%-lise vesilahuse kasutamine lämmastikväetisena. Selle transpordiks pole vaja korrosioonikindlast terasest tsisterne, vaid võib kasutada tavalisi tsisterne.

Kuna vedelväetiste transport ja muldaviimine on ligi poole odavam kui tahkete väetiste puhul, on neil väetistel meie põllumajanduses suur tulevik. Vedelväetise (NH_3 25%-lise vesilahuse) tootmine organiseeritakse ka Eesti NSV-s Kohtla-Järve põlevkivi töötlemise kombinaadis.

Bakterväetistest kasutatakse kõige enam nitragiini ja asotogeeni.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tähtsamaid tahkeid ja vedelaid lämmastikväetisi.
2. Kuidas mõjutab lämmastik taimede kasvu?
3. Kuidas leida, kui palju ühte või teist lämmastikväetist on vaja antud põllu väetamiseks?

4. Millisel teel suurendatakse meie maa teraviljatoodangut vastavalt NLKP KK 1963. a. detsembripleenumi otsustele?

5. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta:

$$N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

6. On antud kaks katseklaasi erinevate lämmastikväetistega. Tehke kindlaks, mis väetised need on (kasutada väetiste määramise tabelit lk. 197).

7. Saada ammooniumsulfaadist lähtudes ammoniaaki ja kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

8. Määrata, millises antud katseklaasis on ammooniumkloriid, millises kaaliumnitraat.

9. Katseklaasis on ammoniaagi lahus, millele on lisatud naatriumkloriidi. Saada sellest segust keedusool puhtal kujul.

10. Milline järgmistest väetistest on kõige lämmastikurikkam: $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$? Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus neis.

11. Milline kogus karbamiidi võib asendada 1 tonni ammooniumsulfaati?

12. Kui palju ammooniumnitraati (sisaldab 35% lämmastikku) on vaja külvata 1 ha kohta, kui lämmastiku norm on 30 kilogrammi ha-le?

13. Kui palju ammooniumsulfaati tuleb külvata 40 ha põllule, et teravili saaks pealtväetamisega 15 kg lämmastikku ha kohta?

§ 7. Lämmastiku ringkäik looduses.

Nagu teada, on lämmastik organismide elutähtsaks elemendiks. Kuidas saavad taimed neile vajalikku lämmastikku? Õhus on teatavasti lämmastikku ruumalaliselt 78%. Suurem osa taimedest aga hukkub sellises lämmastiku külluses, kui põllule ei viida lämmastikuühendeid. Katsed on näidanud, et taimed võivad kasvada ja areneda vaid siis, kui mullas esineb lahustuvaid toitesoolasid, eelkõige aga nitraate [$Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3 jt.]. Neid ja teisi soolasid, mis on tavaliselt mullavees lahustunud, omastavad taimed juurte abil ja töötavad nad ümber orgaanilisteks aineteks, sealjuures organismile spetsiifilisteks valkudeks.

Väikestes kogustes leidub nitraate igas taimestikuga kaetud mullas. Millega see on seletatav? Kuidas satuvad nitraadid mulda, sest kui neid juurde ei tekiks, ei leiduks neid ka mullas? Järgnevalt käsitlemegi protsesse, mis annavad neile küsimustele vastused.

1. Atmosfäärsed protsessid, mille tulemusena muld rikastub lämmastikuga.

Nagu varem õpitud, on lämmastik harilikul temperatuuril inertne ning võib õhus püsida koos sellise reaktsioonivõimelise ainega nagu hapnik, ilma et nende vahel toimuks keemilist reaktsiooni. Olukord aga muutub kohe, kui tekivad vastavad tingimused. Äikese ajal moodustub lämmastikust ja hapnikust välgu toimel tohututes hulkades lämmastikoksiidi:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

Lämmastikoksiid, puutudes kokku õhuhapnikuga, tekitab pruuni gaasi — lämmastikdioksiidi:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Lämmastikdioksiid aga tekitab vihmaveega reageerimisel lämmastikhappe:

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

Lämmastikhapet leidub äikese ajal vihmavees liitri kohta 0,2—2 milligrammi. Sattudes koos vihmaga mulda, reageerib lämmastikhape mullas leiduvate sooladega, moodustades nitraate. Näiteks:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Äike üksi muidugi ei suuda taastada lämmastiku kadusid mullas. Selleks aitavad kaasa mitmesugused bakterite tegevusega seotud protsessid mullas.

2. **Protsessid, mis toimuvad mullas.**

Pärast organismi surma valgud lagunevad. Selle väga keeruka kõdunemisprotsessi tulemusena tekib valkudest muu hulgas ka ammoniaak ja osaliselt vaba lämmastik. Sellest protsessist võtab aktiivselt osa mitu liiki baktereid (kõdubakterid). Peale valkude lagunevad ka loomorganismide jäätmed, näiteks karbamiid [$CO(NH_2)_2$], mis tekib valgu lagunemisel organismides. Bakterite toimel tekib karbamiidist ammoniaak. See on põhjuseks, miks tunneme lautades, käimlates ja mujal, kuhu on kogunenud loomade ja inimeste väljaheiteid, teravat ammoniaagi lõhna.

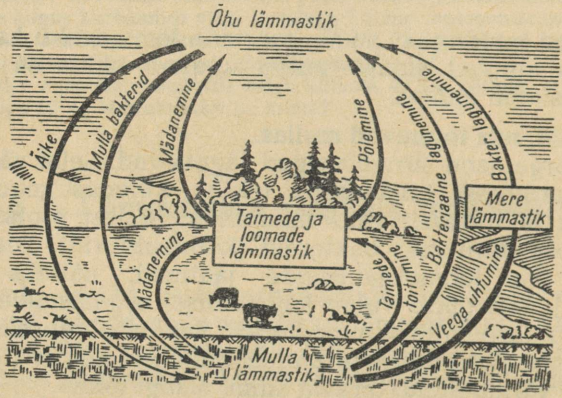
Protsesse, mille tagajärjel orgaanilistes ainetes leiduv lämmastik muutub lõpptulemusena ammoniaagiks, nimetatakse *ammoniseerumiseks*. Osa ammoniaagist, mis on ammoniseerumisel tekkinud, lendub, kuid suurem osa peetakse mullas kinni. Erilised bakterid, nn. *nitrifitseerivad bakterid* oksüdeerivad mullas kinnipeetava ammoniaagi õhuhapniku osavõtul lämmastikhappeks. Nitrifitseerivad bakterid täidavad selle oksüdeerumisprotsessi juures katalüsaatori osa. Lämmastikhappega toimuvad mullas samasugused reaktsioonid nagu atmosfääriliste protsesside tulemusena tekkinud lämmastikhappega. Muld saab nii tagasi väärtuslikke lämmastikuühendeid — nitraate.

Mullas toimuvaid oksüdeerumisprotsesse, millest võtavad osa nitrifitseerivad bakterid, nimetatakse *nitrifitseerumiseks*. Nitrifitseerivate bakterite kaastegevusel on tekkinud ka kõik looduslikud nitraatide lademed.

Käsitledes mulla lämmastikuvaru rikastamist bakterite toimel, tuleb nimetada ka baktereid, mis asuvad liblikõieliste taimede (ristik, lupiin, hernes jt.) juurtel. Need bakterid põhjustavad mügarate tekkimist nimetatud taimede juurtel, mistõttu neid nimetatakse *mügarbakteriteks*. Mügarbakterid saavad vahetult

õhulämmastikust moodustada lämmastikuühendeid, mida liblikõielised taimed siis mügaratest omastavad. Heintaimede — ristiku ja lupiini kasvatamine on üheks teeks põldude rikastamisel lämmastikuga (bioloogiline lämmastik), sest nende taimede jäänused, küntuna mulda, rikastavad seda nitraatidega. Mügarbakterid avastas vene teadlane Voronin.

Mullas leidub ka teisi baktereid, mis suudavad otseselt õhulämmastikku siduda ning seega mulda lämmastikuga rikastada. Need on nn. mullabakterid ehk asotobakterid. Õhust seotud lämmastik satub mulda surnud asotobakteritest. Need bakterid avastas vene teadlane Vinogradski.



Joonis 91. Lämmastiku ringkäik looduses.

Nii täheldame looduses pidevat lämmastiku liikumist. Selles liikumises on nagu kaks suurt «vahejaama» — õhk ja muld. Neis esineb lämmastik kvalitatiivselt erinevana — õhus vaba inertse lämmastikuna, mullas aga seotult, ühenditena. Need kaks lämmastiku vastandlikku esinemisviisi moodustavad üldkokkuvõttes aga ühtse lämmastiku liikumise protsessi. Selles liikumises võib lämmastik sattuda vahetult õhust mulda (äike, asoto- ja mügarbakterid). Vahetult võib aga lämmastik sattuda ka mullast õhku. Viimane toimub nn. denitrifitseerivate bakterite tegevuse tulemusena, mis muudavad mullas olevaid nitraate vabaks lämmastikuks. Mullast uhuvad nitraate välja ka veed, viies neid meredesse. Nende otseste protsesside kõrval viivad taimed osaliselt lämmastikku mullast atmosfääri (põlemisel, kõdunemisel), osa annavad nad aga mullale tagasi. Kokkuvõtlikult kujutab lämmastiku liikumist skeem joonisel 91.

1. Jutustada atmosfääris toimuvatest protsessidest, millega kaasneb õhulämmastiku sidumine.
2. Jutustada protsessidest mullas, mis võimaldavad rikastada mulla lämmastikuvarusid.
3. Kuidas on võimalik a) mügarbakterite, b) asotobakterite tegevust intensiivistada?
4. Millisena leidub lämmastikku looduses?
5. Milleks vajavad taimed ja loomad lämmastikku?
6. Kirjutada reaktsioonivõrrandid järgmiste muundumiste kohta, mille tulemusena satub lämmastik mulda ja nimetada vastavate reaktsioonide kulgemise tingimusi:

$$N_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2$$

7. Nimetada protsesse, mille tulemusena väheneb mulla lämmastikusisaldus.

§ 8. Lämmastikuühendite tootmine.

Viimasel ajal pannakse ikka enam rõhku lämmastikuühendite tootmisele meie maal. Lämmastikuühendeid on ju vaja lämmastikhappe, mineraalväetiste, lõhkeainete, sünteetiliste värvide, arstimite, plastmasside ja paljude teiste ainete valmistamiseks.

NSV Liidus hakati lämmastikuühendeid tootma esimestel viisaastakutel. See etendas tähtsat osa rahvamajanduse arengus ja riigi kaitsevõime kindlustamisel. Nii nagu väävelhapet, kasutatakse ka lämmastikhapet väga paljudes keemiatööstuse harudes pooltootena teiste tarvilike ainete tootmisel. Keemiatööstust, millel põhineb rida otseseid tarbeaineid (värvained, lõhkeained, seep, arstimid jne.) tootvaid tööstusi, nimetatakse *keemia põhitööstuseks*. Peale lämmastik- ja väävelhappe toodab keemia põhitööstus veel teisi happeid ning ka leelisi ja ammoniaaki. Keemia põhitööstus on seotud teiste tööstusharudega. Ta kasutab nende kõrvaltooteid ja jäätmeid. Nii kasutab väävelhappetööstus metallurgiatööstuse jääkaineid, lämmastikhappetööstus koksikeemiatööstuse ja naftatööstuse jääkaineid jne.

Lämmastikuühendite tootmise osatähtsus suureneb veelgi seoses NLKP XXII kongressi poolt seatud ülesannetega — tagada põllumajanduse võimas tõus ning luua lühikese aja jooksul toiduainete küllus. Seitseaastaku jooksul suurendatakse lämmastikväetiste tootmist üle kolme korra, võrreldes 1958. aastaga.

Järgnevalt käsitleme lähemalt lämmastikuühendite tootmise põhiharusid: ammoniaagi, lämmastikhappe ja nitraatide tootmist.

1. Ammoniaagi tootmine tööstuses.

Tööstuses saadakse ammoniaaki peamiselt vesinikust ja lämmastikust:

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

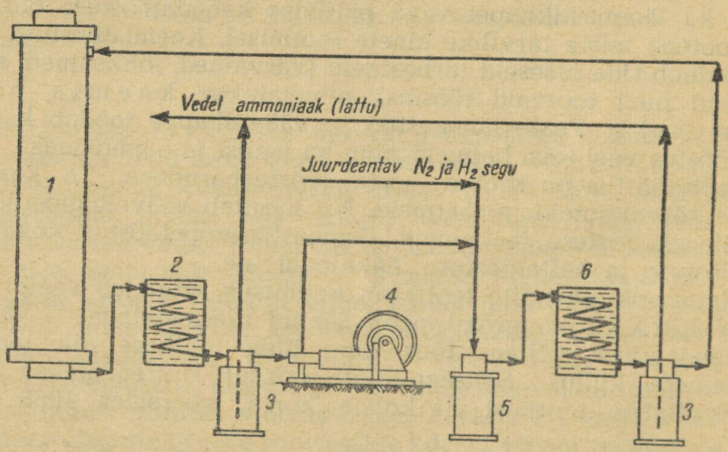
Sellel sünteesiprotsessil on ammoniaagi saagis maksimaalne, kui temperatuur on 400° C ja rõhk 200—1000 at (olenevalt seadmest). Katalüsaatorina kasutatakse odavat, eelnevalt puhastatud rauapulbrit. Lisanditena esinevad katalüsaatoris kaalium- ja alumiiniumoksiid, mis aktiveerivad katalüsaatorit.

Tööstuses kasutatakse ammoniaagi sünteesiks erinevatel rõhkudel töötavaid seadmeid: a) kõrgel (700—1000 at), b) keskmisel (200—300 at) ja c) madalal (80—100 at) rõhul töötavad seadmed. Enamik ammoniaagi sünteesi seadmeid Nõukogude Liidus töötab 300 at rõhul.

Ammoniaagi süntees keskmisel rõhul.

Esimene tööstusliku ammoniaagi sünteesi tehas ehitati 1913. aastal Saksamaal. Nõukogude Liidus hakkas esimene sünteetilise ammoniaagi tehas tööle 1927. aastal. Alates sellest on nõukogude keemikud ja insenerid ammoniaagi sünteesi küllaltki keerukat aparatuuri tunduvalt täiustanud. Kõik ammoniaagi sünteesi aparatuurid Nõukogude Liidus on konstrueeritud ja ehitatud nõukogude inseneride poolt ja nõukogude tehastes.

Ammoniaagi sünteesiks saadakse lämmastikku vedela õhu järkjärgulisel destilleerimisel (fraktsioneerimisel), vesinikku aga veeaurust, koksi-, generaatori- või looduslikust gaasist. Seitse-



Joonis 92. Skeem ammoniaagi tootmise kohta keskmisel rõhul:
1 — süntеesikolonn, 2 — jahuti, 3 — separaator, 4 — pump, 5 — filter, 6 — jahuti.

aastaku lõpuks moodustab loodusliku ja naftagaaside osa selles juba ligi 42%.

Et saada ülevaadet ammoniaagi sünteesi tööstuslikust protsessist, mis viiakse läbi keskmisel rõhul, jälgime skeemi joonisel 92.

Eelnevalt lisanditest puhastatud vesinik ja lämmastik segatakse nii, et ühe mooli lämmastiku kohta tuleks kolm mooli vesinikku ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) ja surutakse kompressorites kokku kuni 300 at rõhuni. Kompressorist väljuvat gaasisegu ei juhita vahetult sünteesikolonni *1*, vaid koos juba süsteemis ringleva gaasiga filtrisse *5* ning jahutisse *6*. Sellega vabanetakse süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi viimastest lisanditest, kuna need lahustuvad vedelas ammoniaagis, mis tekib jahutis. Vedel ammoniaak suunatakse separaatorisse *3*, mis eraldab ta vesinikust ja lämmastikust ning juhib vedela ammoniaagi hoidlasse. Vesiniku ja lämmastiku segu aga suundub nüüd sünteesikolonni. Sinna juhitakse gaasisegu ülalt (joonis 93). Kolonni korpuse *2* ja katalüsaatori karbi seina *3* ning esimese soojusvahetaja *5* vahelise ringkanali *1* kaudu juhitakse gaasisegu edasi kolonni alaossa. Sellega hoitakse ära korpuse ülekuumenemine ning soojendatakse gaasisegu. Et anda gaasisegule vajalik temperatuur, on sünteesikolonni paigutatud kaks soojusvahetajat — alumine soojusvahetaja *5* ning ülemine soojusvahetaja *7*. Viimane asub katalüsaatori karbis *4*. Alumises soojusvahetajas tõstetakse gaasisegu temperatuur läbi soojusvahetaja *5* väljuvate reageerinud kuumade gaaside arvel 300—320° C-ni ning suundub katalüsaatori karpi *4*, kus toimubki ammoniaagi süntees. Temperatuuri reguleerimiseks katalüsaatori karbis juhitakse osa vesiniku ja lämmastiku segu sinna eelnevalt kuumendamata toru *8* kaudu.

Vesiniku ja lämmastiku segu, mis sisaldab 15—20% ammoniaaki, suunatakse läbi soojusvahetaja *5* kolonni alaosast välja jahutisse *2* (joonis 92). Suurem osa ammoniaagist kondenseerub siin vedelaks ammoniaagiks, mis eraldatakse separaatoris *3*. Siit suunatakse vedel ammoniaak hoidlasse. Reageerimata jäänud vesinik ja lämmastik aga suunatakse tsirkulatsioonipumba *4* abil koos juurdeantava gaasiseguga filtrisse *5* ja uuesti ringlusse, kus ta teeb läbi sama tsükli.

Tehnoloogilist protsessi, milles reageerimata jäänud ained eraldatakse reaktsiooni produktist ja suunatakse uuesti reaktsiooniaparaati, nimetatakse ringprotsessiks.

Ringprotsessis saab lähteained täielikult ära kasutada ka pöörduvate reaktsioonide puhul.

Sünteesikolonn kujutab endast paksuseinalist (170—180 mm) eriterasest silindrit, mille kõrgus on 13—15 m ja diameeter 0,1—1 m. Selline sünteesikolonn võib aastas toota 30 000—70 000 tonni ammoniaaki. Käesoleval ajal aga projekteeritakse Nõukogude Liidus sünteesikolonne diameetriga kuni 1,7 m, mis võivad toota kuni 200 000 tonni ammoniaaki aastas.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi sünteesiks?
2. Seletada, kuidas leiab sünteesikolonnis rakendamist vastuvoolu printsiip.
3. Miks ei juhita värsket vesiniku ja lämmastiku segu vahetult sünteesikolonni ja miks suunatakse ringlev gaasisegu sünteesikolonni ülalt?
4. Kuidas eraldatakse ammoniaak vesiniku ja lämmastiku segust?
5. Milleks kasutatakse ammoniaaki?
6. On antud kolm katseklaasi erinevate lahustega. Määrata, milline antud lahustest sisaldab ammooniumioone.
7. Kui palju lämmastikku ja vesinikku on vaja 6 tonni ammoniaagi saamiseks, kui lähteainete kadu moodustab 3%?
8. Milline kogus vesinikku on vaja ammoniaagi sünteesiks, kui lämmastikku on selleks varutud 7000 m^3 (arvestades, et kogu lämmastik kasutatakse reaktsioonil ära ja protsess kulgeb normaaltingimustel)?
9. Ammoniaagi sünteesikolonni tootlikkus on 80 tonni ööpäevas. Kolonnis on 3 m^3 katalüsaatorit. Arvutada, kui palju ammoniaaki võib saada 1 m^3 katalüsaatori kohta tunnis?
10. Sünteesikolonnist väljuv gaasisegu sisaldas 20% ammoniaaki (ruumala järgi). Mitu protsenti vesinikku ja lämmastikku oli selles segus (ruumala järgi)?

2. Lämmastikhappe tootmine.

Kuni XX sajandi kahekümnendate aastateni saadi tööstuses lämmastikhapet tšiili salpeetrist. Tänapäeval saadakse lämmastikhapet peamiselt lämmastikoksiidist. Väiksemas ulatuses saadakse lämmastikoksiidi lämmastiku ja hapniku vahetul reageerimisel elektrikaarleegi meetodil.

Viimasel ajal tehakse edukaid katseid lämmastiku ja hapniku ühinemisreaktsiooni läbiviimiseks radioaktiivse kiirguse toimel, mida annavad tuumareaktoritest saadavad radioaktiivsed ained. Peamine kogus lämmastikhappe tootmiseks vajalikku lämmastikoksiidi saadakse aga käesoleval ajal ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel.

