

K. PRINKMAN

KEEMIA



XI
KLASSILE

AKA

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

* L a n t a

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

** A k t i

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

PERIODILINE SÜSTEEM

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

n i i d i d

⁶⁵ _{158,93} Tb Terbium	⁶⁶ _{162,46} Dy Düsproosium	⁶⁷ _{164,94} Ho Holmium	⁶⁸ _{167,2} Er Erbium	⁶⁹ _{168,94} Tu Tuutium	⁷⁰ _{173,04} Yb Üterbium	⁷¹ _{174,99} Lu Luteetsium
---	---	---	---	---	--	--

i i d i d

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

A-2356/
KARL PRINKMAN

KEEMIA

XI KLASSILE

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1961

Kinnitatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt.

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

51618

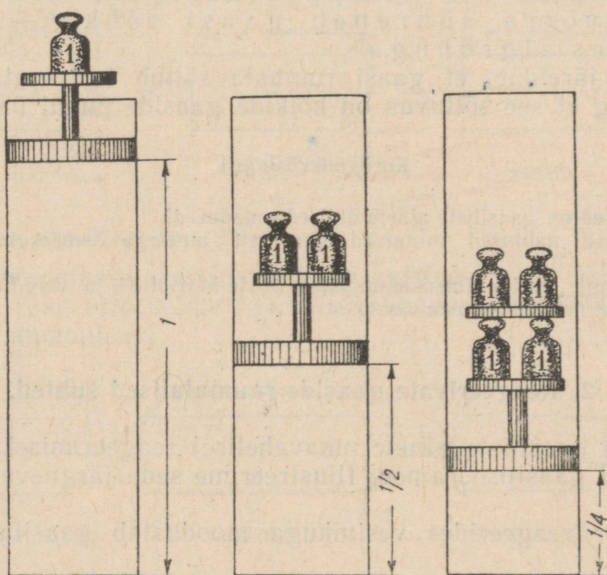
ARHIIVKOGU

I p e a t ü k k .

AVOGADRO SEADUS JA SELLE KASUTAMINE KEEMIAS.

§ 1. Gaaside omadused.

Paljud keemilised reaktsioonid kulgevad gaasilises olekus olevate ainete vahel. Gaaside jaoks on rakendatavad rida füüsikalisi seaduspärasusi. Allpool tutvumegi gaaside üldiste omadustega ja seadustega.



Joonis. 1. Gaasi ruumala olenevus välisrõhust.

Me teame, et gaasiline aine koosneb üksikutest molekulidest, mis on lakkamatus kaootilises liikumises. Molekulide liikumisest on tingitud difusiooninähtus: gaasi molekulid püüavad täita ühtlaselt kogu ruumala, milles nad asuvad. Gaasi molekulide

difusiooni kiirus on seda suurem, mida kõrgem on temperatuur. Kuna temperatuuri tõstmine suurendab molekulide liikumise kiirust, püüavad molekulid sel juhul enda alla võtta suuremad ruumala, sellega seletubki gaaside paisumine soojendamisel.

Oma liikumisel pörkuvad molekulid kokku nii omavahel kui ka anuma seintega, milles asub gaas. Nende pörgete resultaatsil ilmneb gaasi rõhus. Kui gaas asub suletud anumas, siis tema soojendamisega kaasneb ka rõhu suurenemine, sest gaasi molekulide energia temperatuuri tõstmisega suureneb.

Kui gaas paigutata kolviga varustatud silindrisse ja soojendada, tõuseb kolb ülespoole — gaasi ruumala suureneb; jahutamisel kolb liigub aga allapoole gaasi ruumala vähenemise tõttu.

Gaasi ruumala võib muuta aga ka teisel teel, nimelt välisrõhuga.

Need gaaside omadused olid kindlaks tehtud teadlaste poolt juba XVIII sajandil. XIX sajandi algul prantsuse keemik ja füüsik Gay-Lussac eksperimentaalselt tõestas, et temperatuuri tõusmisel ühe kraadi võrra suureneb gaasi ruumala $\frac{1}{273}$ võrra sellest ruumalast, mis oli gaasil algtemperatuuril. Kui soojendada hermeetiliselt suletud anumas, siis temperatuuri tõusmisel ühe kraadi võrra suureneb gaasi rõhk $\frac{1}{273}$ võrra, võrreldes algrõhuga.

Sellest järeldub, et gaasi ruumala sõltub temperatuurist ja rõhust ning et see sõltuvus on kõikide gaaside puhul ühesugune.

Kordamisküsimusi.

1. Millised on gaasiliste ainete üldised omadused?
2. Millised nähtused toimuvad gaasiliste ainete temperatuuri muutmisel?
3. Tuletage meelde füüsikakursusest Boyle-Mariotte'i ja Gay-Lussaci seadus. Milles on nende seaduste olemus?

§ 2. Reageerivate gaaside ruumalalised suhted.

Paljude gaasiliste ainete omavahelisel reageerimisel moodustuvad uued gaasilised ained. Illustreerime seda järgnevate näidetelega:

1) kloor reageerides vesinikuga moodustab gaasilise kloorvesiniku.

2) vesiniku ja hapniku ühinemisel tekib veeaur.

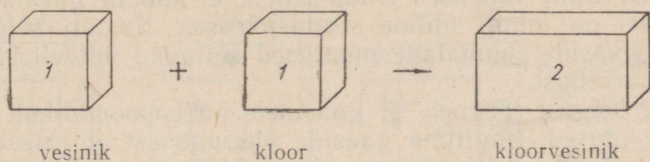
3) lämmastiku reageerimisel vesinikuga moodustub gaasiline ammoniaak.

Gaasiliste ainete vahel kulgevaid keemilisi reaktsioone uuris prantsuse teadlane Gay-Lussac. Ta uuris reaktsiooni astuvate ja reaktsioonil tekkivate gaasiliste ainete ruumalaid ja märkas siin seaduspärasest sõltuvust. 1808. aastal ta järeldas, et reageeri-

vate gaasiliste ainete ruumalad on lihtsais täisarvulistes suhetes.*

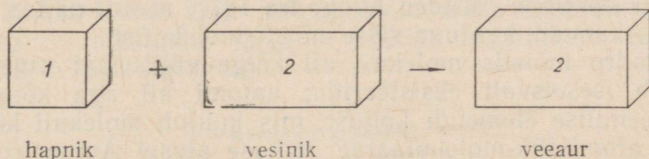
Näiteks.

1. **Kloorvesiniku tekkereaktsioon.** Üks ruumala vesinikku reageerib ühe ruumala klooriga, moodustades kaks ruumala kloorvesinikku.