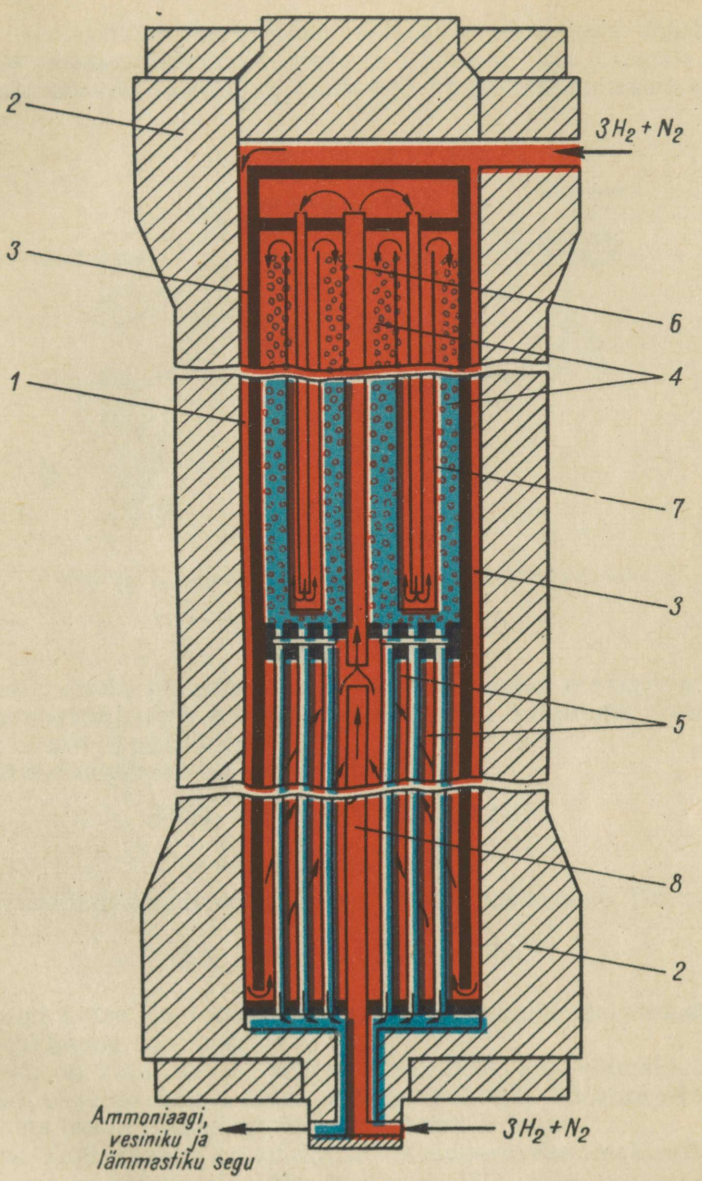
Nagu varem õpitud, põleb ammoniaak hapnikus ning kõrgema temperatuuri juures ka õhus:

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

Sellel reaktsioonil reageerib hapnik vaid ammoniaagi vesinikuga ning lämmastik eraldub. Seega muutub siin seotud lämmastik uuesti inertseteks lämmastiku molekulideks. Lämmastiku sidumiseks on aga vaja palju energiat.

Et ammoniaagi oksüdeerumine võib ka teisiti kulgeda, näitab järgnev katse.

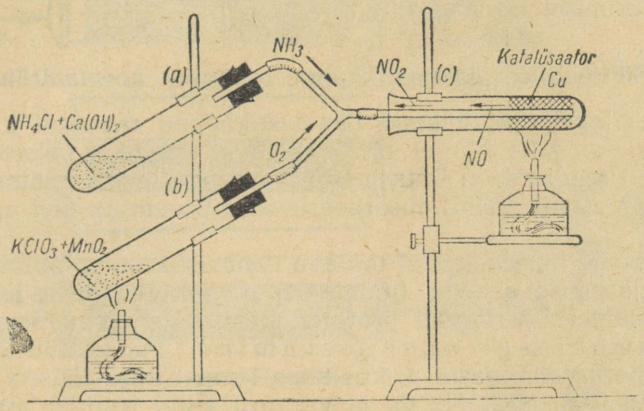
Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 94. Katseklaasi *a* puistame ammooniumkloriidi segu kustutatud lubjaga, katseklaasi *b* aga kaaliumkloraati, millele on lisatud mangaandioksiidi. Katseklaasi *c* paigutame tükikese vaskvõrku. Sellesse katseklaasi suuname ka gaasijuhtetoru otsa. Algul soojendame vaskvõrku, siis aineid katseklaasis *b*. Kui hapniku eraldumine on



Joonis 93. Sünteesikolonni skeem:

1 — ringkanal, 2 — kolonni korpus, 3 — katalüsaatori karbi sein, 4 — katalüsaatori karp, 5 — soojusvahetaja, 6 — toru, 7 — soojusvahetaja, 8 — toru.

alanud, soojendame kergelt katseklaasi *a* sisu, kuni märkame pruunide lämmastikdioksiidi aurude ilmumist (kui katseklaasi *c* satub ammoniaaki ülehulgas, tekib seal ammooniumnitraadi valge suits).



Joonis 94. Laboratoorne seadis ammoniaagi katalüütiliseks oksüdeerimiseks.

Katse näitab, et ammoniaagi oksüdeerumise reaktsioon võib olla lämmastikhappe tootmise aluseks, kui seejuures kasutada katalüsaatorit (vaskvõrk).

Reaktsioonivõrrandid on järgmised:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 6\,H_2O + 4\,NO$$
$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Lämmastikdioksiidi reageerimisel veega saadaksegi lämmastikhape:

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

Tehtud katse ja toodud reaktsioonivõrrandid iseloomustavad lämmastikhappe tootmist.

Niisiis on katalüsaator selleks vahendiks, mis võimaldab ammoniaagi oksüdeerimisel saada lämmastikoksiidi. Tööstuses kasutatakse katalüsaatorina plaatina ja roodiumi sulamit.

Kuna ammoniaagi katalüütilise oksüdeerumise reaktsioon on praktiliselt pöördumatu, võib protsessi läbi viia normaalrõhul (1 at). Optimaalseks temperatuuriks on seejuures 800° C. Sellel temperatuuril saadakse 98—99% lämmastikdioksiidi, kusjuures lämmastikku tekib vaid 1—2%.

Oksüdeerimiseks kasutatav õhk tuleb tolmust ja teistest lisanditest eelnevalt hoolikalt puhastada. Vastasel korral vähendavad

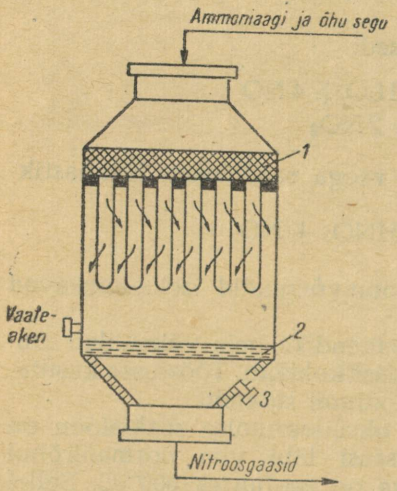
nad katalüsaatori aktiivsust või rikuvad selle (katalüsaatori mürgid). Ammoniaagi kontsentratsioon ammoniaagi ja õhu segus peab olema ruumalaliselt 10—11%. Need on tingimused, mis tagavad 98—99%-lise lämmastikoksiidi saagise ammoniaagi katalüütilisel oksüdeerimisel normaalrõhul.

Sünteetilise lämmastikhappe tootmine normaalrõhul.

Käesoleval ajal leiavad lämmastikhappe saamisel kasutamist normaal- ning ka kõrgel rõhul töötavad seadmed. Normaalrõhul töötavad seadmed on lihtsamad ning nende teenindamine on kergem. Lämmastikoksiidi absorbeerimise süsteem on neil aga mahukas.

Tutvume normaalrõhul töötava lämmastikhappe tootmise seadmega järgmise skeemi (joonis 96) põhjal. Käsitleme lämmastikhappe sünteesi vastavalt protsessi kemismile kolme staadiumina.

Ammoniaagi oksüdeerumine. Puhastatud õhk juhitakse soojusvahetajasse *1*, kus tema temperatuur tõuseb kuumade nitroosgaaside (NO, N_2, O_2 ja veeauru segu) soojuse arvel 200—250° C-ni. Soojusvahetajast suunatakse soojendatud õhk segistisse 2. Sinna juhitakse samal ajal ka ammoniaaki. Ammoniaagi ja vesiniku segu, milles on umbes 10% ammoniaaki, pumbatakse vastava pumba abil kontaktaparaati *3*. Kontaktaparaadis toimubki ammoniaagi katalüütiline oksüdeerumine ja tekib lämmastikoksiid.



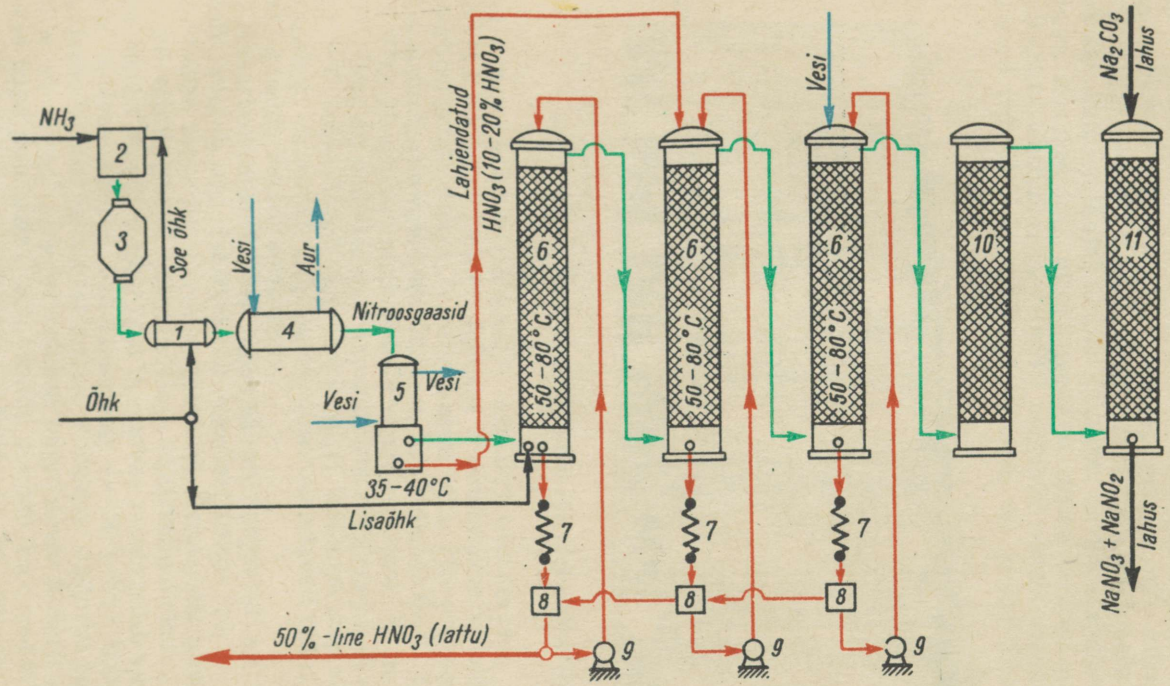
Joonis 95. Kontaktaparaadi skeem: 1 — keraamilised torud, 2 — katalüsaatori võrk, 3 — vesinikupõleti.

Kontaktaparaadi skeem on toodud joonisel 95. Kontaktaparaadi ülaosas puhastatakse gaasisegu veel kord poorsetes keraamilistes torudes *1*. Kontaktaparaadi alaossa on paigutatud katalüsaator — plaatina ja roodiumi sulamist võrgud 2. Katalüsaatori pinna suurendamiseks on võrgud punutud väga peentest traatidest. Sellise võrgu 1 cm^2 suurusel pinnal on ligi 1000 ava.

Selleks et algaks ammoniaagi oksüdeerumisreaktsioon, kuumutatakse algul katalüsaatoriks olevat võrku vesinikupõleti leegiga *3*. Seejärel juhitakse aparaati gaasisegu.

Reaktsioonil eralduva soojuse arvel püsib katalüsaatori temperatuur 800° C piires.

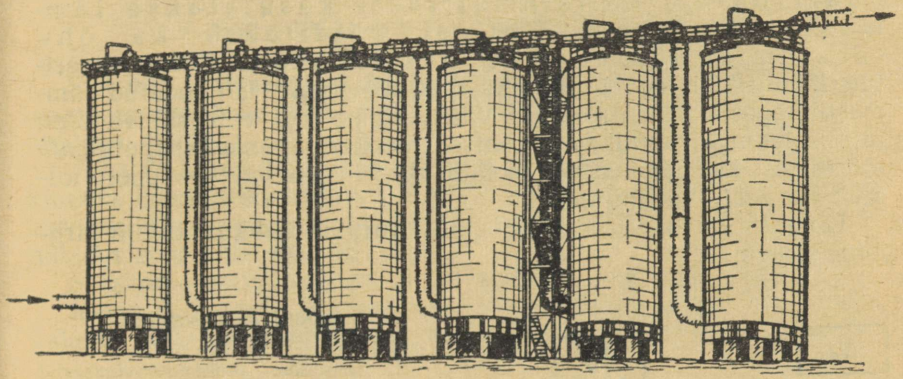
Milline on ammoniaagi katalüütilise oksüdeerumise reaktsiooni võrrand?



Joonis 96. Skeem sünteetilise lämmastikhappe tootmise kohta normaalrõhul:

1 — soojusvahetaja, 2 — segisti, 3 — kontaktaparaat, 4 — katel-utilisaator, 5 — vesijahuti, 6 — absorbeerimistorn, 7 — happe jahuti, 8 — koguja, 9 — pump, 10 — oksüdeerimistorn, 11 — leelistorn.

Lämmastikoksiidi oksüdeerumine lämmastikdioksiidiks. Kontaktaparaadist suunatakse gaasid (nitroosgaasid) jahutussüsteemi, mis koosneb soojusvahetajast *1*, katel-utilisaatorist *4* ja vesijahutist 5. Katel-utilisaatoris jahutatakse nitroosgaase temperatuurini 180—200° C. Jahutis langeb aga nitroosgaaside temperatuur 30—40° C-ni. Selliselt jahutatuna oksüdeerub lämmastikoksiid lämmastikdioksiidiks (milline on reaktsioonivõrrand?). Veeaur, mis sisaldub nitroosgaasides, kondenseerub aga veeks. Lämmastikdioksiidi reageerimisel tekkinud veega moodustub lahjendatud (10—20%-line) lämmastikhape, nn. kondensaat.



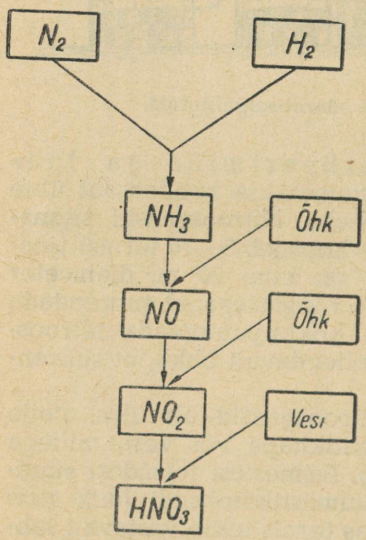
Joonis 97. Lämmastikhappetööstuse absorbeerimistornid.

Lämmastikdioksiidi absorbeerimine ja lämmastikhappe teke. Jahutist 5 suunatakse kondensaat ühte absorbeerimistornidest *6*, selle kastmiseks. Nitroosgaasid suunatakse samuti absorptsioonisüsteemi, mis koosneb 6—10 tornist (joonis 97). Absorbeerimistornide kõrgus on kuni 20 m, diameeter 5 m. Seest on nad täidetud keraamiliste rõngastega, et suurendada vee või lahjendatud lämmastikhappe kokkupuutepinda nitroosgaasidega. Esimesse torni suunatakse täiendavalt õhku, et suurendada gaaside hapnikusisaldust.

Absorbeerimistornides liiguvad nitroosgaasid alt üles, neile vastu voolab aga lahjendatud lämmastikhape või vesi, millega kastetakse torne (vastuvoolu printsiip). Esimestest tornidest suunduvad nitroosgaasid järgmistesse. Lämmastikdioksiidi hulk neis aga järjest väheneb ning igas järgnevas tornis tekib vastavalt lahjem lämmastikhape. Valmistoodang — 50%-line lämmastikhape saadakse kahest esimesest tornist. Tornidest väljuvat hapet jahutatakse jahutites *7* ning suunatakse kogujatesse *8*. Sealt aga pumbatakse hape pumpade *9* abil tornide ülaossa, kust nad lähevad jälle uute lämmastikoksiidi koguste sidumiseks. Milline on sellele staadiumile iseloomustav reaktsioon?

Lämmastikhappe tootmise jääkgaaside ärakasutamine. Viimasest absorbeerimistornist suunatakse nitroosgaasid (joonis 95), mis nüüd sisaldavad vaid kuni 0,8% lämmastiku oksiide, oksüdeerimistorni *10*. Neid gaase nimetatakse jääkgaasideks. Oksüdeerimistornis oksüdeeritakse lämmastikoksiid, mis sisaldub jääkgaasides, lämmastikdioksiidiks. Seejärel suunatakse gaasid leelistornidesse *11*, mida kastetakse 18—20%-lise soodalahusega või lubjapiimaga. Reaktsioonide tulemusena saadakse leelistornidest naatrium- või kaltsiumnitraate. Seejuures eralduv lämmastikoksiid suunatakse uuesti absorptsioonisüsteemi. Saadud naatrium- ja kaltsiumnitraati kasutatakse lämmastikväetisena. Ühtlasi välditakse ka õhu saastumist lämmastiku oksiididega. Kontsentreeritud lämmastikhappe saamiseks destilleeritakse lahjendatud lämmastikhapet kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva aine juuresolekul. Vahetult võib kontsentreeritud lämmastikhapet saada tööstustes, kus lämmastikdioksiidi absorbeerimine vee poolt toimub kõrgel rõhul (50 at).

Lämmastikhappe saamist tööstuses kujutab kokkuvõtlikult järgmine skeem.



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada reaktsioonivõrrandid ammoniaagi oksüdeerumise kohta a) lämmastiku, b) lämmastikoksiidi tekke puhul.
2. Millisel kahel erineval teel on laboratoorselt võimalik saada lämmastikhapet?
3. Millisteks staadiumideks jaotub lämmastikhappe tootmise protsess? Kirjutada reaktsioonivõrrand igas staadiumis kulgeva keemilise reaktsiooni kohta.
4. Milliseid tingimusi on vaja ammoniaagi katalüütiliseks oksüdeerimiseks normaalrõhul?
5. Missugune on nitroosgaasi koostis?
6. Kirjeldada kontaktaparaati ja selles kulgevaid protsesse.
7. Miks kasutatakse absorbeerimistornides vastuvoolu põhimõtet?
8. Jutustada lämmastikhappe tootmise jääkgaaside kasutamisest.
9. On antud kolm katseklaasi, milledes on vastavalt lahjendatud sool-, väävel- ja lämmastikhape. Teha kindlaks, millises katseklaasis on mingi hape.
10. Lämmastiku reageerimisel hapnikuga radioaktiivse kiirguse toimel tekkis 13,44 liitrit lämmastikoksiidi. Kui palju lämmastikku võttis reaktsioonist osa?
11. Mitu kilogrammi lämmastikoksiidi tekib kontaktaparaadis 510 kilogrammist ammoniaagi ja õhu segust, kui viimane sisaldab 10% ammoniaaki?

12. Mitu kilogrammi 63%-list lämmastikhapet võib saada ühest tonnist ammoniaagist, kui lämmastikhappe saagis on 92%?

13. Mitu kilogrammi 100%-list lämmastikhapet võib saada 200 m^3-st ammoniaagist, kui lämmastikhappe saagis on 90%?

3. Nitraatide tootmine.

Suuremat osa toodetavatest nitraatidest kasutatakse lämmastikväetistena. Järgnevalt käsitleme tähtsamate nitraatide tootmist.

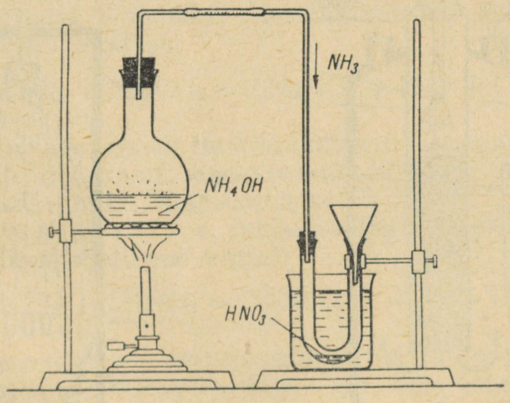
Ammooniumnitraadi tootmine.

Suurima tähtsusega lämmastikväetiseks Nõukogude Liidus on ammooniumnitraat (NH_4NO_3). Seda tingib tema suur lämmastikusisaldus (33%).

Juba D. Mendelejev pidas ammooniumnitraati kõige väärtuslikumaks lämmastikväetiseks. Põhjalikult uuris ammooniumnitraadi agrokeemilisi omadusi nõukogude agrokeemik D. Prjanišnikov, pidades seda tulevikuväetiseks.

Selgitame ammooniumnitraadi tootmist järgmise katsega.

Katse. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 98. Kolbi valame 10%-list ammoniaagi vesilahust (või paneme sinna am-



Joonis 98. Seadis ammooniumnitraadi saamiseks laboratooriumis.

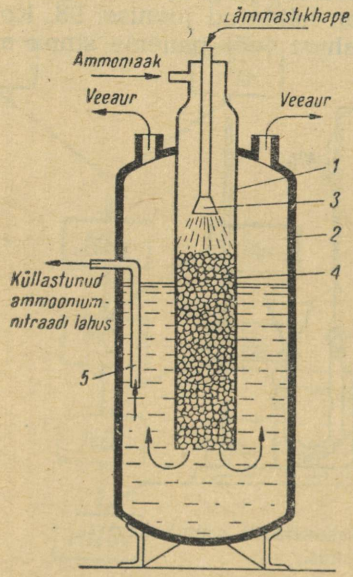
mooniumkloriidi ja kustutatud lubja segu) ning suleme ta korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. U-kujulisse torusse, mida jahutame külma veega, valame 2—3 milliliitrit lahjendatud lämmastikhapet (1:1). Seejärel soojendame kolbi nõrgalt, et ammoniaak eralduks pikkamööda.

Eralduv ammoniaak, läbides lahjendatud lämmastikhapet, reageerib sellega, kusjuures tekib ammooniumnitraat:

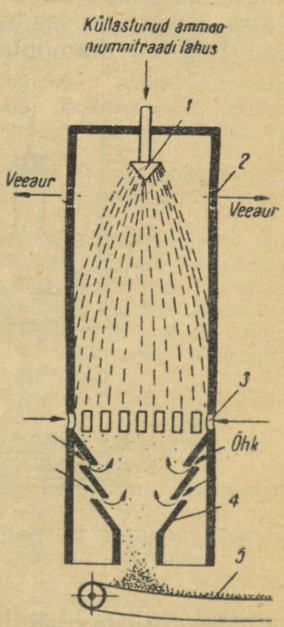
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Reaktsioonil eraldub palju soojust, mille tõttu jahutusvesi soojeneb. Kui lämmastikhape on neutraliseeritud, aurustame tekkinud lahusest mõne tilga klaasplaadil või portselankausis. Saadud kristalne aine ongi ammooniumnitraat.

Tööstuses saadakse ammooniumnitraati samuti lahjendatud lämmastikhappe neutraliseerimisel ammoniaagiga. Neutraliseerimisaparaat koosneb kahest teineteisesse asetatud erineva läbimõõduga silindrist (joonis 99). Sisemine silinder ehk nn. reaktsioonikamber *1* täidetakse $^3/_4$ kõrguseni keraamiliste rõngastega *4*, et sellega suurendada reageerivate ainete kokkupuutepinda. Reaktsioonikambrisse juhitakse ülevalt gaasilist ammoniaaki, samasse pihustatakse ka lämmastikhapet. Mõlemate ainete reageerimisel tekkinud ammooniumnitraadi lahus soojeneb keemiseni reaktsioonil vabaneva soojuse arvel ning voolab reaktsioonikambri põhjas



Joonis 99. Skeem neutraliseerimisaparaadist, mida kasutatakse ammooniumnitraadi tootmiseks:
1 — reaktsioonikamber, 2 — aurustam skamber, 3 — p hust', 4 — keraamilised rõngad, 5 — hüdrauliline lukk.



Joonis 100. Skeem granuleerimistornist:
1 — pihusti, 2 — ventilaator, 3 — õhuavad, 4 — punker, 5 — linttransportöör.

olevate aukude kaudu välimisse silindrisse ehk nn. aurustamiskambrisse 2. Vee osalisel eraldumisel aurustamiskambris tekkinud küllastunud ammooniumnitraadi lahus (sisaldab kuni 98% NH_4NO_3) juhitakse jahutamiseks ja kristalliseerimiseks nn. granuleerimistornidesse, kust saadakse juba granuleeritud, s. t. teraline toode.

Granuleerimisega hoitakse ära ammooniumnitraadi paatumine laos seismisel ning tagatakse hästi külvatava väetise saamine. Granuleerimistorni tegevust selgitab joonisel 100 toodud skeem. Ülalt torni pihustatud kuum ammooniumnitraadi küllastunud lahus, puutudes kokku alt torni imetava õhuga, jahtub ning, kaotades niiskust, tahkub. Seejuures tekkivad ammooniumnitraadi tilgakujulised terakesed kogunevad torni põhjas olevasse punkrisse, kust nad toimetatakse transportööriga kuivatisse ning sealt lattu. Valmistoode pakitakse niiskuskindlatesse (bitumineeritud) kottidesse.[1]

Teiste nitraatide tootmine.

Looduslikust tšiili salpeetrist, mis sisaldab naatriumnitraati segus naatriumkloriidi jt. ainetega, saadakse naatriumnitraati järgmiselt. Looduslik tšiili salpeeter peenestatakse ja lahustatakse kuumas vees. Jahutamisel kristalliseerub naatriumnitraat lahusest välja, kuna naatriumkloriid, mille lahustuvus sõltub väga vähe temperatuurist, jääb lahusesse. Tšiili salpeetrit kasutatakse tänapäeval vähe, kuna tema varud on piiratud.

Käesoleval ajal toodetakse naatriumnitraati lämmastikhappe neutraliseerimisel soodaga:

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

Kõige enam aga annab naatriumnitraati lämmastikhappetööstus, kus naatriumnitraati saadakse kõrvalainena leelistornidest. Sellega hoitakse kokku lämmastikhapet.

Kaltsiumnitraati e. lubisalpeetrit [$Ca(NO_3)_2$] saadakse lubjakivist lämmastikhappe toimel:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Kaaliumnitraati esineb vähesel määral looduslikult nagu naatriumnitraatigi. Nõukogude Liidus on tema leiukohaks Kesk-Aasia. Looduslik kaaliumnitraat on tekkinud nitrifitseerumisprotsessi tulemusena.

Tööstuslikult saadakse kaaliumnitraati kaaliumkloriidi reageerimisel naatriumnitraadiga:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl$$

[1] Granuleeritud ammooniumnitraadi hügroskoopsuse vähendamiseks kaetakse väetiseterad õhukese parafiinikihiga. See aeglustab niiskumise protsessi.

1. Nimetada õpitud lämmastikväetisi. Millised neist on nitraadid, millised mitte?
2. Kirjeldada ammooniumnitraadi laboratoorse tootmise katset ning kirjutada vastava reaktsiooni võrrand.
3. Kirjeldada ammooniumnitraadi tootmist tööstuses.
4. Mis on granuleerimine? Milleks granuleeritakse väetisi?
5. Teha ammoonium-, kaalium- ja naatriumnitraadi kvalitatiivne määramine.
6. Lähtudes kaaliumkarbonaadist saada kaaliumnitraati. Kirjutada reaktsioonivõrrand ja arvutada, mitu kilogrammi puhast kaaliumkarbonaati kulub 26 kilogrammi kaaliumnitraadi saamiseks, kui saagise protsent teoreetilisest on 94.
7. Arvutada kaltsiumnitraadi protsendiline koostis.
8. Mitu kilogrammi ammoniaaki kulub 1 tonni ammooniumnitraadi tootmiseks? Protsessi skeem on järgmine: $NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$. Ammoniaagi kadu on 1,5%.
9. Mitu grammi ammooniumnitraati võib saada, kui 50 grammi 40%-lise lämmastikhappe neutraliseerimiseks kulutati 7,5 liitrit ammoniaaki (arvestades, et reaktsioonil ei ole kadusid)?
10. Mitu grammi ammooniumnitraati saadi, kui 200 g 60%-lise lämmastikhappega reageeris 44 liitrit ammoniaaki?
11. Pealtväetamiseks tuleb põllu igale hektarile anda 12 kilogrammi lämmastikku. Kui palju kulub selleks: a) naatriumnitraati, milles on 10% lisandeid, b) ammooniumnitraati, milles puuduvad muud lisandid?
12. Kolme vaali lämmastikhappe neutraliseerimiseks kulutati 150 grammi soodat. Mitu grammi naatriumnitraati ja mitu liitrit süsihappegaasi eraldus seejuures?

§ 9. Fosfor — *Phosphorus.*

Keemiline märk P.
Aatomkaal 31; järjenumber 15.

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

1. Valge ja punane fosfor.

Fosforil, samuti kui hapnikul, väävlil ja süsinikul, on mitu allotroopset teisendit. Tähtsamateks neist on valge ja punane fosfor.

Valge fosfor on tahke, valge või kollaka värvusega vahataoline läbipaistev aine. Seepärast nimetatakse teda vahel ka kollaseks fosforiks. Külmalt on valge fosfor rabe, toatemperatuuril muutub ta aga pehmemaks, mistõttu teda saab noaga lõigata. Valge fosfori erikaal on 1,8. Ta sulab 44° C ja keeb 280° C juures. Vees ta praktiliselt ei lahustu, küll aga piirituses, süsinikdisulfiidis (CS_2), bensiinis ja teistes orgaanilistes lahustites.

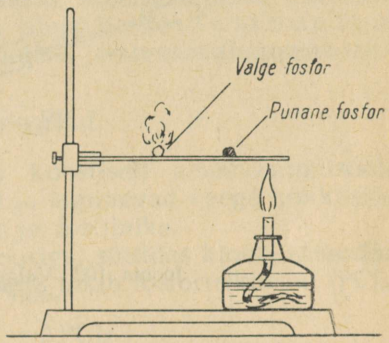
Valge fosfor võib süttida juba nõrgal hõõrdumisel tekkiva soojuse arvel (näiteks noaga kuivalt lõikamisel). Peenestatult võib ta aga süttida ka iseenesest (süttimispunkt 40° C). Kui näiteks kasta filterpabeririba fosfori lahusesse süsinikdisulfiidis ja lasta süsinikdisulfiid seejärel aurustuda, süttib pabeririba. Seega on valge fosfor väga tuleohtlik ning teda hoitakse ja lõigatakse vee all. Pimedas valge fosfor helendub.

Valge fosfor on väga mürgine. Juba väikesed kogused (0,15 g) mõjuvad surmavalt. Vastumürgina kasutatakse lahjendatud vasksulfaadi või kaaliumpermanganaadi lahust. Fosforimürgistuse korral ei tohi haigele anda piima juua.

Põlev fosfor võib tekitada raskesti paranevaid haavu ning põhjustada vere üldist mürgistust. Seepärast tuleb valge fosfori käsitsemisel olla äärmiselt ettevaatlik. Teda tuleb võtta tangidega või pintsetiga, mitte mingil juhul aga käega. Fosfori tekitatud põletushaavu tuleb esmalt pesta kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lahusega ja alles siis loputada veega ning siduda.

P u n a n e f o s f o r on tumepunane pulber. Punase fosfori erikaal on 2,2. Ta sulab ligi 600° C juures. Punane fosfor ei lahustu vees ega ka süsinikdisulfiidis. Võrdleme järgnevalt punase ja valge fosfori süttimistemperatuure.

Katse 1. Asetame metallplaadikesele teatud kaugusele teineteisest veidi valget ja punast fosforit ja kinnitame plaadi statiivi külge. Soojendame nüüd plaadikese serva punase fosfori lähedalt (joonis 101). Millega seletada leegist kaugemal asuva valge fosfori süttimist varem?



Joonis 101. Valge ja punase fosfori süttivuse võrdlemine.

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

Punane fosfor ei ole keemiliselt nii aktiivne nagu valge fosfor. Õhu käes ta oksüdeerub aeglaselt. Et võrrelda valge ja punase fosfori omadusi, täidame vihikusse järgmise tabeli.

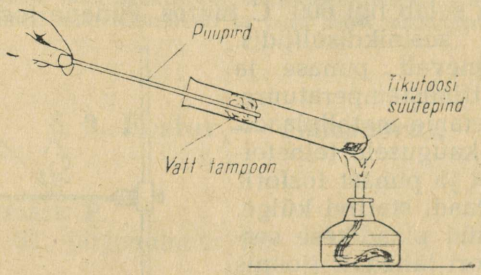
Omadused	Valge fosfor	Punane fosfor

Lahtrisse «Omadused» märgime: 1) erikaal, 2) mürgisus, 3) keemiline aktiivsus, 4) lahustuvus süsinikdisulfiidis ja vees, 5) süttimispunkt, 6) helendumine, 7) sulamispunkt.

Nii valge kui ka punase fosfori põlemissaaduseks on difosforpentoksiid (P_2O_5). Teisi põlemisprodukte ei teki. Millise järelduse võib sellest teha?

Pikemaajalisel soojendamisel (280—340° C) ilma õhu juurdepääsuta ning ka valguse kestval toimel muutub valge fosfor punaseks fosforiks. Punane fosfor võib omakorda valgeks fosforiks muutuda, kuigi punane fosfor on valgest fosforist püsivam.

Katse 2. Paneme kuiva katseklaasi poole hernetera suuruse koguse punast fosforit. Fosfori lähedal katseklaasis hoiame klaaspulka. Kuumutame nüüd katseklaasi kohalt, kus asub fosfor. Algul tekib valge suits (P_2O_5). Edasisel kuumutamisel tekivad katseklaasi seintele ja klaaspulgale kollakad valge fosfori piisakesed. Lõpetanud kuumutamise, võtame klaaspulga katseklaasist välja. Sellel olev fosfor süttib. Kraapides klaaspulgaga katseklaasi seintelt valget fosforit, võib ka see õhus süttida.



Joonis 102. Valge fosfori saamine punase fosfori kuumutamisel.

Katseks võib punase fosfori asemel kasutada tikutooside süütepinda (sisaldab punast fosforit) koos paberikihiga, kusjuures klaaspulga asemel võib kasutada puupirru ümber keeratud vatt-tampooni (joonis 102).

Mida võib täheldada, kui katse viiakse läbi pimedas ruumis?

Millise järelduse võib teha valge fosfori muutumisest punaseks ja vastupidi?

Märkus. Valge fosfori kõrvaldamiseks asetada katseklaas ja klaaspulk mõneks päevaks kaaliumpermanganaadi lahusesse. Puupird ja vatt-tampoon tulevad aga kohe põletada.

2. Fosfori keemilised omadused.

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

Hapnikuga moodustab fosfor mitu oksiidi, millest tähtsaim on tahke kristalne aine — difosforpentoksiid (valge suits fosfori põlemisel katses 1 ja 2):

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

Difosforpentoksiid tekib ka fosfori aeglasel oksüdeerumisel. Meenutame siinkohal, et fosforiga samas rühmas paiknev lämmastik reageerib hapnikuga vaid teatud tingimustel. Millistel?

Difosforpentoksiid moodustab veega reageerimisel metafosforhappe (HPO_3), mis on nõrgem hape kui lämmastikhape.

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

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

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

Fosfooniumisoolad sarnanevad koostiselt ammooniumisooladega. Nad on aga väga ebapüsivad ja lagunevad veega kokkupuutumisel tagasi halogeenvesinikuks ja fosfiiniks.

Energiliselt reageerib fosfor klooriga, süttides kloori atmosfääris iseenesest. Reaktsiooni tulemusena tekib fosfortrikloriid (PCl_3):

$$2\,P + 3\,Cl_2 = 2\,PCl_3$$

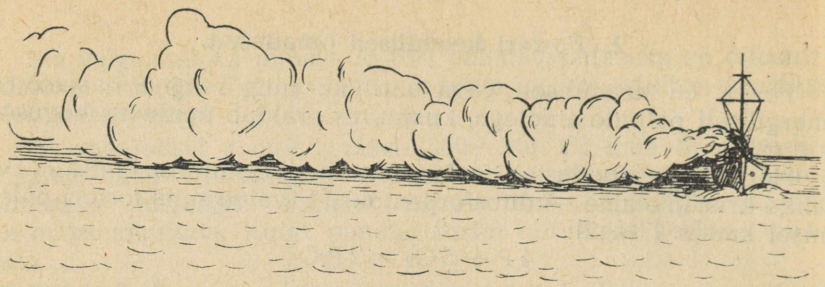
Fosfori keemilistest omadustest ilmneb, et tal on lämmastikust nõrgemad mittemetallilised omadused. Sedasama tuleb öelda, võrreldes fosforit väävliga (VI rühmas) ja klooriga (VII rühmas).

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

$$3\,Zn + 2\,P = Zn_3P_2$$

3. Fosfori ja selle ühendite kasutamine.

Punast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses. Sõjaasjanduses kasutatakse valget fosforit süütepommide ja -mürskude valmistamiseks ning suitsukatte tekitamiseks. Fosfori põlemisel tekkiva difosforpentoksiidi osakesed seovad ahnelt õhuniiskust ja moodus-



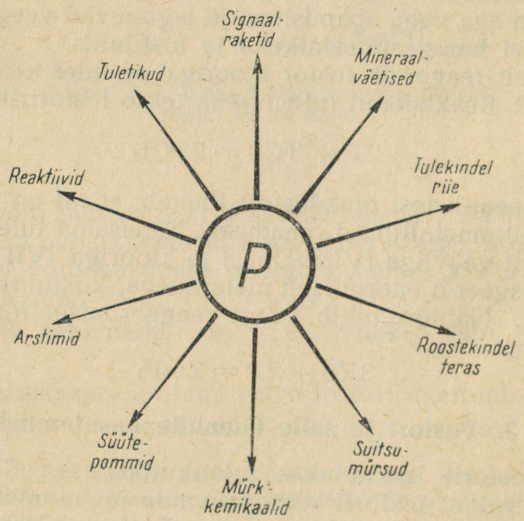
Joonis 103. Suitsukatte tekitamine.

tavad paksu valge udu (joonis 103). Peale selle kasutatakse fosforit veel kemikaalide ja arstimite valmistamiseks.

Fosori ühendit tsingiga — tsinkfosfiidi (Zn_3P_2) kasutatakse põllumajanduses näriliste — hiirte, rottide ja suslikute hävitamiseks.

Fosforhappe soolasid kasutatakse väga suurtes kogustes mineraalväetistena. Laialdaselt kasutatakse neid ka pesupulbrite valmistamisel (näiteks pesupulber trinaatriumfosfaat). Sellise pesupulbri kasutamisel sadenevad välja Ca^{2+} ja Mg^{2+} ioonid, mille tulemusena vesi pehmeneb. Järjest suurema ulatuse võtab fosforiühendite, eriti aga fosfororgaaniliste ühendite kasutamine taimekaitsevahenditena põllumajanduses (tiofossi ja karbofossi kasutatakse näiteks lehetäide, kapsa- ja peedikärbse vastsete tõrjeks).

Fosfori ja tema ühendite kasutamisest annab ülevaate joonis 104.



Joonis 104. Fosfori ja tema ühendite kasutamine.

Kaasaegsete tuletikkude eelkäijad võeti tarvitusele 1805. a. Need tikud süttisid pirru otsas oleva tikupea kastmisel väävelhappesse.