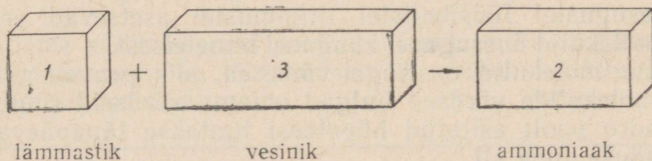
Nimetatud gaaside ruumalad suhtuvad omavahel nagu 1:1:2

2. **Veeauru moodustumise reaktsioon.** Üks ruumala hapnikku reageerib kahe ruumala vesinikuga, moodustades kaks ruumala veeauru.



Ruumalade suhe on 1:2:2

3. **Ammoniaagi moodustumise reaktsioon.** Üks ruumala lämmastikku reageerib kolme ruumala vesinikuga, moodustades kaks ruumala ammoniaaki.



Gaaside ruumalade omavaheline suhe on 1:3:2

Sellest järgneb:

Reaktsiooni astuvate kui ka reaktsioonil tekkivate gaasiliste ainete ruumalad on lihtsais täisarvulistes suhetes.

* Gaaside ruumalad mõõdeti ühesugusel temperatuuril ja rõhul.

1. Formuleerige Gay-Lussaci seadus.
2. Milles seisneb Gay-Lussaci seaduse sisu?

§ 3. Avogadro seadus.

Gay-Lussaci seaduse püstitamine äratas tolaeagsete teadlaste hulgas suurt tähelepanu. Reageerivate gaasiliste ainete ruumalade täisarvuline vahekord viitas sellele, et kõikide gaaside omaduste vahel on mingi üldine seaduspärasus. Samuti selgus, et erinevate gaaside ruumalade muutused sõltuvad ühte viisi temperatuurist ja rõhust.

Sellest kõigest järgneb, et gaasidele on iseloomulikud teatud ühised omadused, tingituna gaaside ühesugusest ehitusest. Gay-Lussac ja teised teadlased arvasid, et erinevate gaaside ühesuurustes ruumalades on võrdne arv gaasiaatomeid. Kuid see kujutus osutus vääraks ega vastanud gaaside vahel kulgevate keemiliste reaktsioonide olemusele. Nimetatud teadlaste viga seisnes selles, et nad XIX sajandi algul ei tundnud Lomonossovi atomistlik-molekulaarteooriat. Nad eitasid gaasimolekulide olemasolu, arvates, et gaasid eksisteerivad atomaarsetena.

Itaalia õpetlane Amedeo Avogadro 1811. aastal näitas, et kõik vastuolud kaovad, kui tuua sisse mõiste molekulist.

Avogadro mõistis molekuli all kõige väiksemat aineosakest, mis võib iseseisvalt eksisteerida; aatomi all aga kõige väiksemat keemilise elemendi kogust, mis kuulub molekuli koostisse.

Aine atomistlik-molekulaarse õpetuse alusel Avogadro oletas, et gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad ühesugusel temperatuuril ja rõhul võrdse arvu molekule.

Selle oletuse põhjal võib järeldada:

1) gaaside ja aurude ruumalade muutused toimuvad molekulide vahemike muutuste arvel, sest gaaside molekulide endi ruumalad on äärmiselt väikesed, võrreldes gaasiga täidetud ruumala suurusega.

2) ühesugustel füüsikalistel tingimustel asetsevad erinevate gaaside molekulid ühesugusel kaugusel teineteisest.

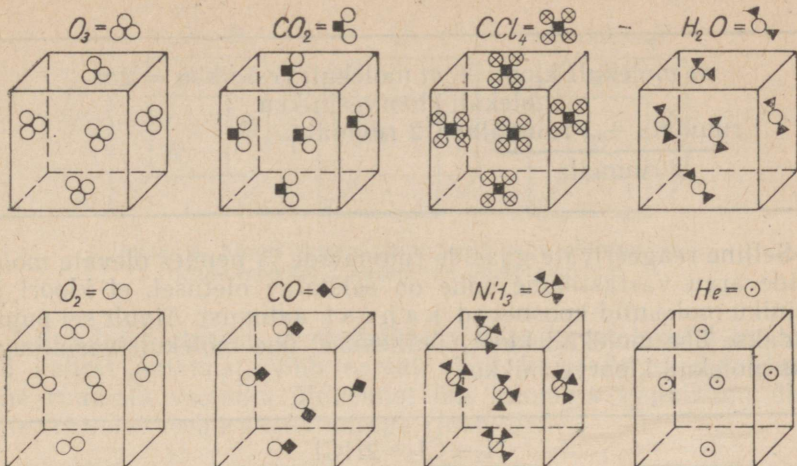
3) kuna molekulid on väga väikesed, siis peavad erinevate gaaside molekulide võrdsed hulgad omama võrdseid ruumalasisid.

Avogadro poolt esitatud hüpoteesi tuntakse tänapäeval Avogadro seaduse nime all.

Kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad ühesugusel temperatuuril ja rõhul võrdse arvu molekule.

Avogadro seadus on skemaatiliselt kujutatud joonisel 2.

Avogadro seadus kehtib ainult gaaside ja aurude kohta, vedelike ja tahkete kehade kohta seda rakendada ei saa, kuna viimaste molekulide vahemikud on väga väikesed. Tänapäeval on



Joonis 2. Avogadro seaduse skemaatiline kujutamine.

Kuubikud kujutavad mitmesuguste gaaside võrdseid ruumalasisid võrdse molekuli arvuga ühesugustel füüsikalistel tingimustel.

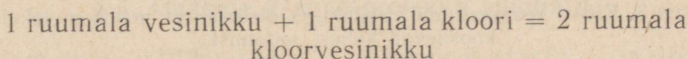
läinud korda määrata molekuli arvu, mis sisaldub 1 cm^3 mingis gaasis. Temas leidub $2,69 \cdot 10^{19}$ molekuli. Seda arvu on määratud mitmesuguste meetodite järgi ja kõikide määramiste tulemused on üksteisele väga ligiläised.

Kordamisküsimusi.

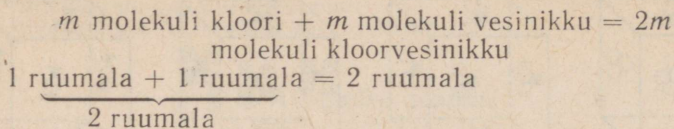
1. Kuidas Gay-Lussac põhjendas reageerivate gaaside ruumalade täisarvulist suhet ja milles seisnes tema viga?
2. Kuidas Avogadro selgitas reageerivate gaaside ruumalade suhete seadust?
3. Defineerige Avogadro seadust.

§ 4. Lihtgaaside molekuli ehitus.