Fosfortuletikud võeti kasutusele 1833. aastal. Selliste tikkude pea koosnes algul kaaliumkloraadist ($KClO_3$), valgest fosforist ja liimist. Nende tikkude kasutamine kutsus esile palju mürgistusjuhtumeid. Praegu tarvitusel olevad «ohutud tikud» ehk nn. «rootsi tikud» (hakati valmistama Rootsis 1855. a.) leiutati pärast punase fosfori avastamist. Valget fosforit tikkude valmistamiseks enam ei kasutata. Ohutute tikkude pea materjaliks on kaaliumkloraat, väävel, kaaliumdikromaat, klaasipuru, mennik, liim jt. ained. Tikukarbi süütepind kaetakse punast fosforit, klaasipuru, tsinkoksiidi, liimi jt. aineid sisaldava massiga. Tikupea- ja süütepinna retsepte on väga palju.

Hõõrdumissoojuse toimel, mis tekib tikupea hõõrumisel karbi süütepinna vastu, muutub punane fosfor valgeks fosforiks, mis süttib õhus ja süütab tikupea ning seejärel tiku.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks ei leidu fosforit looduses vabas olekus?
2. Nimetada fosfori tähtsamaid looduslikke ühendeid.
3. Mis on allotroopia?
4. Mis tõestab, et valge ja punane fosfor on sama keemilise elemendi allotroopsed teisendid?
5. Milliseid ohutustehnika nõudeid tuleb silmas pidada töötamisel valge fosforiga?
6. Millistel tingimustel muutub punane fosfor valgeks fosforiks ja vastupidi?
7. Koostada fosfori aatomi ehituse skeem ja näidata, kuidas ja millisteks iooniideks ta võib muutuda.
8. Missugune on fosfori valents järgmistes ühendites: P_2O_5, P_2O_3, PH_3, Ca_3P_2, HPO_3, H_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$?
9. Arvutada, kui suures apatiidi [$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] koguses sisaldub 600 kg fosforit.
10. Kui palju fosforit on 3 tonnis fosforiidis [$Ca_3(PO_4)_2$], kui see sisaldab 40% aherainet (lisandeid)?
11. Kui palju fosforit oksüdeerus, kui tekkis 14,4 g difosforpentoksiidi ja lähteaine sisaldas 99% puhast fosforit?
12. Põleva fosfori toimel tekkinud põletushaavu pestakse ka 1%-lise hõbenitraadi lahusega. Kui palju hõbenitraati ja destilleeritud vett kulub 200 g sellise lahuse valmistamiseks?
13. Mitu kilogrammi fosforit sisaldub 50 kg kontides, milles on 58% $Ca_3(PO_4)_2$?

§ 10. Fosfori ühendid hapnikuga.

Fosforhapped.

Difosforpentoksiidi (P_2O_5) kõrval, mis tänu tema hügroskoopsusele leiab kasutamist vett siduva ainena, on fosfori hapnikuühenditeks fosforhapped. Tutvume nendega.

Tähtsaimaks fosforhappeks on nn. ortofosforhape (H_3PO_4), mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt fosforhappeks.

Fosforhape on tahke kristalne aine. Ta lahustub hästi vees ega ole mürgine. Fosforhape on püsiv hape.

Fosforhape dissotsieerub vees järk-järgult:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \rightleftarrows 2\,H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftarrows 3\,H^+ + PO_4^{3-}$$

Fosforhappe dissotsiatsiooniaste 0,1 *n* lahuses on 27%.

Fosforhape reageerib aluseliste oksiidide ja alustega nagu teisedki mineraalhapped. Metallid, mis asuvad metallide aktiivsuse reas vesinikust vasakul, tõrjuvad fosforhappest vesiniku välja.

Tööstuses saadakse fosforhapet ta looduslike soolade — fosforiitide või apatiitide töötlemisel väävelhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4\downarrow + 2\,H_3PO_4$$

Fosforhappe lahus on kergesti eraldatav vees peaaegu lahustumatust kaltsiumsulfaadist. Lahjendatud happe kuumutamisel vesi aurustub ja saadakse kontsentreeritud hape.

Fosforhapet kasutatakse väetiste ja fosforhappe soolade saamiseks.

Peale fosforhappe tuntakse veel metafosforhapet (HPO_3), mis tekib difosforpentoksiidi reageerimisel veega:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

Metafosforhape on ühealuseline hape, mistõttu ta tekitab vaid lihtsoolasid — metafosfaate. Ta on tahke läbipaistev aine, mis lahustub hästi vees. Metafosforhape on väga mürgine. Praktilist tähtsust tal ei ole.

Metafosforhappe vesilahuse keetmisel või kauaaegsel seismisel liidab metafosforhappe molekul endaga ühe vee molekuli ja muutub kolmealuseliseks ortofosforhappeks:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Kuiva ortofosforhappe kuumutamisel tekib veel üks fosforhape — pürofosforhape ($H_4P_2O_7$).

Kuna fosforhappe dissotsieerumisel eralduvad fosfaatioonid (PO_4^{3-}), vesinikfosfaatioonid (HPO_4^{2-}) ja divesinikfosfaatioonid ($H_2PO_4^-$), siis on võimalikud ka nimetatud ioone sisaldavad soolad: fosfaadid ehk ortofosfaadid (lihtsoolad) ning vesinik- ja divesinikfosfaadid (happelised soolad). Näiteid fosforhappe soolade kohta on toodud tabelis 12.

Kasutades soolade lahustuvuse tabelit (lk. 200), tutvume fosfaatide lahustuvusega. Millise seaduspärasuse võib leida fosfaatide lahustuvuses?

Võrdleme nüüd kaltsiumfosfaadi ja happeliste kaltsiumfosfaatide lahustuvust.

Katse. Viime katseklaasi paar tilka lahjendatud fosforhapet (1 : 10) ning niisutame sellega katseklaasi seinu. Happe ülejäägi

Tabel 12.

Katioonid \ Happejääkioonid	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
Na^+	Na_3PO_4 naatriumfosfaat	Na_2HPO_4 naatriumvesinikfosfaat	NaH_2PO_4 naatriumdivesinikfosfaat
Ca^{2+}	$Ca_3(PO_4)_2$ kaltsiumfosfaat	$CaHPO_4$ kaltsiumvesinikfosfaat	$Ca(H_2PO_4)_2$ kaltsiumdivesinikfosfaat
NH_4^+	$(NH_4)_3PO_4$ ammooniumfosfaat	$(NH_4)_2HPO_4$ ammooniumvesinikfosfaat	$NH_4H_2PO_4$ ammooniumdivesinikfosfaat

eemaldame katseklaasist. Valame seejärel katseklaasi lubjavett, kuni tekib hägu — kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$]:

$$2\,H_3PO_4 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O$$

Millise järelduse võib teha kaltsiumfosfaadi lahustuvuse kohta?

Lisame nüüd mõned tilgad fosforhapet.

Hägu kaob lahustuvate happeliste kaltsiumfosfaatide tekke tõttu:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 = 3\,Ca(H_2PO_4)_2$$

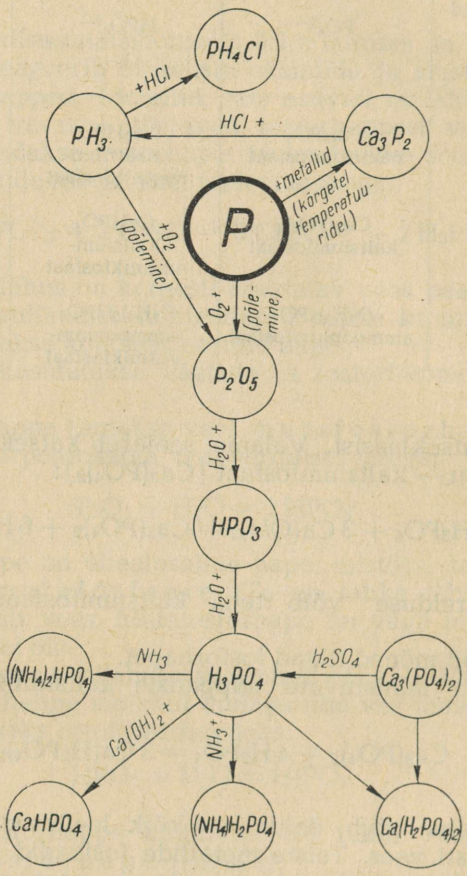
Kokkuvõttena võib öelda, et kõik leelismetallide fosfaadid lahustuvad hästi vees. Teiste metallide fosfaadid vees ei lahustu. Happeliste kaltsiumfosfaatide lahustuvus vees on erinev. Kaltsiumdivesinikfosfaat lahustub vees hästi, kaltsiumvesinikfosfaat ($CaHPO_3$) aga halvasti. Viimane lahustub kergesti hapetes. Fosfaatide erinevat lahustuvust on vaja silmas pidada nende kasutamisel mitmesuguste erineva happelisusega muldade väetamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada difosforpentoksiidi omadustest.
2. Kuidas saadakse metafosforhapet ja fosforhapet? Nimetada nende omadusi.
3. Kuidas saadakse fosforhapet tööstuses?
4. Milline on fosfaatide lahustuvus vees?

5. Koostada joonisel 105 toodud skeemi põhjal reaktsioonivõrrandid fosforiühendite tekkimise kohta ja nimetada reaktsioonide kulgemise tingimusi.

6. Saada punasest fosforist lähtudes metafosforhapet. Tõestada katseliselt, et on tekkinud hape.



Joonis 105. Fosfori ja tema ühendite seose skeem.

7. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus ammooniumvesinikfosfaadis ja ammooniumdivesinikfosfaadis.

8. 20 ml ühemolaarsele fosforhappe lahusele lisati 20 ml ühemolaarset naatriumhüdroksiidi lahust. Missugune on tekkinud lahuse reaktsioon?

9. Arvutada, kui palju fosforhapet tuleb võtta kahe liitri a) detsimolaarse, b) detsinormaalse lahuse valmistamiseks?

10. 25 ml fosforhappe lahuse tiitrimiseks kulub 20 ml 0,1 *n* naatriumhüdroksiidi lahust. Leida fosforhappe lahuse normaalsus.

11. Mitu kilogrammi 45%-list fosforhapet võib saada 90 kg fosforiidist, mis sisaldab 60% kaltsiumfosfaati?

12. Kui palju difosforpentoksiidi reageeris veega, kui seejuures moodustus metafosforhapet a) 0,6 mooli, b) 230 g, c) 15 kg?

13. Lahusele, mis sisaldas 0,93 g fosforhapet, lisati 100 g 0,2%-list kaltsiumhüdroksiidi lahust. Mitu grammi sadet tekkis?

14. Kui palju kaltsiumfosfaati kulub a) 180 kg, b) 1,55 t fosfori saamiseks, kui fosfori saagis on 96% teoreetilisest?

§ 11. Fosforväetised.

1. Tooraine fosforväetiste tootmiseks.

Tooraineks fosforväetiste tootmisel on looduslikud fosforiühendid — fosforiidid ja apatiidid. Fosforiite ja apatiite võib väljendada ühesuguse valemiga $Ca_3(PO_4)_2$. Erinevus apatiidi ja fosforiidi vahel seisneb vaid nende geoloogilises tekkes. Kaltsiumfosfaadi molekul võib apatiidi puhul olla seotud kaltsiumfluoriidi või kaltsiumkloriidiga. Kõige enam on levinud nn. fluorapatiit — $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Harvem esineb kloorapatiiti. Apatiidid on looduses väga laialt levinud. Ligi 95% kogu maakoore fosforist esineb apatiitide näol.

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

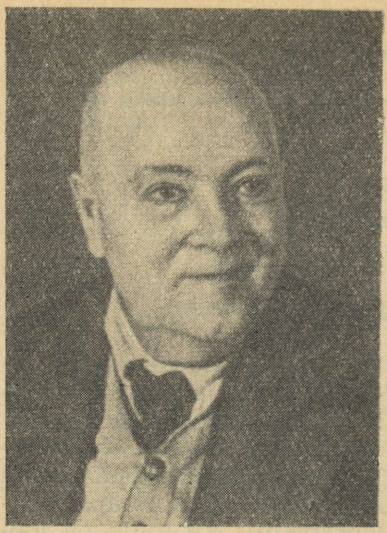
Koola poolsaare apatiidilademed avastati aastail 1920—1928 nõukogude geoloogide poolt akadeemik A. Fersmani juhtimisel.

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

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

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

Väiksema tähtsusega tooraineteks fosforväetiste tootmisel on metallurgia kõrvalsaadused ja loomade kondid, mis olid ajalooliselt esimeseks tooraineks fosforväetiste tööstuse jaoks.



A. Fersman (1883—1945).

AKADEEMIK FERSMAN.

Aleksandr Jevgenjevitš Fersman sündis 1883. a. Peterburis. Noort Fersmani huvitasid eriti mineraloogia ja geoloogia.

Lõpetanud 1901. aastal gümnaasiumi, astus Fersman Odessa ülikooli. Otsustava tähtsusega Fersmani edasisele tegevusele oli tema siirdumine Moskva ülikooli, kus mineraloogia professoriks oli sel ajal väljapaistev teadlane — akadeemik Vernadski, kes etendas tähtsat osa mineraloogia alal.

Juba üliõpilasena avaldas Fersman trükis rea töid.

Pärast ülikooli lõpetamist oli Fersmani peamiseks uurimisalaks geokeemia, teadus, mis tegeleb maapõue keemiliste elementide uurimisega. Ta on selle uue teadusharu rajajaks.

Tsaari isevalitsuse süngeil aastail puudusid noorel teadlasel nii ainelised vahendid kui ka võimalused veel uurimata Venemaa alade tundmaõppimiseks. Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni süutsid end täielikult avaldada Fersmani hiilgavad teaduslikud ja organisatoorsed võimed. Samuti teostusid tema unistused Venemaa loodusvarade igakülgsest uurimisest ja nende laialdasest praktilisest kasutamisest.

V. I. Lenini direktiividel hakkas Teaduste Akadeemia 1918. a. süstemaatiliselt uurima maavarasid. Aastal 1919 valiti 36-aastane Fersman akadeemikuks.

Korraldati rida suuri ekspeditsioone Fersmani vahetul juhtimisel. Ta jõudis viibida nii Koola poolsaare tundras, Kesk-Aasia kõrbetes, Taga-Baikali taigas kui ka Uraalis.

Nende ekspeditsioonide praktilised ja teaduslikud tulemused olid äärmiselt suured. Erilise tähtsusega oli Koola poolsaare uurimine (1920—1930), mida alustati Fersmani initsiatiivil ja juhtimisel ning S. Kirovi toetusel. Põhjas avastati rikkaimad apatiidi-, niklimaagi-, nefeliini- ja teiste maavarade lademed, mille baasil algas keemia suurkäitiste ehitamine.

1925. a. käis Fersman Kesk-Aasia väävlileiukohtades, kuhu seejärel rajati NSV Liidu esimene väävlitehas.

Fersman oli meie kodumaa maavarade väsimatu otsija ning uurija, väljapaistev teadlane, organisaator ja ühiskonnategelane, suurepäraste geoloogia-alaste populaarteaduslike raamatute autor. Ta jättis teadusele rikka pärandi. Tema poolt koostatud teaduslike ja populaarteaduslike tööde arv ületab 1000. Tema töödest on eesti keeles ilmunud näiteks «Huvitav geokeemia» ja «Lugusid mineraalidest».

Väsimatu ja pingeline töö laostasid tema tervise. 1943. a. haigestus Fersman tõsiselt, kuid ei suutnud end lahti kiskuda teaduslikust tööst. Ta suri aastal 1945.

2. Tähtsamad fosforväetised.

Fosforiidi- ja apatiidijahu on hästi peeneks jahvatatud fosforiit või apatiit. Kuid looduslikud fosforiidid on vähe kõlblikud väetisteks, sest nad sisaldavad fosforit vees raskesti lahustuva kaltsiumfosfaadina [$Ca_3(PO_4)_2$]. Fosforiitides sisalduva fosfori omastatavuse määr sõltub nii taimeliigist kui ka mullast. Lupiin, tatar ja hernes omastavad fosforiidis oleva fosfori hästi, kuna teraviljadel tavaliselt puudub võime omastada fosforiidist fosforit. Taimede erinev võime omastada fosforit vees raskesti lahustuvast fosforiidist on seletatav taimejuurte eritiste erineva happelisusega. Mustmuldadel kasvavad teraviljad ei suuda omastada fosforiidist fosforit, kuna happelistel turvas- ja soomuldadel ning leetmuldadel kasvavad taimed omastavad seda hästi. Selle põhjuseks on asjaolu, et turvasmullas muutub fosforiit orgaaniliste hapete toimel lahustuvateks ühenditeks.

Fosforiidijahu saadakse kaevandatava fosforiidi rikastamisel ja rikastatud fosforiidi jahvatamisel. Maardus kasutatakse nii kuivrikastamist kui ka märgrikastamist ehk floteerimist. Viimane meetod võimaldab tunduvalt tõsta taimedele kasuliku aine sisaldust fosforiidis. (See viis võimaldab fosforiidijahu P_2O_5-sisalduse tõsta 20%-lt 30%-le). Põllumajandusele antava rikastatud fosforiidijahu toodang kasvab Eesti NSV-s seitseaastaku jooksul 650 000 tonnini.

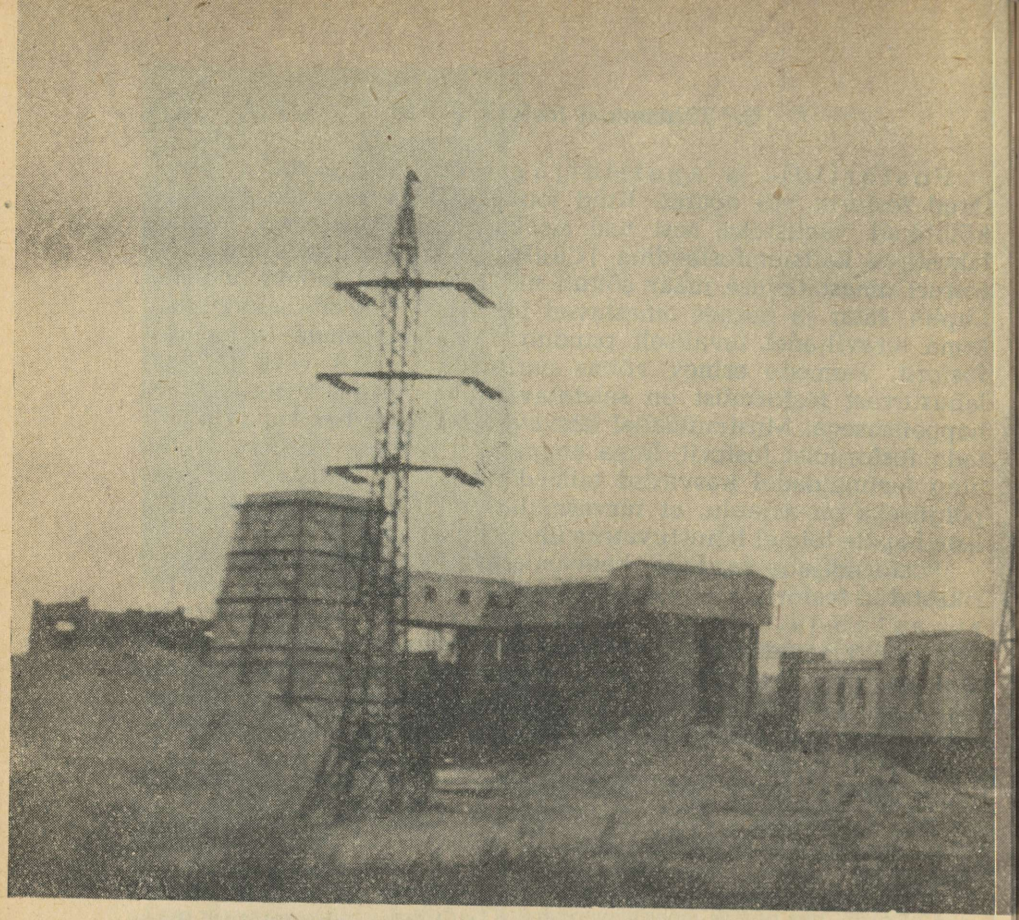
Selleks et fosforiitides sisalduv fosfor viia paremini lahustuvasse ja taimedele kättesaadavasse olekusse, töödeldakse neid keemiatööstuses superfosfaadiks, topeltsuperfosfaadiks ja pretsipitaadiks.