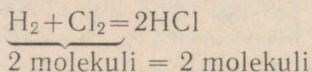
Vaatleme nüüd eespool toodud näidet, mille tulemusel saadi ühe ruumala vesiniku ühinemisel ühe ruumala klooriga kaks ruumala kloorivesinikku:



Avogadro seaduse põhjal sisaldavad gaaside võrdseid ruumalad võrdse arvu molekule; ilmneb aga, et saadi niisama palju kloorivesiniku molekule, kui oli kloori ja vesiniku molekule kokku, s. t.:

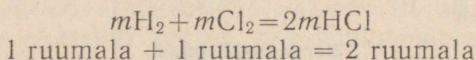


Selline reageerivate gaaside ruumalade ja nendes olevate molekulide arvu vastastikune suhe on seletatav oletusel, et kloori ja vesiniku molekulid koosnevad kahest aatomist. Ainult sel puhul saadakse ühe molekuli kloori ühinemisel ühe molekuli vesinikuga kaks molekuli kloorivesinikku:

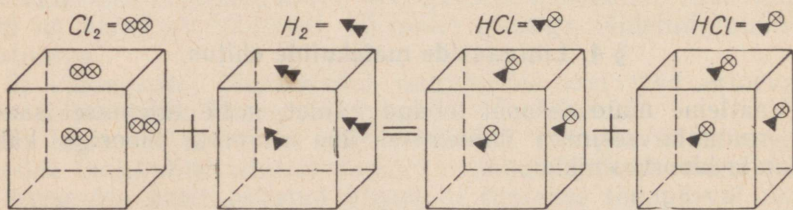


s. t. niisama palju molekule kloorivesinikku, kui oli kloori ja vesiniku molekule kokku.

Kui ruumalaühikus sisaldub m molekuli kloori ja m molekuli vesinikku, siis saadakse $2m$ molekuli kloorivesinikku:

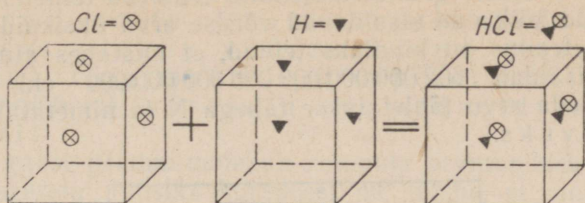


Seda reageerivate gaaside molekulide arvu ja ruumalade vastastikust suhet võib kujutada skemaatiliselt järgmiselt (joon. 3):



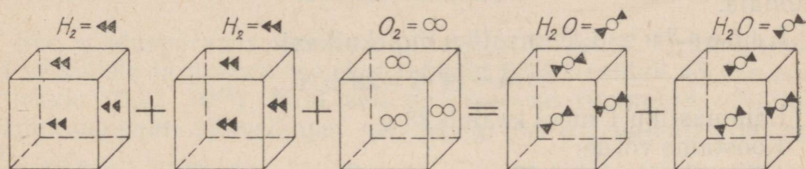
Joonis 3. Kloori reageerimine vesinikuga oletusel, et nende molekulid koosnevad kahest aatomist.

Juhul kui kloori ja vesiniku molekulid koosneksid ühest aatomist, siis oleksid reageerivate gaaside ruumalad ja reaktsioonil tekkinud kloorivesiniku ruumala suhted olnud vastuolus toimetatud katsetega (joon. 4).



Joonis 4. Kloori reageerimine vesinikuga oletusel, et nende molekulid koosnevad ühest aatomist.

Lähtudes oletusest, et vesiniku ja hapniku molekulid koosnevad kahest aatomist, võib samal viisil kujutada skemaatiliselt kahe ruumala vesiniku ühinemist ühe ruumala hapnikuga ühes kahe ruumala veeauru tekkimisega (joon. 5).



Joonis 5. Kahe ruumala vesiniku reageerimine ühe ruumala hapnikuga oletusel, et nende molekulid koosnevad kahest aatomist.

Lähtudes katsete tulemustest ja Avogadro seadusest, võib järeldada, et gaaside molekulid koosnevad kahest aatomist, näiteks Cl_2 , O_2 , H_2 , N_2 , F_2 ja teised.

Kuid kõikide gaaside molekulid ei koosne kahest aatomist; näiteks koosneb osooni molekul O_3 kolmest aatomist, kuna inertsete gaaside (He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn) molekulid koosnevad ainult ühest aatomist.

Kordamisküsimusi.

1. Kasutades eespool toodud reaktsioonide skeeme, selgitage, kuidas toimub ühe ruumala vesiniku ühinemine ühe ruumala klooriga kahe ruumala kloorivesiniku tekkimisel.
2. Milliste lihtgaaside molekulid koosnevad kahest aatomist?

§ 5. Gaaside gramm-molekuli ruumala.

Gramm-molekuliks (lühendatult: mooliks) nimetatakse aine kogust grammides, mis arvuliselt võrdub selle aine molekulkaaluga.

Näiteks:

- 1) vesiniku (H_2) mool kaalub 2 g,
- 2) hapniku (O_2) mool kaalub 32 g.

Ise suguste ainete gramm-molekulid erinevad teineteisest kaalu poolest, kuid kõik nad sisaldavad võrdse arvu üksikuid molekule. Kaasaegne teadus on kindlaks teinud, et mistahes aine gramm-molekul sisaldab 602 000 000 000 000 000 000 000 ehk $6,02 \cdot 10^{23}$ molekuli. Seda arvu tähistatakse tähega N ja nimetatakse Avogadro arvuks.

Seega:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molekuli}$$

Teades mis tahes gaasi 1 liitri kaalu, võime arvutada tema gramm-molekuli ruumala normaalsetel tingimustel (temperatuuril 0°C ja 760 mm rõhul).

Näide 1. Ülesanne. 1 liiter lämmastikku kaalub normaalsetel tingimustel 1,25 g. Leida lämmastiku gramm-molekuli ruumala.

Lahendus: Lämmastiku molekulkaal

$$M = 14 \cdot 2 = 28 \text{ h.-ü.}$$

Lämmastiku 1 mool kaalub 28 g.

Koostame võrde:

1 liiter N_2 kaalub 1,25 g.

x liitrit N_2 kaalub 28 g.

Võrdest leiame: $1 : x = 1,25 : 28$

$$x = \frac{28}{1,25} = 22,4 \text{ liitrit.}$$

Vastus: lämmastiku gramm-molekuli ruumala on 22,4 liitrit.

Kõikidel juhtudel on gaasiliste ainete gramm-molekulide ruumalad võrdsed, kui füüsikalised tingimused on neil võrdsed. See osutub Avogadro seadusest tulenevaks järelduseks: *erinevate gaasiliste ainete võrdsed ruumalad sisaldavad samadel tingimustel ühepäiju molekule.*

Seda võib näha alljärgnevast tabelist:

Tabel 1

Andmeid mõningate gaasiliste ainete gramm-molekulide kohta.

Aine nimetus	Ühe gramm-molekuli kaal (g)	Molekulide arv gramm-molekulis	Gramm-molekuli ruumala normaalsetel tingimustel
Vesinik	2	$6,02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Hapnik	32	$6,02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Ammoniaak	17	$6,02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Süsihappegaas	44	$6,02 \cdot 10^{23}$	22,4 l
Soogaas ehk metaan	16	$6,02 \cdot 10^{23}$	22,4 l

Toodud andmete põhjal võime järeldada: kõikide ainete gramm-molekulid (moolid) gaasilises olekus või aurudena omavad normaalsetel tingimustel (temperatuuril 0°C ja 760 mm rõhul) võrdseid ruumalasisid ja nimelt 22,4 liitrit.

Mingi gaasi gramm-molekuli ruumala arvutamiseks kasutame järgmist arutelu: füüsika kursusest me teame, et aine ruumala leidmiseks tuleb jagada aine mass tema tihedusega. Järelikult, et leida mingi gaasi gramm-molekuli ruumala V , tuleb gaasi gramm-molekuli kaal M jagada antud gaasi tihedusega — d (s. t. ühe liitri kaaluga grammides).

Seda võib väljendada järgmise valemi abil:

$$V = \frac{M}{d}$$

See seaduspärasus kehtib ainult gaaside kohta. Gramm-molekul vedelikke ja gramm-molekul tahkeid kehi sisaldab võrdse arvu molekule ($6,02 \cdot 10^{23}$), kuid neil on erinevad ruumalad. Näiteks gramm-molekul väävelhapet on 98 g, tema ruumala on aga $\frac{98}{1,84} = 52,2$ ml (1,84 on väävelhappe erikaal), mool HNO_3 on 63 g, tema ruumala võrdub aga $\frac{63}{1,53} = 41,17$ ml jne.

Kordamisküsimusi.

1. Defineerige gramm-molekuli mõistet.
2. Mida tähendab Avogadro arv ja kui suur on ta väärtus?
3. Mitu molekuli on kahes gramm-molekulis hapnikus?
4. Kui suur on 1 gramm-molekuli gaasilise aine ruumala (normaalsetel tingimustel)?
5. Kuidas arvutada gaasilise aine gramm-molekuli ruumala?
6. Kui suure ruumala normaalsetel tingimustel võtab enda alla segu, mis koosneb kahest gramm-molekulist hapnikust ja ühest gramm-molekulist vesinikust?

§ 6. Gaasiliste ainete molekulkalu määramine.

Avogadro seaduse alusel määratakse gaasilise aine molekulkalu. Siinkohal vaatleme kolme meetodit molekulkalu määramiseks.

I meetod. Molekulkalu määramine gaasi tiheduse järgi.

Eelmisest paragrahvist teame, et gaasilise aine ühe gramm-molekuli ruumala normaalsetel tingimustel on 22,4 liitrit. Kasutades gaasi gramm-molekuli ruumala valemit

$$V = \frac{M}{d},$$

võib leida gaasi molekulkaalu valemi abil

$$M = Vd,$$

kus M — gaasi molekulkaal

V — gaasi gramm-molekuli ruumala (s. o. 22,4 liitrit normaalsel tingimusel)

d — tihedus (1 liitri gaasi kaal grammides).

Seega

$$M = 22,4 d$$

Valemist nähtub, et kui meil on teada gaasilise aine tihedus (ühe liitri kaal) normaalsel tingimustel, siis, korrutades viimast 22,4-ga, saame gramm-molekuli kaalu, see aga on arvuliselt võrdne antud aine molekulkaaluga.

Näide 1. Ülesanne. 1 liiter lämmastikku kaalub 0°C ja 760 mm rõhu juures 1,25 g. Leida lämmastiku molekulkaal.

Lähendame järgmiselt:

$$M = 22,4 d,$$

siit

$$M = 22,4 \cdot 1,25 = 28 \text{ g.}$$

Vastus: Lämmastiku molekulkaal on 28 h.-ü.

Näide 2. Ülesanne. Leida gaasi molekulkaal, kui 500 cm^3 gaasi kaalub 0,715 g.

Lahendus:

Leiame ühe liitri gaasi kaalu

$$d = \frac{0,715 \cdot 1000}{500} = 1,43 \text{ g.}$$

Teades liitrikaalu (ehk tihedust) võib valemi $M = 22,4 d$ abil leida

$$M = 1,43 \cdot 22,4 = 32 \text{ g.}$$

Vastus: Gaasi molekulkaal on 32 h.-ü.

II meetod. Gaasi molekulkaalu määramine gaasi tiheduse järgi vesiniku suhtes.

Avogadro seaduse kohaselt erinevate gaaside ruumalad ühesuguste tingimuste juures sisaldavad võrdse arvu molekule (tähistame selle molekulide üldarvu tähega n). Järelikult ühe gaasi mingi kindla ruumala kaal on teise gaasi sama suure ruumala

kaalust nii mitu korda raskem, kui mitu korda teise gaasi molekul on raskem esimese gaasilise aine molekulist.

Mingi gaasi teatud ruumala kaalu suhet vesiniku sama ruumala kaaluga nimetatakse selle gaasi tiheduseks vesiniku suhtes ja tähistatakse tähega d_H .

Näiteks leiame süsihappegaasi tiheduse vesiniku suhtes. Esmalt tuleb leida, mitu korda on süsihappegaas vesinikust raskem. Normaalsel tingimustel kaalub 1 liiter süsihappegaasi 1,97 g, kuna 1 liiter vesinikku kaalub samadel tingimustel 0,089 g. Siit leiame, et süsihappegaas on

$$\frac{1,97}{0,089} = 22 \text{ korda}$$

vesinikust raskem.

Seega oleks süsihappegaasi tihedus vesiniku suhtes

$$d_H = \frac{1,97}{0,089} = 22.$$

Et süsihappegaas on 22 korda vesinikust raskem, siis peab ka iga süsihappegaasi molekul olema 22 korda vesiniku molekulist raskem. Kuna vesiniku molekulkaal on 2 h.-ü., siis süsihappegaasi molekulkaal on

$$2 \cdot 22 = 44 \text{ h.-ü.}$$

Lühikujul võib eespool toodut avaldada järgmiselt:

$$\begin{aligned} \text{gaasi tihedus vesiniku suhtes} &= \frac{\text{gaasi ruumala kaal}}{\text{sama suure vesiniku ruumala kaal}} = \\ &= \frac{n \text{ molekuli gaasi kaal}}{n \text{ molekuli vesiniku kaal}} = \frac{\text{gaasi molekulkaal } (M)}{\text{vesiniku molekulkaal } (2)}. \end{aligned}$$

Üldjuhul saame

$$d_H = \frac{M}{2}$$

Selle valemi alusel saab määrata gaasi molekulkaalu, teades tema tihedust vesiniku suhtes:

$$M = 2d_H$$

M — gaasi molekulkaal

d_H — gaasi tihedus vesiniku suhtes

Gaasilise aine molekulkaal on võrdne gaasi kahekordse tihedusega vesiniku suhtes.

III meetod. Gaasi molekulkaalu määramine gaasi tiheduse järgi õhu suhtes.