Superfosfaat on tähtsaim fosforväetis. Superfosfaadi saamiseks töödeldakse fosforiidi- või apatiidijahu lahjendatud (64—68%) väävelhappega. Väävelhappe toimel muutub fosforiidi kaltsiumfosfaat [$Ca_3(PO_4)_2$] vees lahustuvaks kaltsiumdivesinikfosfaadiks [$Ca(H_2PO_4)_2$], millest kultuurtaimed on võimelised kiiresti fosforit omastama:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

Saadud kaltsiumdivesinikfosfaadi ja kaltsiumsulfaadi ($CaSO_4$) segu nimetataksegi superfosfaadiks. Lisandite tõttu on superfosfaadis 16—18% P_2O_5 (teoreetiliselt peaks ta sisaldama 23,8% P_2O_5). Superfosfaadis olev kips on siin ballastiks (ta on taimedele tarbetu, vähendab väetise P_2O_5-sisaldust ning suurendab väetise veokulusid).

Maardu Keemiakombinaadis toodetakse superfosfaati Koola poolsaarelt sisseveetava rikastatud ja peenestatud apatiidi, nn. apatiidikontsentraadi baasil, mis sisaldab kuni 40% P_2O_5. Superfosfaaditehas lasti Maardus käiku 1956. aastal.



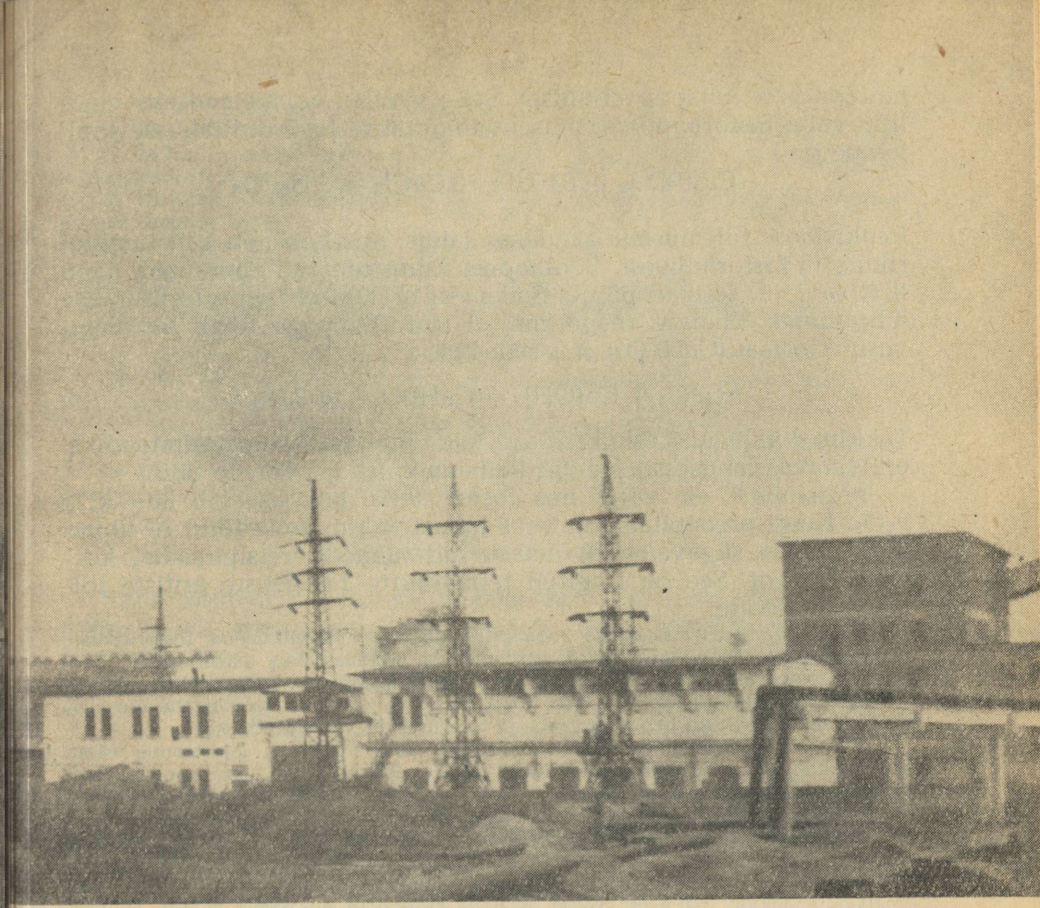
Joonis 106. Maardu superfosfaaditehas.

Peale fosforiidijahu ja superfosfaadi toodab Maardu Keemiakombinaat veel nn. segafosfaati. Selleks lisatakse superfosfaadile võrdne kogus fosforiidijahu ja segatakse. Happelistel muldadel annab selle väetise kasutamine superfosfaadiga võrreldes paremaid tulemusi. Seitseaastaku lõpuks toodab Maardu Keemiakombinaat segafosfaati koguses, milleks kasutatakse ära ligi üks viiendik kombinaadi kogu superfosfaaditoodangust.

Et superfosfaati oleks võimalik külvata koos viljaseemnega, granuleeritakse teda. Granuleeritud superfosfaadi eelis seisneb veel selles, et ta säilitamisel ei paatu.

Topeltsuperfosfaat.[1] Kaltsiumsulfaadist vaba fosforväetise saamiseks toimitakse fosforiidijahusse lahjendatud väävelhappega, mida võetakse aga sedavõrd rohkesti, et tekib fosforhape.

[1] Varem nimetati rikastatud superfosfaadiks.



Reaktsioonivõrrand on järgmine:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4\downarrow + 2\,H_3PO_4$$

Reaktsioonil tekkiv kaltsiumsulfaat sadestub ning eraldatakse filtreerimisega fosforhappest. Aurustamisega kontsentreeritud fosforhappe lahusele lisatakse seejärel fosforiiti sellises koguses, et tekiks kaltsiumdivesinikfosfaat:

$$4\,H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3\,Ca(H_2PO_4)_2$$

Seda kaltsiumsulfaadist vaba fosforväetist nimetatakse topeltsuperfosfaadiks. See on vees lahustuv fosforväetis, mis sisaldab 45—50% P_2O_5.

Pretsipitaat. Topeltsuperfosfaadi valmistamise teeb suhteliselt kalliks fosforhappe lahuse aurustamine. Seda ei pruugi teha

näiteks pretsipitaadi tootmisel. Selle väetise valmistamiseks vajaliku vaba fosforhappe saamiseks toimitakse fosforiidijahusse soolhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 2\,H_3PO_4$$

Reaktsiooni tulemusena saadakse lahus, mis koosneb kaltsiumkloriidist ja fosforhappest. Soolhappes lahustumatud aherained, nagu liiv, savi jt., setivad põhja. Sademest eraldatud lahusele lisatakse lubjapiima. Viimase reageerimisel fosforhappega tekib kaltsiumvesinikfosfaat ($CaHPO_4$), mis sadestub:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4\downarrow + 2\,H_2O$$

Tekkinud kaltsiumvesinikfosfaat, mida nimetatakse pretsipitaadiks, eraldatakse lahusesse jäänud kaltsiumkloriidist filtrite abil.

Pretsipitaat on väga hea fosforväetis, mis sisaldab 30—35% P_2O_5. Kuigi pretsipitaat on vees lahustumatu (selle tõttu ei uhuta teda mullas sügavamale), omastavad taimed pretsipitaadist kergesti fosforit. See on tingitud taimejuurte happeliste eritiste toimest väetisesse.

T o o m a s j a h u saadakse metallurgiatööstuses kõrvalainena fosforirikaste malmide töötlemisel teraseks (toomasmenetlus). Toomasjahus esineb fosfor nõrkades hapetes lahustuva ühendi $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ koostises. Toomasjahu sisaldab 14—22% P_2O_5. Suure lubjasisalduse tõttu (ligi 50% CaO) on toomasjahu aluselise iseloomuga ning sobib happeliste soo- ja leetmuldade väetamiseks.

T e r m o f o s f a a d i d. Toomasmenetlusel vabaneva räbu kasutamine väetisena näitas, et ka kõrgel temperatuuril saadud fosforiühendid on taimede poolt omastatavad. Seetõttu saigi võimalikuks nn. termofosfaatide tootmine. Termofosfaate saadakse näiteks apatiidi või fosforiidi kokkusulatamisel naatriumsulfaadi või soodaga. Saaduseks on peenike pulber, mis sisaldab ligi 30% P_2O_5. Leeliselise iseloomu tõttu sobib see väetis eriti happelistele muldadele. Eriti tulus on termofosfaatide valmistamine apatiidijahust, sest viimasele piisab apatiidi floteerimisel saadavate jääkide lisamisest. Need lisandid sisaldavad nii naatrium- kui ka kaaliumkarbonaati.

K o n d i j a h u koosneb peamiselt kaltsiumfosfaadist. Teda on soovitav kasutada happelistel muldadel.

M i t m e k ü l g s e d (k o m b i n e e r i t u d) v ä e t i s e d. Paljudel juhtudel vajatakse väetamiseks mitte ainult fosforit, vaid samuti kaaliumi ja lämmastikku. Seepärast on hakatud viimasel ajal valmistama väetisi, mis sisaldavad mitut taimedele tarvilikku toiteelementi. Tähtsamad nendest on: ammofoss ($NH_4H_2PO_4$), diammofoss [$(NH_4)_2HPO_4$], leunafoss[1] [$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$] ja ammofoska [$(NH_4)_2HPO_4$, KCl ja NH_4NO_3 segu]. Ammofoskat on võimalik valmistada erineva toiteelementide (N, P ja K) sisaldusega.

Bakterväetisena annab häid tulemusi nn. f o s f o r b a k t e r i i n, mis muudab mullas olevad fosforiühendid taimedele kättesaadavaks. Fosforbakteriini kasutatakse koos mineraalväetistega.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada tooraineid, millest valmistatakse fosforväetisi.
2. Näidata kaardil Nõukogude Liidu tähtsamad fosforiidi leiukohad.

[1] Et leunafossi valmistatakse meil Berezniki ja teistes kombinaatides ning ei veeta sisse Leunast (Saksamaal), siis võib seda nimetada «ammooniumfosfosulfaadiks» ehk lühendatult «ammosulfossiks».

3. Milles seisneb fosforiidi rikastamine?
4. Kuidas hinnatakse taimedele kasuliku aine sisaldust fosforväetistes?
5. Millises pinnases sobib väetisena kasutada a) apatiidi- või fosforiidijahu, b) segafosfaati, c) superfosfaati?
6. Kirjutada reaktsioonivõrrandid superfosfaadi, topeltsuperfosfaadi ja pretsipitaadi saamise kohta.
7. Mis ühist on toomasjahul ja termofosfaatidel?
8. Nimetada tähtsamaid mitmekülgseid väetisi.
9. Milles seisnevad granuleeritud superfosfaadi eelised?
10. Teha katseliselt kindlaks, kas antud fosforväetis sisaldab lahustuvat fosfaati.
11. Arvutada lämmastiku ja fosfori protsendiline sisaldus leunafossis.
12. Kui palju superfosfaati saadi 15,5 kg kaltsiumfosfaadi reageerimisel vajaliku väävelhappe kogusega?
13. Kui palju pretsipitaati võib saada 39,2 kg fosforhappest?
14. Põllumajanduses on tavaks avaldada väetiste fosforisisaldust ümberarvutatuna difosforpentoksiidile (P_2O_5). Arvutada P_2O_5-sisaldus protsentides fosforhappes, superfosfaadis, topeltsuperfosfaadis ja pretsipitaadis.

3. Superfosfaadi tootmine.

Superfosfaadi tooraineks on eelnevalt jahvatatud ja rikastatud fosforiit või apatiit (nn. kontsentraat), mida töödeldakse väävelhappega. Nagu juba varem märgitud, kulgeb superfosfaadi tekke protsessis järgmine reaktsioon:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{superfosfaat}} + 2\,CaSO_4$$

On aga teada, et superfosfaadil on alati happeline reaktsioon, mis on tingitud fosforhappe sisaldusest. Kõrvuti kaltsiumdivesinikfosfaadiga tekib ka fosforhapet:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$$

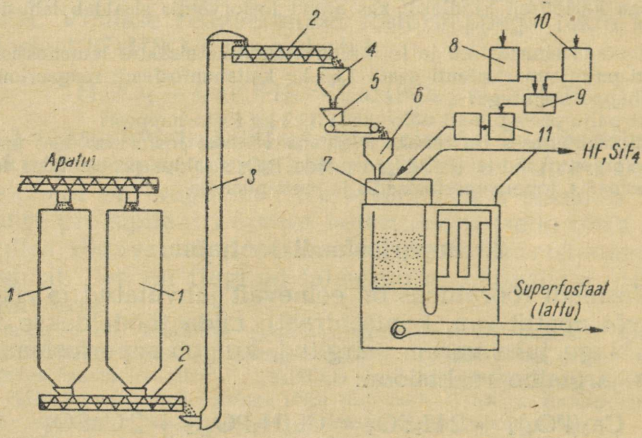
Kui viia reaktsioon läbi väävelhappe liiaga, siis moodustub vaid fosforhape ning superfosfaati ei saada. Seepärast on superfosfaadi tootmisel tähtis lähteainete kindel vahekord.

Superfosfaadi liigne happelisus kõrvaldatakse valmis superfosfaadile fosforiidijahu lisamisega (5—6%), mis ühtlasi parandab väetise omadusi. Selleks otstarbeks on eriti hinnatav Maardu fosforiidijahu, mistõttu seda viiakse ka Nõukogude Liidu teistesse superfosfaaditehastesse.

Kasutades skeemi joonisel 107, tutvume nüüd superfosfaadi vooltootmise protsessiga.

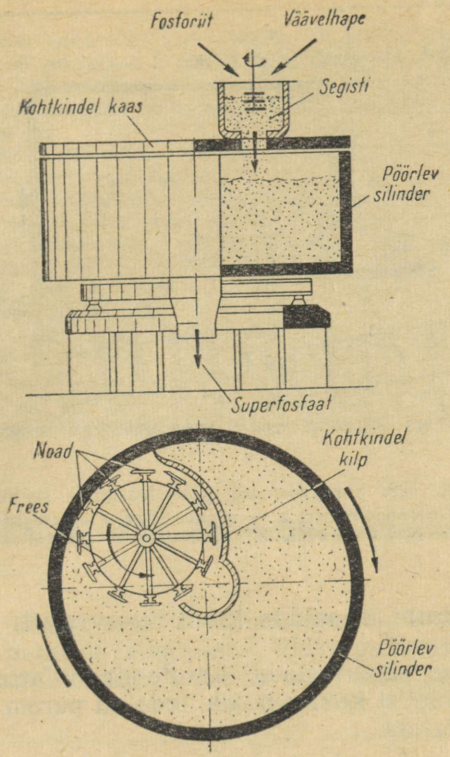
Laost suunatakse apatiidikontsentraat või fosforiidijahu transportööride abil punkritesse *1*. Punkritest liigub tooraine tigutransportööri *2* ja elevaatori *3* abil punkrisse *4* ja sellest automaatselt töötavasse kaal-dosaatorisse *5*. Kaal-dosaatorist suundub tooraine punkrisse *6* ja sealt superfosfaadisegistisse *7*. Sinna suunatakse ka väävelhape, mida hoitakse paagis *8* ja lahjendatakse veega segistis *9*. Vett hoitakse paagis *10*. Saadud väävelhappe lahuse kont-

sentratsiooni kontrollitakse aga nn. kontsentratomeetris *11*. Seejärel doseeritakse vajalik kogus umbes 67—68%-list väävelhapet superfosfaadisegistisse *7*. Viimases tõuseb segu, nn. p u l b i temperatuur kuni 120° C-ni. Apatiidi kasutamise korral eraldub reaktsioonil fluorvesinikku (HF), mis on lähteaineks väärtusliku taimekaitsevahendi — naatriumfluorosilikaadi (Na_2SiF_6) ja muude produktide tootmisel.



Joonis 107. Superfosfaadi tootmise skeem:
1 — punker, 2 — tigutransportöör, 3 — elevaator, 4 — punker, 5 — kaal-dosaator, 6 — punker, 7 — segisti, 8 — väävelhappe paak, 9 — segisti, 10 — veepaak, 11 — kontsentratomeeter.

Pulp kujutab endast püdelat massi, mis sisaldab reageerimata kaltsiumfosfaati, kipsi ($CaSO_4$) ja fosforhapet. Pulp viibib segajas paar minutit ning lastakse seejärel aeglaselt pöörlevasse silindrisse (joonis 108), kus jätkub superfosfaadi tekkimise protsess. Silindri seinad ja põhi on valmistatud raudbetoonist. Silindris paikneb karussell-frees, mis on varustatud nugadega ja mis pöörleb silindrile vastupidises suunas. Kõrge temperatuuri tõttu vesi aurustub, kips ja kaltsiumdivesinikfosfaat aga kristalliseeruvad. Selle tulemusena tahkestub valmis superfosfaat. Karussell-freesi noad lõikavad tardunud superfosfaadi massist õhukesi laaste. Spetsiaalsed kraapijad viivad need kergesti pulbristuvad laastud linttransportöörile ja sealt lattu. Laos toimub 15—20 ööpäeva jooksul superfosfaadi nn. j ä r e l v a l m i m i n e. Seda takistab aga kõrge temperatuur (50—60° C), mis on tingitud superfosfaadis kulgevatest mitmesugustest reaktsioonidest. Selle vältimiseks tõstetakse superfosfaadi kuhilad laos iga 3—4 päeva järel vastava sildkraana abil ümber. Järelvalmimise lõpul lisatakse fosforiidijahu (5—6%). Miks?



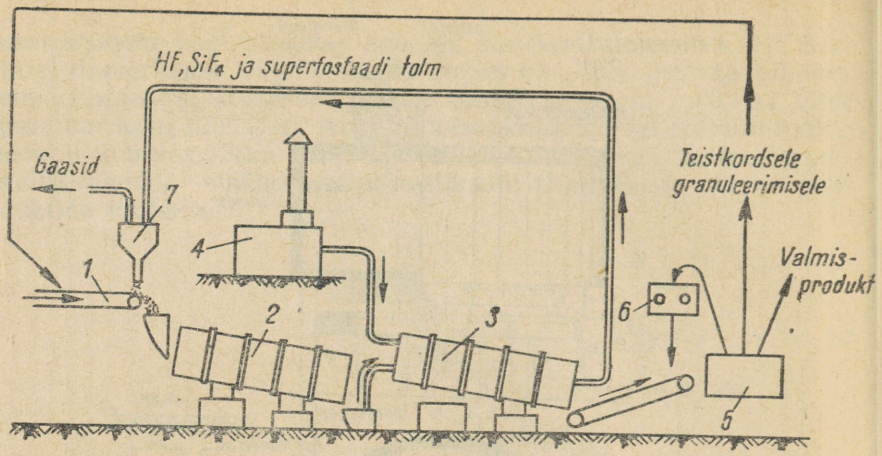
Joonis 108. Superfosfaadi tootmine.

Superfosfaadi granuleerimine.

Suhteliselt suure niiskuse ja fosforhappe sisalduse tõttu superfosfaat paatub säilitamisel. Üheks superfosfaadi füüsikaliste omaduste parandamise teeks on tema granuleerimine.

Jälgime granuleerimise protsessi skeemilt joonisel 109. Linttransportöör *1* viib superfosfaadi garnulaatorisse *2*, mis kujutab endast kaldu asetsevat pöörlevat trumlit. Pulbrilist superfosfaati piserdatakse granulaatoris veega (15—17%). Pulbriline superfosfaat juhitakse koos tekkinud graanulitega kuivatustrumlisse *3*, kuhu suubub ahjust *4* kuum õhk. Nüüd juhitakse superfosfaat sõeltele *5*. Graanulid läbimõõduga alla 2 mm suunatakse uuesti granulaatorisse 2. Graanulid läbimõõduga üle 4 mm lähevad purustisse *6* ja seejärel uuesti sõeltele *5*. Valmisprodukt läheb pakkimisele ja lattu.

Kuivatustrumlist väljuvad gaasid suunatakse puhastustsüklonisse *7*, kus neist eraldatakse superfosfaaditolm. Seejärel juhitakse



Joonis 109. Superfosfaadi granuleerimise seadme skeem:
1 — linttransportöör, 2 — granulaator, 3 — kuivatustrummel, 4 — ahi, 5 — sõel, 6 — purusti, 7 — puhastustsüklon.

gaasid pesemistorni, et püüda kinni fluorvesinik ja ränitetrafluoriid (SiF_4).

Granuleeritud superfosfaadi kasutamine võimaldab muu hulgas tunduvalt väetist kokku hoida, teda on parem kottidesse pakkida ja transportida.

4. Topeltsuperfosfaadi tootmine.

Topeltsuperfosfaadi tootmine sarnaneb tavalise superfosfaadi tootmisega. Fosforhape segatakse peenestatud fosforiidiga. Tahkestunud segu peenestatakse peale väetise valmimist ning granuleeritakse. Vaba fosforhappe neutraliseerimiseks lisatakse lupja, fosforiidijahu või ammoniaaki. Saaduseks on suurema P_2O_5 sisaldusega (45—50%) vees hästi lahustuv ja hea külvatavusega väetis. Topeltsuperfosfaadi toime sarnaneb tavalise superfosfaadi toimega.

Topeltsuperfosfaadi, pretsipitaadi ja ammofossi valmistamiseks kulub enamik tööstuses toodetavast fosforhappest.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks on superfosfaadi tootmise lähteaineid vaja täpselt doseerida?
2. Kasutades skeeme, jutustada superfosfaadi ja granuleeritud superfosfaadi tootmisest.
3. Koostada järgmiste soolade valemid: kaaliummetafosfaat, kaltsiummetafosfaat, kaaliumfosfaat, diammooniumvesinikfosfaat, naatriumdivesinikfosfaat, kaltsiumfosfaat, kaltsiumvesinikfosfaat, kaltsiumdivesinikfosfaat.

4. Mida kujutavad endast: a) fosforiidijahu, b) pretsipitaat, c) superfosfaat, d) topeltsuperfosfaat, e) ammofoss, f) diammofoss? Milline neist väetistest sisaldab kõige enam fosforit? Põhjendada vastust arvutusega.

5. Teha katseliselt kindlaks, missuguses antud katseklaasis on superfosfaat, missuguses aga ammofoss.

6. Mitu tonni kaltsiumfosfaati töödeldi vajaliku hulga väävelhappega, kui sealjuures saadi 10,12 tonni superfosfaati?

7. Mitu kilogrammi superfosfaati saadi 32 kg kaltsiumfosfaadi reageerimisel väävelhappega, kui superfosfaadi saagis oli 85%?

8. Arvutada, mitu kilogrammi kipsi sisaldub viies tonnis superfosfaadis?

9. Kui palju topeltsuperfosfaati võib saada, lähtudes a) 0,5 t, b) 930 kg kaltsiumfosfaadist, kui võtta topeltsuperfosfaadi saagiseks 100%?

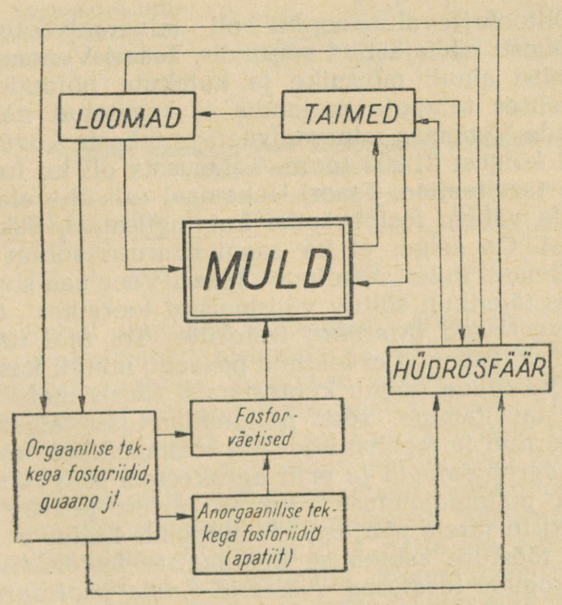
10. Kui palju topeltsuperfosfaati võib saada lähtudes a) 1 t, b) 200 kg kaltsiumfosfaadist, kui produkti saagis on 92% teoreetilisest?

11. Kui palju kaltsiumfosfaati ja 80%-list fosforhapet vajatakse 3 t topeltsuperfosfaadi saamiseks, kui selle saagis on 98% teoreetilisest?

12. Pretsipitaadi saamiseks kasutati 49 kg fosforhapet. Kui palju kulus reaktsiooniks tahket kaltsiumhüdroksiidi, milles oli 2% lisandeid?

§ 12. Fosfori ringkäik looduses.

Organismide eluprotsesside tulemusena on looduses esinevad fosforiühendid pidevas ringluses. Elusorganismide rakutuuma plasma on keeruline fosforit sisaldav aine. Selle ainega on seotud



Joonis 110. Fosfori ringkäik looduses.

rakkude pooldumine ja kasvamine. Fosforiühendid kuuluvad nii närvikoe kui ka luukoe koostisse. Loomsed organismid ei ole võimelised mineraalset fosforit omastama. Küll aga assimileerivad mineraalset fosforit taimed. Loomsed fosforiühendid ehitatakse üles peamiselt taimsetest fosforiühenditest. Bakteritel on aga võime orgaanilisi ühendeid uuesti mineraliseerida. Nii tekkinud mineraalseid ühendeid saavad jälle kasutada taimed.

Intensiivsel kultuuride kasvatamisel ei piisa taimedele neist mineraalainetest, mis on tekkinud looduslike protsesside tulemusena. Iga-aastase viljasaagiga kõrvaldatakse mullast ka palju fosforisoolasid, mille tagajärjel muld muutub järjest fosforivaesemaks. Fosforipuudusel kannatab peamiselt taimede arenemine — ei valmi viljad ja seemned. Mineraalsete fosforväetiste tarvitamisel suureneb põllukultuuride saak tunduvalt ning paraneb ühtlasi ka saagi kvaliteet (kõrsviljades suureneb valgusisaldus, peedis suhkrusisaldus jne.).

Fosfori ringkäiku looduses kujutab näitlikult joonisel 110 toodud skeem.

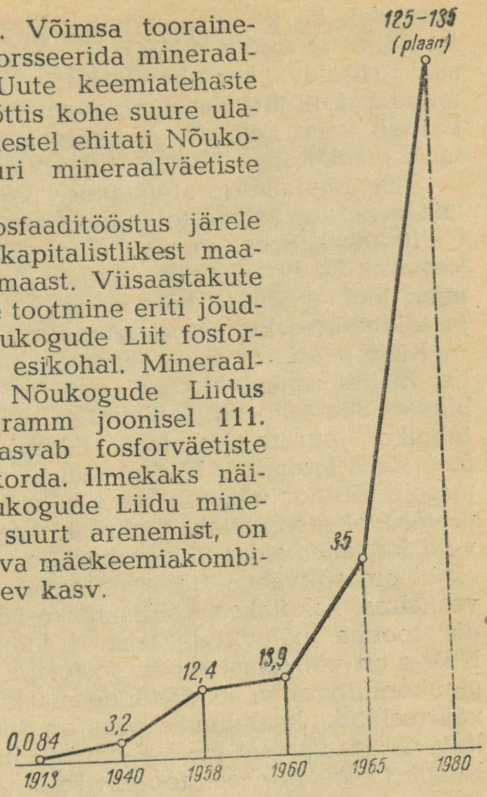
§ 13. Mineraalväetiste tootmise arenguperspektiivid Nõukogude Liidus.

Kuni Oktoobrirevolutsioonini oli mineraalväetiste tööstus Venemaal täiesti mahajäänud seisundis. Tsaari-Venemaal kasutati mineraalväetisi ainult mõisnike ja kulakute põldudel ja sealgi harva. Algelises talupoja majandis ei kasutatud neid peaaegu üldse. Kõikide Venemaa mineraalväetiste tehaste kogutoodang oli 1913. aastal kõigest 21 000 tonni. Tähtsuseta oli ka fosforväetiste tootmine ja tarvitamine. Tsaari-Venemaal tuli ühe elaniku kohta 40—50 korda vähem fosforväetisi kui Inglismaal, Saksamaal või Prantsusmaal. On selge, et ka saagi suuruse suhtes oli tsaari-Venemaa viimasel kohal maailmas. Tsaari-Venemaa superfosfaaditööstus, olles täielikult sõltuv välismaisest toorainest, töötles peamiselt sisseveetavaid (Maroko) fosforiite. Tol ajal tuntud kodumaised fosforiidilademed ei leidnud peaaegu mingit kasutamist.

Pärast nõukogude võimu kehtestamist tõusis meie maal mineraalväetiste tarvitamine, sest põllumajanduses algas üleminek industrialiseeritud ja mehhaniseeritud sotsialistlikule majandusele. Eesrindliku agrobioloogia ja eriti agrokeemia saavutusi kasutava sotsialistliku põllumajanduse suur ja järjest kasvav nõudmine mineraalväetiste järele põhjustas Nõukogude Liidus võimsa mineraalväetiste tööstuse asutamise kodumaiste fosforiidileiukohtade baasil. Nõukogude teadlased avastasid Koola poolsaarel maailma suurimad apatiidilademed. Kesk-Aasias (Karatau mägedes) avas-

tati suured fosforiidilademed. Võimsa tooraine-baasi avastamine võimaldas forsseerida mineraalväetiste tehaste ehitamist. Uute keemiatehaste ehitamine algas 1925. a. ja võttis kohe suure ulatuse. Esimeste viisaastakute kestel ehitati Nõukogude Liidus terve rida suuri mineraalväetiste tehaseid ja kombinaate.

1931. a. oli meie superfosfaaditööstus järele jõudnud ja möödunud reast kapitalistlikest maadest, nende hulgas ka Inglismaast. Viisaastakute kestel arenes mineraalväetiste tootmine eriti jõudsasti. Käesoleval ajal on Nõukogude Liit fosforväetiste toodangult Euroopas esikohal. Mineraalväetiste toodangu kasvu Nõukogude Liidus demonstreerib ilmekalt diagramm joonisel 111. Võrreldes 1959. aastaga kasvab fosforväetiste tootmine 1965. aastaks 2,6 korda. Ilmekaks näiteks, mis demonstreerib Nõukogude Liidu mineraalväetiste tööstuse tohutu suurt arenemist, on Hibiini apatiitide baasil töötava mäekeemiakombinaadi «Apatiit» võimsuse pidev kasv.



Joonis 111. Mineraalväetiste toodangu kasv Nõukogude Liidus (miljonites tonnides).

Tabel 13.

Apatiidi toodangu kasv kombinaadis «Apatiit»
(tuhandetes tonnides).

1931	1935	1938	1940	1946	1950	1955	1958
416	1533	2300	950	486	1400	2600	3450

Seitseaastakul suureneb kombinaadi toodang 2,5 korda. See saavutatakse seadmete täiustamise ja apatiidikontsentraadi tootmise automatiseerimisega. Rajatakse juurde kaks uut kaevandust kogutoodanguga 11 miljonit tonni apatiiti aastas. On ette nähtud viia kombinaadi «Apatiit» toodang 15—17 miljoni tonnini aastas.

Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei XXII kongressi otsustes on ette nähtud põllumajandussaaduste tootmise oluline suurendamine. Teraviljatoodangu suurendamise tähtsamaks teguriks peab seejuures olema viljasaagi tõus, mitte aga ainult külvipinna suurendamine. See ei ole võimalik mineraalväetisi kasutamata. Pidev väetiste kasutamine tagab mitte üksnes suured saagid, vaid

parandab ka põllumajandussaaduste kvaliteeti. Näiteks suureneb teravilja ja söödakultuuride valgusisaldus, juur- ja puuviljade suhkrusisaldus, kartulite tärklisesisaldus jne. Väetiste kasutamine muudab kultuurid vastupidavamateks temperatuuri kõikumistele, kaitseb taimi haiguste ja kahjurite eest. Seepärast forsseeritakse meie maal kõige lähemas tulevikus mineraalväetiste tootmist.

Rahvamajanduse arendamise perspektiivplaani kohaselt suureneb mineraalväetiste tootmine 1980. aastal võrreldes 1960. aastaga 9—10 korda. Seega on meie maal täitumas kuulsa nõukogude agrokeemiku D. Prjanišnikovi teaduslik ennustus, et väetiste kasutamine loob eeldused kõrgete saakide saamiseks põllumajanduses ja toiduainete külluse saavutamiseks.

Kiiresti areneb mineraalväetiste tootmine ka Nõukogude Eestis. Järjest rohkem fosforväetisi laseb välja Maardu Keemiakombinaat. See saab võimalikuks seadmete rekonstrueerimise ja uue tehnika juurutamise teel. Edaspidi on planeeritud ka termofosfaatide tootmine. Küllalt suurte oobolus-fosforiidi varude olemasolu tõttu on võimalik meie vabariigi fosforiiditööstust arendada niivõrd, et ta varustaks fosforväetistega mitte üksnes Eesti NSV-d, vaid ka lähemaid vennasvabariike.

Lämmastikväetisi ja esmajoones vedelväetist — ammoniaagi vesilahust hakatakse Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaadis tootma põlevkivigaasist. Kaaliumväetiste tootmiseks Eesti NSV-s on võimalusi seoses fosforiidi kaevandamisel eemaldatava glaukoniitliivakivi ja diktüoneema kiltkivi ärakasutamisega. Eriti väärtuslikuks kaaliumväetiseks on diktüoneema kiltkivituhk. Kaaliumväetise varusid meie vabariigis hakkab oluliselt täiendama ka Kunda tsementitehase tootmisjääk — tsementiklinkri põletamisel tekkiv tolm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas mõjub taimedele a) kaaliumi-, b) lämmastiku- ja c) fosforiühendite puudus?
2. Kuidas täienevad mulla fosforiühendite varud?
3. Kuidas rahuldatakse loomorganismide fosforivajadust?
4. Millega saavutatakse teraviljatoodangu suurenemine vastavalt NLKP otsustele?
5. Teha katseliselt kindlaks, millises katseklaasis asub a) kaaliumkloriid, b) ammooniumnitraat, c) superfosfaat.
6. Võtta katseklaasi veidi superfosfaati ja lisada vett. Loksutada tugevasti. Saadud lahus valada teise katseklaasi ja lisada sellele kriidipulbrit. Süsihappegaasi mullikeste eraldumine on tunnuseks, et võetud lahus sisaldas superfosfaati. Kirjutada vastava reaktsiooni võrrand, kui on teada, et seejuures tekib veel kaltsiumvesinikfosfaat ja vesi.
7. Toitelahuse valmistamiseks taimede pealtväetamisel võeti 1 liitri destilleeritud vee kohta a) 2,5 g kaaliumnitraati, b) 2,5 g kaaliumdivesinikfosfaati ja c) 10 g kaltsiumnitraati. Arvutada iga soola protsendiline sisaldus saadud lahuses.
8. Kui palju pretsipitaati on vaja külvata 5 ha põllule normi juures 40 kg P_2O_5 ühele ha-le?
9. Milline superfosfaadi kogus sisaldab niisama palju P_2O_5 kui a) 11 tonni sõnnikut, milles on 0,2% P_2O_5 ja b) 1 tonn linnusõnnikut, milles sisaldub 1,5% P_2O_5?

§ 14. Lämmastikurühma keemiliste elementide üldiseloomustus.

1. Lämmastiku ja fosfori sarnasus ja erinevus.

Lämmastik ja fosfor on tüüpilised mittemetallid. Keemiliste omaduste poolest on neil teatud sarnasus. Näiteks moodustavad nad vesinikuga ühendid NH_3 ja PH_3, mis on lõhnavad gaasid. Nii lämmastik kui ka fosfor on neis kolmevalentsed. Halogeenvesinikega annavad NH_3 ja PH_3 ammooniumi- ja fosfooniumisoolasid. Lämmastik ja fosfor moodustavad hapnikuga molekuli koostiselt sarnaseid oksiide. Oksiidides N_2O_5 ja P_2O_5 on lämmastik ja ka fosfor viievalentsed. Nimetatud oksiidid annavad veega analoogilisi happeid (HNO_3 ja HPO_3).

Järgnevalt peatume lämmastiku ja fosfori erinevustel.

Lämmastik esineb looduses vabas olekus, fosforit leidub aga tema suurema keemilise aktiivsuse tõttu ainult ühendites. Lämmastik reageerib hapnikuga väga raskesti ja ainult kõrgel temperatuuril, fosfor reageerib hapnikuga kergesti juba nõrgal soojendamisel. Lämmastik on vabas olekus gaas, fosfor aga tahke aine. Lämmastik ei ole mürgine, valge fosfor aga on mürgine.

2. Lämmastikurühm.

Lämmastiku ja fosforiga sarnasteks elementideks on veel arseen, antimon ja vismut. Koos moodustavad nad sarnaste keemiliste elementide rühma. Nimetatud elementide sarnasus

Tabel 14.

	Lämmastik	Fosfor	Arseen	Antimon
Sümbol	N	P	As	Sb
Aatomkaal	14,006	30,97	74,92	121,75
Erikaal	0,885 (vedel)	1,83 (valge)	5,72 (metall)	6,69 (metall)
Sulamispunkt (°C)	—210	+44	+817	+630
Keemispunkt (°C)	—195,8	+280	+630	+1635
Agregaatolek	gaas	tahke	tahke, nõrga metalse läikega	tahke, metalse läikega
Valents vesiniku suhtes	3	3	3	3
Ühend vesinikuga	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Valents hapniku suhtes	1, 2, 3, 4 ja 5	3 ja 5	3 ja 5	3 ja 5
Happelised oksiidid	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3
	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5
Happed	HNO_2	H_3PO_3	H_3AsO_3	H_3SbO_3
	HNO_3	HPO_3		$HSbO_3$
		H_3PO_4	H_3AsO_4	

seisneb selles, et ilmutades sama valentsi, moodustavad nad sarnase koostisega ühendeid. Erinevused avalduvad aga nende füüsikalistes ja keemilistes omadustes, mis reeglipäraselt muutuvad aatomkaalu suurenemisega, nagu on näha tabelist 14.

Lämmastikurühma kuuluvate keemiliste elementide füüsikalised ja keemilised omadused on seaduspärases sõltuvuses aatomkaalu muutumisest. Aatomkaalu kasvades suureneb erikaal, kõrgenevad keemis- ja sulamispunktid, nõrgenevad mittemetallilised omadused, tugevnevad metallilised omadused. Lämmastiku ja fosforiga võrreldes suurema aatomkaaluga keemilised elemendid arseen ja antimon on metalliliste omadustega: neil on metalne läige, nad juhivad elektrit ja soojust.

Ülaltoodust selgub, et lämmastik, fosfor, arseen, antimon ja vismut moodustavad sarnaste omadustega keemiliste elementide loomuliku rühma, millel aatomkaalu suurenedes tugevnevad metalle iseloomustavad omadused, kuna mittemetalle iseloomustavad omadused nõrgenevad.

Lämmastikurühma kuuluvatel keemilistel elementidel on vähem mittemetallilised omadused kui hapnikurühma elementidel. Nii näiteks leiame juba antimonil kõik metallilisuse tunnused.

Vaadeldes tundmaõpitud elementide keemilisi omadusi rühmade viisi, näeme, et need omadused on tihedas seoses elementide aatomkaaluga ja muutuvad pidevalt aatomkaalu suurenemise suunas.

PRAKTILISED TÖÖD.

Üldisi nõudeid katsete läbiviimisel.

1. Pidage meeles, et mitmesuguseid gaase ja aure võib süüdata alles pärast seda, kui on kontrollitud nende puhtust. Mistahes põleva gaasi segu õhuga plahvatab.
2. Hoidke tuleohtlikke aineid (bensiin, benseen, eeter jt.) tulest eemal.
3. Jälgige põleti kasutamise nõudeid.
4. Ainete kuumutamisel hoidke katseklaasi või kolbi nii, et tema suue oleks endast ja naabritest eemale suunatud. Ärge kummarduge kuumutatava nõu kohale.
5. Hapete või leeliste sattumisel nahale peske seda kohe rohke veega ning vajaduse korral söögisooda lahusega või lahjendatud äädikhappe lahusega.
6. Katsed mürgiste gaaside ja aurudega tehke tõmbekapis või vastavalt kohandatud seadmes.
7. Tutvumisel ainete lõhnaga olge väga ettevaatlikud: ärge hingake sügavalt ega ainele liiga ligidalt.
8. Tundmatuid aineid ei tohi maitsta.
9. Kuna klaasist laboratooriumitarbed on õhukesed ja õrnad, on vaja: a) kinnitada neid statiivi klambrite külge ettevaatlikult ja õigesti; b) korgistada neid korgi pööramisega, hoides nõu suudme ülaosast; c) lameda põhjaga nõusid (keeduklaase, kolbe) soojendada vaid asbestiga kaetud võrgul.
10. Kasutage väikseid ainekoguseid.
11. Et vältida reaktiivide rikkumist, ärge pange nende ülejääke purki tagasi.
12. Pärast tööd valage tekkinud ained ainult selleks ettenähtud nõusse.
13. Lõpetanud töö, peske nõud ning seadke kogu kasutatud varustus korda.