Praktikas tihtipeale määratakse gaasilise aine molekulkaal lähtudes tema tihedusest õhu suhtes. Kuna õhk on mitme gaasi segu, võime rääkida ainult nn. õhu keskmisest molekulkaalust. Õhu keskmist molekulkaalu võib määrata näiteks, teades õhu tihedust vesiniku suhtes. Sel juhul saame õhu keskmiseks molekulkaaluks 29 h.-ü.

Tähistades uuritava gaasi tiheduse õhu suhtes tähega D , saame gaasi molekulkaalu arvutamiseks järgmise valemi:

$$M = 29 D$$

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas määratakse gaasilise aine molekulkaalu tiheduse järgi?
2. Kuidas määratakse gaasi molekulkaalu tiheduse järgi vesiniku suhtes?
3. Kuidas määratakse gaasi molekulkaalu tiheduse järgi õhu suhtes?
4. Milline on järgmiste gaasiliste ainete tihedus vesiniku suhtes: lämmastikul, klooril, argoonil, väävelvesinikul, ammoniaagil, kloorvesinikul, veeaurul?
5. Kui suur on gaasi molekulkaal, kui ta tihedus vesiniku suhtes on:
1) $d_H = 20$, 2) $d_H = 29$?
6. Kui suur on gaasi molekulkaal, kui ta tihedus õhu suhtes on:
1) $D = 1,5$; 2) $D = 2,2$?
7. Millised alljärgnevatest gaasidest on õhust kergemad ja millised on raskemad: CO , CO_2 , CH_4 , NO_2 ?

§ 7. Gaasilise aine molekulvalemi tuletamine.

Varasemast keemiakursusest teame, et mitmesuguste ainete molekulid erinevad üksteisest keemilise koostise poolest, s. t., et molekulid koosnevad erinevate keemiliste elementide aatomitest.

Samuti teame, et ühesuguse kvalitatiivse koostisega ained võivad omada erinevat kvantitatiivset koostist. Vaatleme näiteks väävlishapendit (SO_2) ja väävelhappeanhüdriidi (SO_3). Mõlemad koosnevad väävlist ja hapnikust, kuid hapniku aatomite arv on molekulis erinev.

Aine protsentuaalse või kaalulise koostise leidmiseks kasutatakse kvantitatiivset analüüsi. Teades ühendi kvantitatiivset koostist võib leida aine lihtsaima valemi, s. t. leida arvulise vahekorra, millises on üksikud aatomid aine molekulis. Sellist vahekorda saab leida matemaatiliste arvutusmeetoditega.

Näide 1. Ülesanne. Mitu aatomit on lämmastiku molekulis, kui üks liiter lämmastikku kaalub 1,25 g?

Lahendus:

Leiame lämmastiku molekulaalu

$$M = 22,4 \text{ d}$$

$$M = 22,4 \cdot 1,25 = 28 \text{ h.-ü.}$$

Kuna lämmastiku aatomkaal on 14, siis koosneb lämmastiku molekul kahest aatomist:

$$28 : 14 = 2$$

ning lämmastiku molekulivalem on — N_2 .

Vastus: Lämmastiku molekul koosneb kahest aatomist.

Näide 2. Ülesanne. Metaani koostisse kuulub 75% süsinikku ja 25% vesinikku. Metaani tihedus vesiniku suhtes (d_H) on 8. Leida gaasi keemiline valem.

Lahendus:

1) Leiame gaasi molekulaalu:

$$M = 2 d_H$$

$$M = 2 \cdot 8 = 16 \text{ h.-ü.}$$

2) leiame süsiniku hulga gaasi molekulis:

16 h.-ü. moodustavad 100% ainet

x h.-ü. moodustab 75% süsinikku

$$x = \frac{16 \cdot 75}{100} = 12 \text{ h.-ü. süsinikku.}$$

Kuna süsiniku aatomkaal on 12, siis antud gaasi molekulis sisaldub üks aatom süsinikku.

3) Leiame vesiniku hulga gaasi ühes molekulis.

Kuna molekulaal on 16 h.-ü. ja gaasi ühes molekulis sisaldub 12 h.-ü. süsinikku, on vesiniku kogus järelikult

$$16 - 12 = 4 \text{ h.-ü.}$$

Et vesiniku aatomkaal on 1 h.-ü., on vesiniku aatomeid gaasi molekulis

$$4 : 1 = 4 \text{ aatomit.}$$

Seega gaasi molekuli lihtsaim valem oleks CH_4 .

Vastus: Metaani valem on CH_4 .

Näide 3. Ülesanne. Leida gaasi molekuli valem, mis sisaldab 80% C ja 20% H ja mille tihedus vesiniku suhtes (d_H) on 15.

Lahendus:

Leiame, mitu gramm-aatomit iga elementi leidub 100 g aines.

$$\frac{80}{12} = 6,67 \text{ g-aatomit C,} \quad \frac{20}{1} = 20 \text{ g-aatomit H.}$$

Järelikult tuleb iga C g-aatomi kohta

$$\frac{20}{6,67} \text{ ehk } 3 \text{ g-aatomit H.}$$

Aine lihtsaim valem oleks CH_3 . Valemi $M=2 d_{\text{H}}$ põhjal leiame, et selle gaasi molekulaar mass on

$$M = 2 \cdot 15 = 30.$$

Seega ei ole antud gaasi molekuli valemiks mitte CH_3 , vaid C_2H_6 , sest $12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 = 30$.

Vastus: Gaasi valem on C_2H_6 (etaan).

Kordamisküsimusi.

1. Mille poolest erinevad üksteisest erinevate ainete molekulid?
2. Milles on erinevus aine kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostise vahel?
3. Kas viinpiiritus ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) erineb äädikhappest (CH_3COOH) kvalitatiivse või kvantitatiivse koostise poolest?

§ 8. Avogadro seaduse kasutamine keemiliste reaktsioonide puhul, millest võtavad osa gaasilised ained.

Avogadro seadus võimaldab teha mitmesuguseid arvutusi, lähtudes aine molekuli valemist ja keemilisest reaktsioonist, kui aga reaktsiooni lähteainete või saaduste hulgas esinevad gaasilised ained või aurud. Selgituseks vaatleme mõningaid näiteid.

1. Ruumala arvutamine. Teades aine keemilist valemit võib leida mitte ainult aine gramm-molekuli kaalu, vaid gaasilise aine puhul ka tema ruumala. Nende andmete alusel võib lahendada järgmisi tüüpülesandeid:

1) Teatud kindla koguse gaasilise aine poolt täidetud ruumala arvutamine.

Näide. Ülesanne. Kui suur on 22 g süsihappegaasi ruumala normaalsetel tingimustel?

Lahendus.