Praktiline töö nr. 1.

Vee karedus.

T ö ö v a h e n d i d: 1) kaltsiumkarbonaat; 2) seebi lahus; 3) kaltsiumhüdroksiidi lahus; 4) marmoritükid; 5) lahjendatud soolhape; 6) destilleeritud vesi; 7) kolb veega; 8) seadis süsinikdioksiidi saamiseks; 9) metallstatiiv klambriga; 10) pipett või klaastoru; 11) põleti ja tikud; 12) katseklaasihoidja; 13) katseklaasid; 14) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Kareda vee valmistamine.

Töö käik.

Võtta kolbi mitte enam kui tikupea suurune kogus kaltsiumkarbonaati ja lisada vett (katseklaasi täis). Loksutada. Teha järeldus kaltsiumkarbonaadi lahustuvuse kohta. Juhtida nüüd kolvis olevasse vedelikku süsinikdioksiidi, kuni sade lahustub. Kirjutada reaktsioonivõrrand. Jagada saadud lahus võrdselt kolme katseklaasi.

2. Seebi kulu vahu moodustumisel karedas vees.

Töö käik.

Lisada eelmises katses saadud karedale veele ning võrdlevalt samale kogusele destilleeritud veele tilkhaaval seebi lahust. Pärast iga tilga lisamist loksutada katseklaaside sisu tugevasti. Seebi lahust tuleb lisada seni, kuni moodustub seebivaht. Loeme vahu moodustumiseks kulunud seebilahuse tilkade arvu mõlemal juhul.

Miks kulub kareda vee puhul seebivahu moodustumiseks enam seebi lahust?

3. Vee kareduse kõrvaldamine lubja abil.

Töö käik.

Lisada katseklaasis olevale karedale veele tilkhaaval kaltsiumhüdroksiidi lahust kuni hägu tekkimiseni. Lahust tuleb seejuures aeg-ajalt loksutada. Seejärel lisada tilkhaaval seebi lahust kuni vahu moodustumiseni.

Mida näitab katse? Kirjutada reaktsioonivõrrand nii molekulaarsel kui ka ioonilisel kujul.

4. Vee kareduse kõrvaldamine keetmisega.

Töö käik.

Keeta karedat vett katseklaasis ning lisada siis katseklaasi tilkhaaval seebi lahust kuni vahu moodustumiseni.

Mida näitab katse? Kirjutada reaktsioonivõrrand.

Katsete tulemused kanda vihikusse järgmise tabeli kujul.

	Destilleeritud vesi	Kare vesi	Kare vesi	
			töödeldud $Ca(OH)_2$-ga	keedetud
Katsel kulunud seebi lahuse tilkade arv				

Praktiline töö nr. 2.

Vee mööduva kareduse määramine.

Töövahendid: 1) uuritav vesi; 2) 0,1 *n* soolhappe lahus; 3) metüüloranži lahus; 4) keeduklaas (150 ml); 5) bürett; 6) mensuur.

Töö käik.

Võtta keeduklaasi 100 ml uuritavat vett ja lisada 3—4 tilka metüüloranži lahust. Mööduvat karedust põhjustava kaltsiumvesinikkarbonaadi sisalduse tõttu on lahus kollane. Tiitrida lahust 0,1 *n* soolhappega, kuni lahus värvub ühest tilgast roosakaks. Korrata tiitrimist 2—3 korda ja arvutada tulemustest aritmeetiline keskmine ning vee mööduv karedus.

Arvutusnäide vee kareduse määramiseks.

Vee karedust iseloomustatakse ühes liitris vees sisalduvate kaltsium- ja magneesiumioonide milligramm-ekvivalentide summaga.

Reaktsioonivõrrandeist

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

nähtub, et reaktsioonil kulunud soolhappe hulga järgi saab määrata kaltsiumioonide sisaldust vees.

100 ml vee tiitrimiseks kulus 3,5 ml 0,1 *n* soolhapet. Ühe liitri vee tiitrimiseks kuluks siis $3{,}5 \cdot 10 = 35$ ml 0,1 *n* HCl, s. o. $35 \cdot 0{,}1 = 3{,}5$ mg-ekv soolhapet.

Vee karedus on 3,5 mg-ekv, s. t. vesi on keskmise karedusega.

Praktiline töö nr. 3.

Eksperimentaalsed tööd teemal «Metallid».

I tund.

Töövahendid: 1) raua-, tsingi- ja vaselaastud; 2) pliinitraadi lahus; 3) vasksulfaat (tahke); 4) naatriumhüdroksiidi lahus; 5) väävelhape (kontsentreeritud ja lahjendatud); 6) soolhape (kontsentreeritud ja lahjendatud); 7) kontsentreeritud lämmastikhape; 8) naatriumkarbonaat (tahke); 9) naatriumvesinikkarbonaat (tahke); 10) hõbenitraadi lahus; 11) baariumkloriidi lahus; 12) lubjavesi; 13) kareda vee proov; 14) raudtraat või -nael; 15) destilleeritud vesi; 16) katseklaasihoidja; 17) traat leekreaktsiooniks; 18) metallstatiiv klambriga; 19) põleti ja tikud; 20) gaasijuhtetoru koos korgiga; 21) katseklaasid; 22) kolb veega; 23) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

1. Asetada katseklaasidesse, milles on pliinitraadi lahus, rauatsingi- ja vaselaaste. Seletada täheldatud nähtust. Kirjutada reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.
2. Teostada järgmised muundamised:

$$CuSO_4 \begin{cases} \nearrow Cu \\ \searrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 \end{cases}$$

Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul.
3. Teile antud etiketita katseklaasides on kontsentreeritud väävelhape, kontsentreeritud soolhape ja kontsentreeritud lämmastikhape. Määrake vase abil, missuguses katseklaasis mingi hape on.
4. Kahes pealkirjata purgis on naatriumkarbonaat ja naatriumvesinikkarbonaat. Määrake katse abil kummaski purgis olev sool.
5. On antud kolm etiketita katseklaasi. Ühes on naatriumkarbonaadi lahus, teises keedusoola lahus ja kolmandas kaaliumsulfaadi lahus. Määrata katsete abil igas katseklaasis olev aine.
6. Tõestada katse abil, et antud kustutamata lubja proovis on lisandina kaltsiumkarbonaati.
7. On antud kare vesi, mis sisaldab magneesiumvesinikkarbonaati ja kaltsiumsulfaati. Pehmendada seda vett ja anda seletus.

II tund.

T ö ö v a h e n d i d: 1) naatriumhüdroksiidi lahus; 2) lahjendatud soolhape; 3) lahjendatud väävelhape; 4) alumiiniumsulfaat (tahke); 5) naatriumsulfaat (tahke); 6) baariumkloriidi lahus; 7) pulbriline alumiinium; 8) pliinitraadi lahus; 9) raud(II)sulfaadi lahus; 10) raud(III)sulfaadi lahus; 11) raud(III)kloriidi lahus; 12) kaaliumtiotsüanaadi lahus; 13) destilleeritud vesi; 14) traat leekreaktsiooniks; 15) klaasplaat aurustamiseks; 16) põleti ja tikud; 17) katseklaasid; 18) katseklaasihoidja; 19) kolb veega; 20) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

1. Valmistada alumiiniumhüdroksiidi ja tõestada katsete abil selle amfoteersust. Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.
2. Katseklaasides on alumiiniumsulfaat ja naatriumsulfaat. Määrata, missuguses katseklaasis mingi aine on.
3. Lähtudes antud ainetest, viia läbi kaks reaktsiooni, mille puhul alumiiniumi aatomid muutuvad ioonideks. Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

4. Saada raud(II)sulfaadist lähtudes raud(II)hüdroksiidi. Kirjutada reaktsioonivõrrandid raud(II)hüdroksiidi saamise ja oksüdeerumise kohta.

5. Teostada järgmised muundamised:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3$$

6. Tõestada kahel erineval viisil, et raud(III)sulfaat ja raud(III)-kloriid on kolmevalentse raua soolad.

Praktiline töö nr. 4.

Väävelhape ja tema soolad.

I tund.

Töövahendid: 1) kontsentreeritud väävelhape; 2) pulbriline süsi; 3) vasktraat või vaselaastud; 4) raudtraat või nael; 5) fuksiini lahus, 6) lubjavesi; 7) sinine lakmuspaber; 8) kolb veega; 9) filterpaberi riba; 10) põleti ja tikud; 11) mensuur; 12) kork, mida läbib gaasijuhtetoru; 13) katseklaasid; 14) katseklaasihoidja; 15) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Väävelhappe lahustamine vees.

Valmistada kontsentreeritud väävelhappest ja veest lähtudes 12 milliliitrit väävelhappe lahust ruumalalises kontsentratsioonis 1:5.

Millist reeglit tuleb seejuures arvestada ja miks?

2. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine söega.

Töö käik.

1) Tutvuda õpikust (lk. 108) kontsentreeritud väävelhappe ja söe vahelise reaktsiooniga.

2) Teha õpikus kirjeldatud katse. Millised järeldused tuleb teha sellest katsest? Anda seletus ja kirjutada reaktsioonivõrrand.

3. Kontsentreeritud väävelhappe reageerimine metallidega.

Töö käik.

Võtta ühte katseklaasi raudnael ja teise veidi vasktraati või vaselaaste. Kallata mõlemasse katseklaasi 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet. Mida täheldame? Millist metalli kasutatakse väävelhappetööstuses väävelhappega kokkupuutuvate torude ja seadmete valmistamiseks ja miks?

Soojendame katseklaasi, milles on vasktraat. Milliseks muutub vase pind? Miks?

Eralduvat vääveldioksiidi võib kindlaks teha a) lõhna järgi, b) asetades katseklaasi suudme juurde märjastatud sinise lakmuspaberi, c) fuksiini lahusega märjastatud paberi abil.

Miks sinine lakmuspaber muutub punaseks? Miks fuksiini lahusega märjastatud paber muutub värvusetuks?

Kirjutada reaktsioonivõrrand kontsentreeritud väävelhappe reageerimise kohta vasega. Millist väävelhappe omadust iseloomustab tehtud katse?

II tund.

Töövahendid: 1) lahjendatud väävelhape; 2) lubjavesi; 3) naatriumkarbonaadi lahus; 4) naatriumsulfaadi lahus; 5) baariumkloriidi lahus; 6) vasksulfaadi lahus; 7) kaaliumhüdroksiidi lahus; 8) vaskoksiid; 9) tsingitükid; 10) raudtraat või -nael; 11) lakmuse-, metüüloranži ja fenoolftaleiini lahused; 12) põleti ja tikud; 13) kolb veega; 14) katseklaasid; 15) katseklaasihoidja; 16) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Lahjendatud väävelhappe keemilised omadused.

Töö käik.

Et meenutada hapete üldisi omadusi, teha katsed lahjendatud väävelhappe toime kohta indikaatoritesse (lakmuse ja metüüloranži lahus), reageerimise kohta vaskoksiidi, kaltsiumhüdroksiidi, naatriumkarbonaadi ja tsingiga.

Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

2. Väävelhappe soolade keemilised omadused.

Töö käik.

Soolade üldiste keemiliste omaduste kordamiseks teha järgmised katsed: 1) naatriumsulfaadi reageerimine baariumkloriidiga, 2) vasksulfaadi reageerimine kaaliumhüdroksiidiga, 3) vasksulfaadi reageerimine rauaga.

Baarium- ja sulfaatioonide kokkupuutumisel reaktsiooni käigus tekib kontsentreeritud soolhappes lahustumatu baariumsulfaadi sade. Milleks kasutatakse nimetatud asjaolu keemilisel analüüsil? Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

Praktiline töö nr. 5.

Lämmastikhape ja nitraadid.

Töövahendid: 1) lahjendatud lämmastikhape; 2) vasksulfaadi lahus; 3) naatriumhüdroksiidi lahus; 4) kaaliumkarbonaadi lahus; 5) pliioksiid; 6) baariumnitraadi lahus; 7) naatriumsulfaadi lahus; 8) lahjendatud väävelhape; 9) vasknitraadi lahus; 10) raud-

traat või -nael; 11) vaselaastud; 12) metüüloranži ja lakmuse lahused; 13) kolb veega; 14) põleti ja tikud; 15) katseklaas; 16) katseklaasihoidja; 17) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Lahjendatud lämmastikhappe keemilised omadused.

Töö käik.

Hapete üldiste omaduste kordamiseks teeme katsed lahjendatud lämmastikhappe toime kohta indikaatoritesse, reageerimise kohta pliioksiidi, vask(II)hüdroksiidi, kaaliumkarbonaadi ja vasega.

Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

2. Nitraatide keemilised omadused.

Töö käik.

1) Tutvuda õpikust (lk. 142) teemaga «Lämmastikhappe soolad».

2) Soolade üldiste omaduste kordamiseks teha järgmised katsed: baariumnitraadi reageerimine naatriumsulfaadi ja väävelhappega ning vasknitraadi reageerimine naatriumhüdroksiidi ja rauaga.

Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid nii molekulaarsel kui ka ioonilisel kujul.

Praktiline töö nr. 6.

Mineraalväetiste saamine.

Töövahendid: 1) ammoniaagi vesilahus; 2) lahjendatud väävelhape; 3) lahjendatud lämmastikhape; 4) metüüloranži lahus; 5) naatriumhüdroksiidi lahus; 6) baariumkloriidi lahus; 7) kontsentreeritud väävelhape; 8) vaselaastud; 9) kolb veega; 10) põleti ja tikud; 11) klaasplaat aurustamiseks; 12) katseklaasid; 13) katseklaasihoidja; 14) kauss vedeljäätmete jaoks.

1. Ammooniumsulfaadi saamine.

Töö käik.

1) Tutvuda õpikust (lk. 146) ammooniumsulfaadi tootmisega.

2) Saada ammoniaagi vesilahusest ja lahjendatud väävelhappest lähtudes ammooniumsulfaati tahkel kujul. Kirjutada vastava reaktsiooni võrrand ja tõestada katseliselt, et saadud sool on ammooniumsulfaat.

2. Ammooniumnitraadi saamine.

Töö käik.

1) Tutvuda õpikust (lk. 159) ammooniumnitraadi tootmisega.

2) Saada ammoniaagi vesilahusest ja lahjendatud lämmastik-

happest lähtudes ammooniumnitraati tahkel kujul. Tõestada, et saadud sool on ammooniumnitraat. Kirjutada vastavad reaktsioonivõrrandid.

Praktiline töö nr. 7.

Eksperimentaalülesandeid teemal «Lämmastik ja fosfor».

Töövahendid: 1) ammooniumkloriid; 2) ammooniumsulfaat; 3) kaaliumnitraat; 4) naatriumnitraat; 5) ammooniumkloriidi, ammooniumsulfaadi ja ammooniumkarbonaadi lahused siltideta katseklaasides; 6) superfosfaat; 7) naatriumhüdroksiidi lahus; 8) hõbenitraadi lahus; 9) baariumkloriidi lahus; 10) lahjendatud soolhape; 11) kontsentreeritud väävelhape; 12) vaselaastud; 13) destilleeritud vesi; 14) kolb veega; 15) traat leekreaktsiooniks; 16) põleti ja tikud; 17) katseklaasid; 18) katseklaasihoidja; 19) kauss vedeljäätmete jaoks.

Ülesanded.

1. Tõestada ammoonium- ja kloriidiooni sisaldus antud aines.
2. Tõestada ammoonium- ja sulfaatioon ammooniumsulfaadis.
3. Määrata metallioon ja happejääkioon a) kaaliumnitraadis, b) naatriumnitraadis.
4. On antud kolm katseklaasi. Ühes on ammooniumkloriidi, teises ammooniumsulfaadi ja kolmandas ammooniumkarbonaadi lahus. Määrata nende katseklaaside sisu.
5. Teha kindlaks fosfaatiooni (PO_4^{3-}) sisaldus antud fosforväetises.

Praktiline töö nr. 8.

Mineraalväetiste määramine.

Töövahendid: 1) väetiste proovid (ammooniumnitraat, ammooniumsulfaat, naatriumnitraat, superfosfaat, sülviniit, kaaliumkloriid); 2) kolb veega; 3) destilleeritud vesi; 4) lahjendatud soolhape; 5) lahjendatud lämmastikhape; 6) lahjendatud äädikhape; 7) ammoniaagi vesilahus; 8) naatriumhüdroksiidi lahus; 9) kontsentreeritud väävelhape; 10) baariumkloriidi lahus; 11) hõbenitraadi lahus; 12) vaselaastud; 13) traat leekreaktsiooniks; 14) põleti ja tikud; 15) lakmuse lahus; 16) katseklaasid; 17) katseklaasihoidja; 18) kauss vedeljäätmete jaoks.
Töö käik.[1]

[1] Töö tegemisel kasutada tabelit lk. 197.

Nummerdatud katseklaasides on erinevad väetised. Teha katsed iga väetise määramiseks. Töö tulemused kanda järgmisse tabelisse (tabel lineerida üle kahe leheküljе).

Väetiseproovi nr.	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Reageerimine kontsentreeritud H_2SO_4 ja vasega	Toime leelise lahusesse soojendamisel	Toime $BaCl_2$ lahusesse	Toime $AgNO_3$ lahusesse	Toime lakmusesse	Leegi värvus	Väetise nimetus

Tähtsamate keemiliste elementide nimetused, märgid ja aatomkaalud.

Keemiline element	Ladinakeelne nimetus	Keemiline märk	Loetakse keemilises valemis	Aatomkaal (ümardatud)
Alumiinium	Aluminium	Al	alumiinium	27
Antimon	Stibium	Sb	stiibium	121,8
Arseen	Arsenicum	As	arseen	74,9
Baarium	Barium	Ba	baarium	137,3
Boor	Borum	B	boor	10,8
Broom	Bromum	Br	broom	79,9
Elavhõbe	Hydrargyrum	Hg	hüdrargürum	200,6
Fluor	Fluorum	F	eff	19
Fosfor	Phosphorus	P	pee	31
Hapnik	Oxygenium	O	oo	16
Hõbe	Argentum	Ag	argentum	107,9
Jood	Iodum	I	jood	126,9
Kaalium	Kalium	K	kaalium	39,1
Kaadmium	Cadmium	Cd	kaadmium	112,4
Kaltsium	Calcium	Ca	kaltsium	40,1
Kloor	Chlorum	Cl	kloor	35,5
Koobalt	Cobaltum	Co	koobalt	58,9
Kroom	Chromium	Cr	kroom	52
Kuld	Aurum	Au	aurum	197
Lämmastik	Nitrogenium	N	enn	14
Magneesium	Magnesium	Mg	magneesium	24,3
Mangaan	Manganum	Mn	mangaan	54,9
Naatrium	Natrium	Na	naatrium	23
Nikkel	Niccolum	Ni	nikkel	58,7
Plaatina	Platinum	Pt	plaatina	195
Plii	Plumbum	Pb	plumbum	207,2
Raud	Ferrum	Fe	ferrum	55,8
Räni	Silicium	Si	siliitsium	28,1
Seleen	Selenium	Se	seleen	79
Strontsium	Strontium	Sr	strontsium	87,6
Süsinik	Carboneum	C	tsee	12
Telluur	Tellurium	Te	telluur	127,6
Tina	Stannum	Sn	stannum	118,7
Tsink	Zincum	Zn	tsink	65,4
Uraan	Uranium	U	uraan	238
Vask	Cuprum	Cu	kuprum	63,5
Vesinik	Hydrogenium	H	haa	1
Vismut	Bismuthum	Bi	vismut	209
Väävel	Sulfur	S	ess	32,1

Tähtsamad tunnused sagedamini esinevate mineraalväetiste eristamiseks.