1) Kirjutame süsihappegaasi valemi ning leiame tema molekulaar massi (M_{CO_2}), gramm-molekuli kaalu (G_{CO_2}) ja gramm-molekuli ruumala (V_{CO_2}).

$$M_{\text{CO}_2} = 12 + (16 \cdot 2) = 44 \text{ h.ü.}$$

$$G_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 22,4 \text{ l}$$

valem — CO_2

2) kuna

44 g CO_2 võtab enda alla 22,4 l, siis

22 g CO_2 võtab enda alla x l,

$$\text{siit } \frac{44}{22} = \frac{22,4}{x},$$

$$x = \frac{22 \cdot 22,4}{44} = 11,2 \text{ l.}$$

Vastus: 22 g süsihappegaasi ruumala normaalsetel tingimustel on 11,2 l.

2) Teatud kindla ruumala gaasilise aine kaalu leidmine.

Näide. Ülesanne. Mitu grammi kaalub normaalsetel tingimustel 1 l väävlisgaasi?

1) Arvutame analoogiliselt eelmise ülesandega.

valem — SO_2

$$M_{\text{SO}_2} = 32 + (16 \cdot 2) = 64 \text{ h.ü.}$$

$$G_{\text{SO}_2} = 64 \text{ g}$$

$$V_{\text{SO}_2} = 22,4 \text{ l}$$

2) kuna

22,4 l SO_2 kaalub 64 g, siis

1 l SO_2 kaalub x g,

$$\text{siit } \frac{22,4}{1} = \frac{64}{x} \text{ ja}$$

$$x = \frac{64 \cdot 1}{22,4} = 2,85 \text{ g.}$$

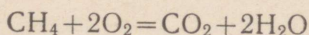
Vastus: 1 liiter väävlisgaasi kaalub normaalsetel tingimustel 2,85 g.

2. Gaasilise aine ruumala arvutamine keemilise reaktsiooni alusel. Vaatleme gaasiliste ainete vahel kulgevaid keemilisi reaktsioone.

Näide 1. Ülesanne. Mitu liitrit hapnikku kulub 5 l metaani (CH_4) põlemiseks ja kui palju tekib seejuures süsihappegaasi?

Lahendus.

1) Kirjutame metaani põlemisreaktsiooni võrrandi:

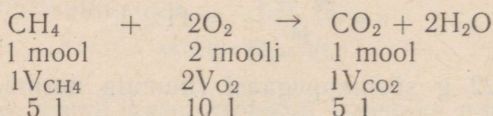


2) Arutlus.

Reaktsiooni võrrandist nähtub, et 1 mool metaani reageerib kahe mooli hapnikuga, moodustades 1 mooli süsihappegaasi. Kuna kõikide gaaside moolide ruumalad on ühesuurused, järelikult reageeris üks mahuosa metaani kahe mahuosa hapnikuga, andes ühe mahuosa süsihappegaasi.

Seega reaktsiooni võrrandis gaasiliste ainete valemite ees olevad koefitsiendid näitavad reageerivate gaaside mahulist vahekorda.

3) Eelneva arutluse alusel võime kirjutada



Vastus: 5 l metaani põlemiseks kulub 10 l hapnikku, seejuures tekib 5 l süsihappegaasi.

Näide 2. Ülesanne. Mitu liitrit hapnikku võib saada 490 g Berthollet' soola lagundamisel?

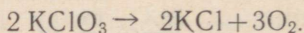
Lahendus.

1) Leiame Berthollet' soola molekulkaalu ja arvutame, mitu mooli nimetatud soola on 490 g.

$$M_{\text{KClO}_3} = 39 + 35,5 + (3 \cdot 16) = 122,5 \text{ h.ü.}$$

$$490 \text{ g KClO}_3 \text{ on } \frac{490}{122,5} = 4 \text{ mooli.}$$

2) Kirjutame Berthollet' soola lagunemisreaktsiooni.



3) Kuna võrrandist nähtub, et

2 mooli KClO_3 annab 3 mooli O_2 , siis
4 mooli KClO_3 annab x mooli O_2 ,

$$\text{sellest } \frac{2}{4} = \frac{3}{x} \text{ ja}$$

$$x = \frac{4 \cdot 3}{2} = 6 \text{ mooli hapnikku.}$$

Et ühe mooli maht on 22,4 l, siis

$$6 \cdot 22,4 = 134,4 \text{ l.}$$

Vastus: Soola lagundamisel saadakse 134,4 l hapnikku.

Kordamisküsimusi.

1. Kui palju kaalub normaalsetel tingimustel 1 liiter a) lämmastikku, b) ammoniaaki, c) süsihappegaasi, d) hapnikku, e) süsinikmonooksüüdi, f) kloori, g) lämmastikoksüüdi?

2. Mitu liitrit vesinikku (normaalsetel tingimustel) tekib 100 g tsingi reageerimisel väävelhappega?

3. Mitu liitrit hapnikku kulub 100 l väävlisgaasi hapendamiseks?

4. Mitu kuupmeetrit hapnikku kulub 1 m³ gaasisegu põletamiseks, mis koosneb 50% vesinikust ja 50% süsinikmonooksüüdist (mahu järgi)?

II peatükk.

ORGAANILISED AINED.

§ 1. Sissejuhatus.

1. Orgaanilised ja anorgaanilised ained. Teadlased märkasid juba ammu, et elutust loodusest pärinevad ained (metallid, soolad jne.) on välismõjutustele (soojendamisele, hapendamisele jne.) rohkem vastupidavad kui taimsetest ja loomsetest organismidest pärit olevad ained. Nii näiteks valgud muutuvad oluliselt soojendamisel (praadimisel), suhkrut sisaldavad vedelikud lähevad käärima jne., mineraalained aga on palju vastupidavamad.

Paljude sajandite vältel õpetlastel ei õnnestunud kunstlikult valmistada selliseid aineid, mis pärinevad kas taimsetest või loomsetest organismidest. Selle tulemusena hakati aineid rangelt eristama üksteisest olenevalt nende päritolust: kas elutust või elavast loodusest.

Kujunes arvamus, et elavast loodusest pärinevaid aineid (tähtslik, suhkur, valgud, rasvad jne.) võivad produtseerida ainult elusad organismid.

Seepärast neid aineid hakati nimetama orgaanilisteks aineteks vastupidiselt anorgaanilistele ainetele (mineraalainetele), milliseid saadakse elutust loodusest. Sellise jaotuse esitas esmakordselt Upsala Ülikooli professor T. O. Bergman 1780. aastal.

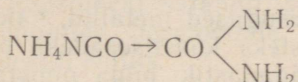
Samal ajal valitses loodusteadlaste hulgas arvamus, et elav loodus erineb elutust loodusest vaid nn. «elujõu» — *vis vitalis* poolest. Sellisel idealistlikul seisukohal oli isegi tuntud rootsi keemik Berzelius. Berzelius kirjutas oma keemia õpikus 1827. aastal, et orgaanilise aine moodustamiseks on vajalik «organismi elujõud» — jõud, mille olemust me ei suuda mõista.

Selline õpetus keemias ja loodusteaduses kandis nimetust vitalism (ladinakeelsest terminist *vis vitalis* — elujõud). Vitalismi tõttu jäi orgaanilisi aineid uuriv keemiaharu, nn. orgaaniline keemia kauaks ummikusse.

Hilisemad uurimused näitasid, et vitalistlik õpetus on väär.

Juba 1824. aastal Berzeliuse õpilane Wöhler (loe: vööler) sünteesis oblikhapet ($H_2C_2O_4$), mida saadi varem ainult taimedest.

1828. aastal järgnes Wöhleri teine suur avastus. Ta näitas, et anorgaanilise aine ammoooniumtsüanaadi (NH_4NCO) vesilahuse soojendamisel moodustub karbamiid ehk kusiaine $CO(NH_2)_2$



Karbamiid on loomse organismi lämmastikuühendite lagunemise lõppsaaduseks.

Need Wöhleri poolt teostatud orgaaniliste ainete sünteesid ei leidnud kohe tunnustust ja temale vaidlesid veel kaua vastu paljud väljapaistvad teadlased. Ja kui nad hiljem faktide mõjul pidid seda tunnustamagi, väitsid nad siiski, et karbamiid on organismi heiteprodukt, seepärast on sellise orgaanilise aine valmistamine võimalik.

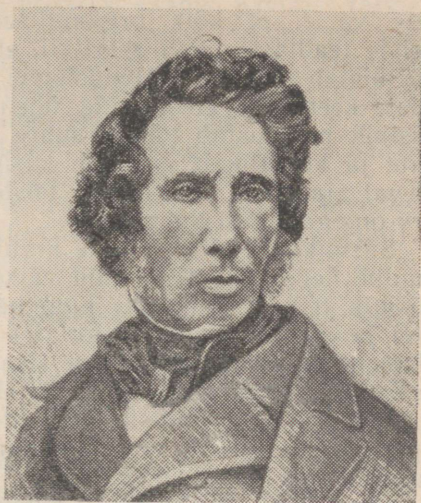
Saksa keemik Kolbe sünteesis 1845. aastal tüüpilise orgaanilise aine — äädikhappe (CH_3COOH), kasutades lähteainetena anorgaanilisi aineid — sütt, väävlit, kloori ja vett. Veidi hiljem sünteesiti rida teisi orgaanilisi aineid, mida varem saadi ainult taimedest (viinhape, sidrunhape, õunhape jt.).

1854. aastal prantsuse keemik Berthelot (loe: bertlo) sünteesis terve rea orgaanilisi ühendeid — piirituse, sipelghappe ja isegi ühe rasvade klassi kuuluva ühendi.

1861. aastal sünteesis vene keemik Butlerov esmakordselt suhkrut. Suhkrud aga etendavad tähtsat osa taimsetes ja loomsetes organismides toimuvates elutegevusprotsessides.

Orgaanilise sünteesi võidukäik andis vitalismile hoop hoobi järel ning lõpuks oli õpetus «elujõust» faktide mõjul ümber lükatud. Selgus, et orgaaniliste ühendite valmistamiseks pole vaja mingit muud «jõudu» peale füüsikaliste ja keemiliste mõjutuste. Laboratoorses tingimustes saab valmistada nii anorgaanilisi kui ka orgaanilisi ühendeid. Seega kehtivad orgaaniliste ainete tekkimise kohta samad seadused, mis kõikide teiste ainete puhul. Järelikult puudub terav piir anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete vahel.

2. Orgaaniliste ainete mitmekesisus. Orgaaniliste ühendite koostise määramisel selgitas juba Lavoisier (loe: lavuazjee) kat-



F. Wöhler (1800—1882).

sete varal, et kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Teiste teadlaste poolt selgitati, et süsinikku sisaldavate ühendite arv ületab tunduvalt Mendelejevi perioodilises süsteemis olevate teiste keemiliste elementide ühendite hulga. Järelikult element süsinik moodustab tohutu suure arvu ühendeid. Looduses leiduvate ja kunstlikult saadud süsinikuühendite arv ulatub käesoleval ajal üle miljoni, teiste keemiliste elementide ühendite arv on aga ainult ligi 50 000.

Süsinikuühendite suurele arvule ja mitmekesisusele vaatamata kuulub nende koostisse vaid väike arv keemilisi elemente, nimelt: süsinik (C), vesinik (H) ning hapnik (O), harvemini lämmastik (N) ja veel harvemini fosfor (P) ning väävel (S). Peale loetletud elementide võivad süsinikku sisaldavate ühendite koostisse kuuluda veel teised elemendid, näiteks mitmesugused metallid, halogeenid jt. Orgaaniliste ühendite põhilisteks koostisosadeks on aga ikkagi süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik, mida nimetatakse organogeenideks.

Süsinikku sisaldavaid aineid nimetatakse orgaanilisteks aineteks, et eristada neid süsinikku mittesisaldavaist ühenditest, mida nimetatakse mineraalseteks ehk anorgaanilisteks aineteks. Kuid mõned lihtsad süsinikuühendid, nagu süsinikoksüüd (CO), süsinikdioksüüd (CO_2), ja süsihappe soolad, näiteks sooda (Na_2CO_3) ning lubjakivi (CaCO_3), loetakse anorgaaniliste ainete hulka. Nimetus «orgaanilised ained» viitab süsinikuühendite tihedale seosele loomade ja taimede organismidega, sest selliseid aineid, nagu rasva, õli, tärklisi, valku jt. võib saada loomade ja taimede organismidest.

Kõikidel orgaanilistel ainetel on rida iseloomustavaid erisusi.

1. Orgaaniliste ainete hulgas leidub väga keeruka koostisega aineid, näiteks rasvu, mille molekulidesse kuulub üle 170 süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomi; või valgud, mille molekulide koostises leidub enam kui 30 000 süsiniku, vesiniku, hapniku ja lämmastiku aatomit. See on tingitud süsiniku kui elemendi erilistest omadustest, nimelt, moodustada ühendeid, mille molekulides sisaldub praktiliselt suur arv süsiniku aatomeid.

2. Orgaanilisi aineid iseloomustab nende omadus alluda soojendamisel sügavatele muutustele, mille tulemusena tekivad uute omadustega uued ained. Nii saadakse puidu või kivisöe kuumutamisel ilma õhu juurdepääsuta suur hulk uusi aineid.

3. Ajalooline ülevaade orgaanilise sünteesi edust. Olgugi et orgaaniline keemia on noor teadus, ulatuvad tema juured kaugele minevikku. Esimene ja ainuke hape, millist vanal ajal tunti, oli äädikhape, mida saadi veini hapendamisel. Vanad roomlased tundsid äädikhappe mitmeid soolasid, samuti ka tärpentiini valmistamist vaigust. Vanad egiptlased oskasid juba õlut pruulida, piirituse ajamine tekkis aga hiljem, arvatavasti XI sajandil Itaalias.