Jrk. nr.	Nimetus ja valem	Välised tunnused	Lahustuvus vees	Väetislahuse toime			Väetise reageerimine väävel-, happe ning vasega	Leegi värvus
				$BaCl_2$ lahusesse	$AgNO_3$ lahusesse	leelise lahusesse (soojendamisel)		
1	Ammooniumnitraat (NH_4NO_3)	valged peened kristallid või pruunid terad	väga hea	ei reageeri	ei reageeri	eraldub ammoniaak (NH_3)	eraldub pruun gaas (NO_2)	—
2	Naatriumnitraat ($NaNO_3$)	valged terad	väga hea	nõrgalt hägune (lisanditest)	vähene sade (lisanditest)	ei reageeri	eraldub pruun gaas (NO_2)	kollane
3	Ammooniumsulfaat [$(NH_4)_2SO_4$]	valged või sinakashallid peened kristallid	väga hea	sool- ja äädikhappes lahustumatu valge sade	nõrgalt hägune	eraldub ammoniaak (NH_3)	ei reageeri	—
4	Superfosfaat [$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$]	helehall pulber või terad	lahustub osaliselt	äädikhappes peaaegu täiesti lahustuv valge sade	lahjendatud lämmastikhappes lahustuv kollane sade; lahus värvub kollaseks	ei reageeri	ei reageeri	tellispunane
5	Kaaliumkloriid	valged kristallid	väga hea	ei reageeri	ammooniumhüdroksiidis lahustuv valge sade	ei reageeri	ei reageeri	kollane; läbi sinise klaasi vaadeldes lilla

Mineraalide kõvadusastmik.

(Mohsi järgi)

Kõige pehmemaks mineraaliks on talk (1 kõvadusühik) ja kõige kõvemaks teemant (10 kõvadusühikut). Suurema kõvadusega mineraal kriimustab pehmema mineraali pinda.

Kõvadus-ühik	Mineraal
1	talk
2	kips
3	kaltsiit, lubjapagu
4	sulapagu
5	apatiit
6	ortoklass (põldpagu)
7	kvarts
8	topaas
9	korund
10	teemant

Mohsi skaalat asendavateks esemeteks võivad olla:

	kõvadus ligikaudu
pehme pliiats	1
küüs	2—2,5
vaskraha	3—4
klaasitükk	5
noatera	6
viil	7

Mõnede ainete kõvadus Mohsi järgi.

Alumiinium	2	Raud	4—5
Graniit	6,5—7	Teras	5—8,5
Grafiit	1—2	Tina	2
Jää	1,5	Tsink	4
Kivisüsi	2—2,5	Vask	2,5—3
Kuld	2,5—3	Vasksulfaat	2
Marmor	3—4	Väävel	1,5—2,5
Plii	1,5		

Lisa 4.

Ioonide nimetused ja valemid.

Iooni valem	Iooni nimetus	Iooni valem	Iooni nimetus
H^+	vesinikioon	Fe^{3+}	raud(III)ioon
Cl^-	kloriidioon	OH^-	hüdroksiidioon
Br^-	bromiidioon	SO_3^{2-}	sulfitioon
I^-	jodiidioon	SO_4^{2-}	sulfaatioon
S^{2-}	sulfiidioon	NO_3^-	nitraatioon
O^{2-}	oksiidioon	PO_4^{3-}	fosfaatioon
K^+	kaaliumioon	CO_3^{2-}	karbonaatioon
Ca^{2+}	kaltsiumioon	SiO_3^{2-}	silikaatioon
Cu^{2+}	vask(II)ioon		

Lisa 5.

Dissotsiatsiooniastmed.

Nimetus	Valem	Dissotsiatsiooniaste (%)	
		1 *n* lahuses	0,1 *n* lahuses
Happed			
Lämmastikhape	HNO_3	82	92
Soolhape	HCl	78	92
Väävelhape	H_2SO_4	51	90
Süsihape	H_2CO_3	—	0,17
Fosforhape	H_3PO_4	—	27
Alused			
Kaaliumhüdroksiid	KOH	77	91
Naatriumhüdroksiid	NaOH	78	91
Ammooniumhüdroksiid	NH_4OH	0,4	1,3
Baariumhüdroksiid	$Ba(OH)_2$	—	80
Kaltsiumhüdroksiid	$Ca(OH)_2$	—	78
Soolad			
Ammooniumkloriid	NH_4Cl	74	85
Hõbenitraat	$AgNO_3$	58	81
Naatriumkloriid	NaCl	67	84
Naatriumsulfaat	Na_2SO_4	45	69
Kaaliumkloriid	KCl	75	86
Kaaliumnitraat	KNO_3	64	83
Kaaliumsulfaat	K_2SO_4	53	71
Vasksulfaat	$CuSO_4$	—	40

Soolade ja aluste lahustumine vees.

Metall / Hüdroksiid-rühm või happejääk	I K	I Na	II Ba	II Ca	II Mg	III Al	III Cr	II Fe	III Fe	II Mn	II Zn	I Ag	II Hg	II Cu	II Pb
$\frac{I}{OH}$	l	l	l	vl	vl	e	e	e	e	e	e	—	—	e	e
$\frac{I}{Cl}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	e	l	l	vl
$\frac{II}{S}$	l	l	l	vl	l	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$\frac{II}{SO_3}$	l	l	e	e	e	—	—	e	—	e	e	e	e	e	e
$\frac{II}{SO_4}$	l	l	e	vl	l	l	l	l	l	l	l	vl	l	l	e
$\frac{III}{PO_4}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{II}{CO_3}$	l	l	e	e	e	—	—	e	e	e	e	e	e	e	e
$\frac{II}{SiO_3}$	l	l	e	e	e	e	e	e	e	e	e	e	—	e	e
$\frac{I}{NO_3}$	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l

Rooma numbrid tähistavad valentsi. Tabelis täht «l» tähendab lahustuvat, «vl» — raskesti lahustuvat ja «e» — lahustumatut ühendit.

Hapete ja aluste erikaalud

(15° C juures).

Protsendiline sisaldus	HCl	HNO_3	H_2SO_4	NaOH	KOH	NH_3
4	1,019	1,022	1,027	1,046	1,033	0,983
8	1,039	1,044	1,055	1,092	1,065	0,967
12	1,059	1,068	1,083	1,137	1,100	0,953
16	1,079	1,093	1,112	1,181	1,157	0,939
20	1,100	1,119	1,143	1,225	1,176	0,926
24	1,121	1,145	1,174	1,268	1,217	0,913
28	1,142	1,171	1,205	1,310	1,263	0,903
32	1,163	1,198	1,238	1,352	1,310	0,893
36	1,183	1,225	1,273	1,395	1,358	0,884
40	—	1,251	1,307	1,437	1,411	—
44	—	1,277	1,342	1,478	1,460	—
48	—	1,303	1,380	1,519	1,511	—
52	—	1,328	1,419	1,560	1,564	—
56	—	1,351	1,460	1,601	1,616	—
60	—	1,373	1,503	1,643	—	—
64	—	1,394	1,547	—	—	—
68	—	1,412	1,594	—	—	—
72	—	1,429	1,640	—	—	—
76	—	1,445	1,687	—	—	—
80	—	1,460	1,732	—	—	—
84	—	1,474	1,776	—	—	—
88	—	1,486	1,808	—	—	—
92	—	1,496	1,830	—	—	—
96	—	1,504	1,840	—	—	—
100	—	1,552	1,838	—	—	—

Tähtsamate katioonide ja anioonide analüüs.

Jrk. nr.	Avastatav ioon	Reaktiiv	Analüüsi käik	Reaktsioonivõrrand	Tunnus
			I. Kati	oonid.	
1.	Vesinikioon, H^+	Lakmus (sinine)	Asetada lahusesse lakmuspaberi riba.	—	Lakmus läheb punaseks.
2.	Ammooniumioon, NH_4^+	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada määratavale lahusele leelise lahust ja soojendada.	$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$ $NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O + Na^+ + Cl^-$	Ammoniaagi lõhn. Märg punane lakmuspaber värvub siniseks.
3.	Kaaliumioon, K^+	Leekreaktsioon	Puhastada terastraat leegis kuumutamisega, kasta ta määratavasse lahusesse ning viia leeki.	—	Leek värvub lillaks.
4.	Naatriumioon, Na^+	Leekreaktsioon	Puhastada terastraat leegis kuumutamisega, kasta ta määratavasse lahusesse ning viia leeki.	—	Leek värvub kollaseks.
5.	Kaltsiumioon, Ca^{2+}	Oblikhape	Lisada analüüsitavale lahusele oblikhapet.	$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2H^+$	Tekib valge sade.
6.	Vask(II)ioon, Cu^{2+}	Raud, Fe	Asetada lahusesse raudtraat või -nael.	$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$ $Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Fe = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu$	Punane vasekiht.
7.	Raud(III)ioon, Fe^{3+}	Tiotsüonaatioon, CNS^-	Lisada lahusele paar tilka kaalium- või ammooniumtiotsüanaadi lahust.	$Fe^{3+} + 3\,CNS^- = Fe(CNS)_3$ $Fe^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,K^+ + 3\,CNS^- = Fe(CNS)_3 + 3\,K^+ + 3\,Cl^-$	Tekkiv raud(III)tiotsünaat värvib lahuse veripunaseks.
8.	Alumiiniumioon, Al^{3+}	Hüdroksiidioon, OH^-	Lisada lahusele veidi leelise lahust.	$Al^{3+} + 3\,OH^- = Al(OH)_3$ $Al^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,Na^+ + 3\,OH^- = Al(OH)_3 + 3\,Na^+ + 3\,Cl^-$	Valge sade, mis lahustub nii happes kui ka leelises.
			II. Ani	oonid.	
9.	Hüdroksiidioon, OH^-	Lakmus (punane), fenoolftaleiin	Asetada lahusesse lakmuspaberi riba.	—	Lakmus värvub siniseks.
			Lisada lahusele paar tilka fenoolftaleiini lahust piirituses.	—	Lahus vaarikpunane.
10.	Kloriidioon, Cl^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.	$Cl^- + Ag^+ = AgCl$ $Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$	Valge kohupiimataoline sade, mis ei lahustu lämmastikhappes, kuid lahustub ammooniumhüdroksiidis.
11.	Jodiidioon, I^-	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.	$I^- + Ag^+ = AgI$ $Na^+ + I^- + Ag^+ + NO_3^- = AgI\downarrow + Na^+ + NO_3^-$	Kollane hõbejodiidi sade.
12.	Sulfaatioon, SO_4^{2-}	Baariumioon, Ba^{2+}	Lisada lahusele baariumisoola lahust.	$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$ $2\,Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2\,Cl^- = BaSO_4\downarrow + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$	Valge baariumsulfaadi sade, mis ei lahustu sool- ega lämmastikhappes.

Jrk. nr.	Avastatav ioon	Reaktiiv	Analüüsi käik	Reaktsioonivõrrand	Tunnus
13.	Karbonaatioon, CO_3^{2-}	Hape	Lahusele või tahkele soolale lisada veidi mingit hapet.	$2\,H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2\uparrow$ $2\,Na^+ + CO_3^{2-} + 2\,H^+ + 2\,Cl^- =$ $= H_2O + CO_2\uparrow + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$	Intensiivne süsihappegaasi eraldumine.
14.	Nitraatioon, NO_3^-	H_2SO_4 (konts.) ja Cu	Lisada lahusele veidi kontsentreeritud väävelhapet ning asetada sinna vasetükike. Soojendada.	$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$; $4\,HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$	Eraldub pruun lämmastikdioksiid.
15.	Fosfaatioon, PO_4^{3-}	Hõbeioon, Ag^+	Lisada lahusele hõbenitraadi lahust.	$PO_4^{3-} + 3\,Ag^+ = Ag_3PO_4$ $3\,Na^+ + PO_4^{3-} + 3\,Ag^+ + 3\,NO_3^- =$ $= Ag_3PO_4\downarrow + 3\,Na^+ + 3\,NO_3^-$	Tekib kollane hõbefosfaadi sade.
16.	Sulfiidioon, S^{2-}	Vask(II)ioon, Cu^{2+}	Lisada kahevalentse vase- või kaadmiumisoola lahust.	$2\,H^+ + S^{2-} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} = CuS\downarrow +$ $+ 2\,H^+ + SO_4^{2-}$	Must vask(II)sulfiidi sade.
		Kaadmiumioon, Cd^{2+}		$2\,H^+ + S^{2-} + Cd^{2+} + SO_4^{2-} = CdS\downarrow +$ $+ 2\,H^+ + SO_4^{2-}$	Kollane kaadmiumsulfiidi sade.

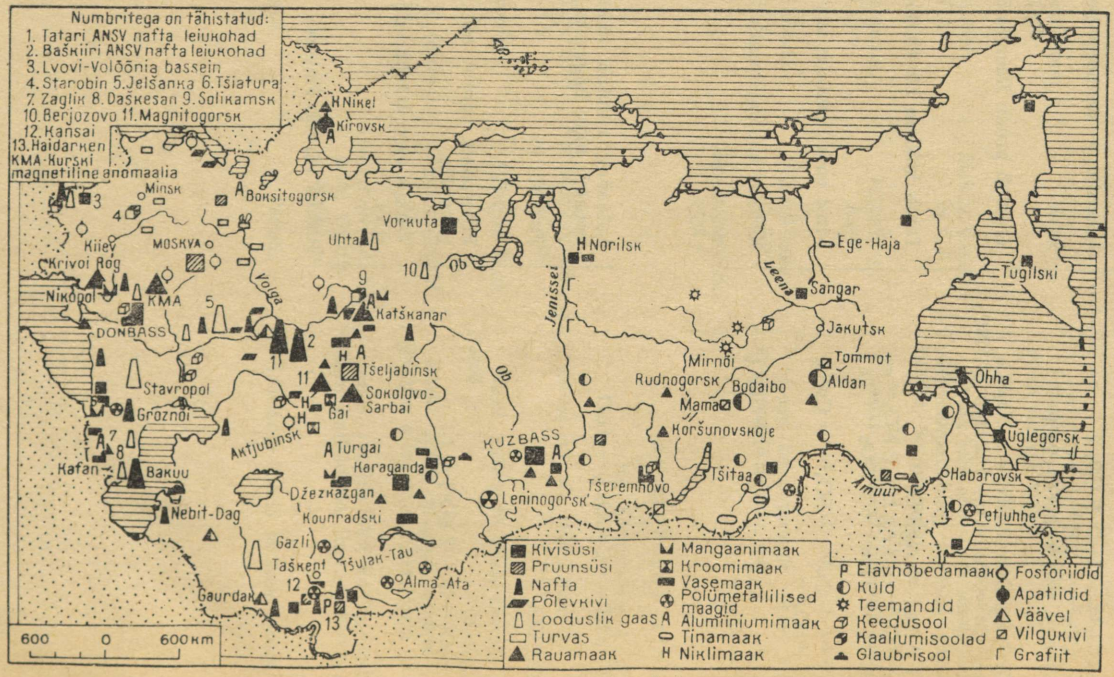
III. Mõnede liht- ja

liitainete tõestamine.

17.	Süsinikdioksiid, CO_2	Kaltsiumhüdroksiid, $Ca(OH)_2$	Gaasi juhtida läbi lubjavee.	$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$	Lubjavesi muutub tekkiva kaltsiumkarbonaadi tõttu häguseks.
18.	Hapnik, O_2	Hõõguv pird	Purki, milles on gaas, asetada hõõguv pird.	$C + O_2 = CO_2$	Pird süttib.
19.	Trihapnik, (osoon), O_3	Kaaliumjodiid, KI	Purki, milles on gaas, asetada kaaliumjodiidis niisutatud filterpaberi riba.	$O_3 \rightarrow O_2 + O$ $2\,KI + H_2O + O = 2\,KOH + I_2$	Filterpaber värvub tekkiva joodi toimel pruuniks.
		Kaaliumjodiidi lahus koos tärkliskliistriga	Gaasi juhtida läbi kaaliumjodiidi lahuse, millele on lisatud tärkliskliistrit.	—	Tärklis värvub tekkiva joodi toimel siniseks.
20.	Jood, I_2	Tärklis	Lahusele lisada tärklise lahust.	—	Lahus värvub siniseks.

Lisa 9.

Nõukogude Liidu maavarade kaart.



SISUKORD

I peatükk. **Metallid.**
§ 1. Metallide asetus keemiliste elementide perioodilises süsteemis 3
§ 2. Leelismuldmetallid 5
§ 3. Vee karedus ja selle kõrvaldamine 14
§ 4. II rühma peaalarühma elementide üldiseloomustus . . . 17
§ 5. Alumiinium 21
§ 6. Raud 32
§ 7. Metallide omadused 39
§ 8. Korrosioon 50

II peatükk. **Metallurgiatööstus.**
§ 1. Metallide tootmine tööstuses 57
§ 2. Malmi tootmine 59
§ 3. Terase tootmine 65
§ 4. Alumiiniumi tootmine ja alumiiniumisulamid 72
§ 5. Metallurgiatööstuse tähtsus rahvamajanduses 74

III peatükk. **Hapnik ja väävel.**
§ 1. Hapniku ja väävli asetus perioodilises süsteemis, nende aatomite ehitus 76
§ 2. Trihapnik (osoon) 77
§ 3. Vesinikperoksiid 80
§ 4. Väävel 82
§ 5. Divesiniksulfiid ehk väävelvesinik 89
§ 6. Vääveldioksiid 94
§ 7. Väävlishape ja tema soolad 97
§ 8. Pöörduvad reaktsioonid 98
§ 9. Vääveltrioksiid 100
§ 10. Väävelhape 103
§ 11. Väävelhappe tootmise kontaktmeetod 111
§ 12. Keemiliste reaktsioonide kiirus 116
§ 13. Hapniku alarühma keemiliste elementide üldiseloomustus . 118

IV peatükk. **Lämmastik ja fosfor.**
§ 1. Lämmastiku ja fosfori asetus perioodilises süsteemis . . . 122
§ 2. Lämmastik 123
§ 3. Lämmastiku ühendid vesinikuga 126
§ 4. Lämmastiku oksiidid 134
§ 5. Lämmastikhape 137
§ 6. Lämmastikväetised 145
§ 7. Lämmastiku ringkäik looduses 148
§ 8. Lämmastikuühendite tootmine 151
§ 9. Fosfor 162
§ 10. Fosfori ühendid hapnikuga 167
§ 11. Fosforväetised 171
§ 12. Fosfori ringkäik looduses 181
§ 13. Mineraalväetiste tootmise arenguperspektiivid Nõukogude Liidus 182
§ 14. Lämmastikurühma keemiliste elementide üldiseloomustus . 185

Praktilised tööd 187
Lisa 196

Карик Херги Александрович,
Принкман Карл Яанович,
Ратассепп Вяйно Эдуардович

ХИМИЯ ДЛЯ X КЛАССА

На эстонском языке

Обложка Г. Паньт

Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10

*

Toimetaja I. Pikas

Kunstiline toimetaja H. Keigo

Tehniline toimetaja A. Sepp

Korrektor S. Kõiv

Ladumisele antud 31. I 1964. Trükkimisele antud 9. IV 1964. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 13 + 4 lisa. Arvutuspoognaid 13,35. Trükiarv 8000. MB-03408. Tellimise nr. 1186. Trükikoda «Kommunist», Tallinn, Pikk tn. 2.

Hind 28 kop.

6—6

28 kop.

NA X-997

28 kop.

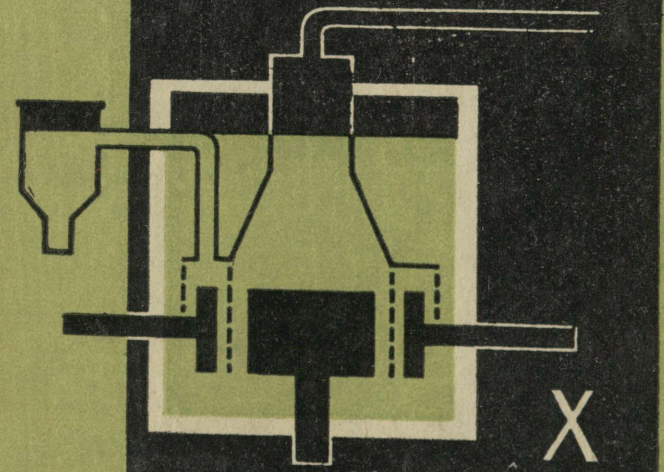
X
NA-997
V

KEEMIA

V-22394

H. KARIK K. PRINKMAN
V. RATASSEPP

KEEMIA



X KLASSILE