Magusaineid tarvitab inimkond ürgajast saadik. Kiviajal tarviti metsmesilaste mett, hiljem mitmesuguseid troopikamaade taimemahlasid. Möödunud sajandil aga ehitati juba esimesed tehased suhkru tootmiseks suhkrupeedi mahlast. Käesoleval ajal aga saab puitu mineraalhapete toimel suhkruks muuta.

Möödunud sajandi lõpul sünteesiti ka magusaine — sahariin, mis on enam kui 400 korda magusam suhkruks.

1856. aastal inglise teadlane W. H. Perkins, uurides kivisöetõrva derivaate, sai esimese sünteetilise värvaine (mauveiini). Seega murdi looduslike värvainete monopol, sest kuni selle ajani saadi värvaineid ainult loomadest (košenillitäid, purpurteod) või taimedest (indigo). [Indigo toodi Euroopasse alles 14. sajandil Marco Polo poolt.]

Käesoleval sajandil selgitati suhkrute, valkude, alkaloidide, vitamiinide, hormoonide ja teiste tähtsate looduslike ühendite molekuli ehitus.

Orgaanilise sünteesi baasil on tekkinud rida uusi tööstusalasid, nagu sünteetilise kautšuki, kunstsiidi, plastmasside, sünteetiliste lõhna-ainete, ravimite ja vedelkütuste tootmine.

Orgaaniline keemia on vahetult seotud bioloogilise keemiaga, mis käsitleb valgu sünteesi, fermente, leivaküpsetamist, alkohoolset käärimist, sileerimist, kapsaste ja kurkide hapendamist, tee, keefiri, kumõssi ja juustu tootmist, naha tehnoloogiat jne.

4. Orgaaniliste ainete tähtsus. Orgaanilised ained etendavad tähtsat osa organismide elutegevusprotsessides ja leiavad laialdast praktilist kasutamist rahvamajanduses. Orgaanilistel ainetel on esmajärguline tähtsus meie igapäevases elus. Toiduks tarvitame me põhiliselt orgaanilisi aineid. Riidekangad ja nahk, millest on valmistatud meie rõivad ja jalatsid, on samuti orgaanilise päritoluga. Orgaanilised ained — puit, turvas, põlevkivi, kivisüsi ja nafta leiavad kasutamist nii kütteenainena kui ka lähtetoorainena keemiatööstuses.

Orgaaniliste ainete rohkuse ja mõningate iseärasuste tõttu käsitletaksegi neid keemia eriharus — orgaanilises keemias.

Orgaaniline keemia on loonud suure hulga uusi ühendeid, milliseid looduses ei esinegi. Orgaaniliste ühendite tootmine ja töötlemine on juhtival kohal kaasaegses keemiatööstuses nii toodangu mahu kui ka assortimendi osas. Siia kuulub sünteetiliste mootorkütuste, värvainete, ravimite, lõhkeainete, mürkkemikaalide, kunstkiudainete, plastmasside, sünteetilise kautšuki, fotoreaktiivide, lõhnaainete ja paljude teiste ainete tootmine.

Kordamisküsimusi.

1. Kui palju kaalub normaalsetel tingimustel 1 liiter a) lämmastikku, b) ammoniaaki, c) süsihappegaasi, d) hapnikku, e) süsinikmonooksüüdi, f) kloori, g) lämmastikoksüüdi?
 2. Mitu liitrit vesinikku (normaalsetel tingimustel) tekib 100 g tsingi reageerimisel väävelhappega?
 3. Mitu liitrit hapnikku kulub 100 l väävlisgaasi hapendamiseks?
 4. Mitu kuupmeetrit hapnikku kulub 1 m³ gaasisegu põletamiseks, mis koosneb 50% vesinikust ja 50% süsinikmonooksüüdist (mahu järgi)?
-

III peatükk.

KÜLLASTATUD SÜSIVESINIKUD.

§ 1. Sissejuhatus.

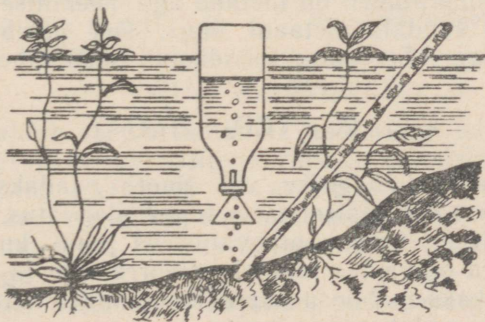
Orgaanilised ained jaotatakse vastavalt nende omadustele ja aine molekuli ehitusele mitmesugustesse ühendi-tüüpidesse.

Kõige lihtsamad on sellised orgaanilised ühendid, mis koosnevad ainult kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust, sellist tüüpi ühendeid nimetatakse süsivesinikeks.

Tutvume lihtsaima süsivesinikuga — metaaniga.

§ 2. Metaan.

1. Metaan looduses. Metaan (CH_4) on looduslike gaaside peakoostisosa. Teda leidub looduslikes gaasides 90—97%. Metaan tekib soodes taimse ja loomse päritoluga ainete lagunemisel



Joonis 6. Soogaasi kogumine.

ilma õhu juurdepääsuta. Seepärast võib sageli soodes märgata metaani eraldumist gaasimullikeste näol. Esmakordselt leiti metaani soos ja seepärast nimetatakse metaani sageli soogaasiks.

Metaan tekib ka orgaaniliste ainete aeglasel lagunemisel kivi-sõekihitides. Sel teel eraldub teda suurtes kogustes kaevanduskäikudesse, millest tuleneb ka ta nimetus — kaevandusgaas.

Suurtes kogustes leidub metaani maakooses koos naftaga. Nafta puuraukude rajamisel tungib ta sageli koos naftaga suure rõhu all maa seest välja.

Sageli eraldub metaan iseenesest maapinna lähedest ja pragudest, sellist gaasi nimetatakse looduslikuks gaasiks.

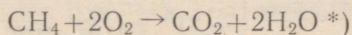
Looduslike gaaside varud Nõukogude Liidus pole täpselt kindlaks tehtud, kuid neid varusid hinnatakse sadadele miljarditele kuupmeetritele. Tähtsaimad loodusliku gaasi leiukohad asuvad Bakuus, Groznõis, Dagestanis, Krasno-Tšarjas, Ukraina NSV-s Melitopoli, Harkovi ja Dašava rajoonis, Volga keskja alamjooksul, Kesk-Aasias, Obi alamjooksul (Berezevo rajoon), Komi ANSV-s jm. Ka meil Eesti NSV-s asub üks loodusliku gaasi allikas Keri saarel. Sealset looduslikku gaasi kasutati käesoleva sajandi algul tuletorni valgustamiseks.

2. Metaani omadused. Metaan (CH_4) on lihtsaim süsivesinik. Ta on värvitu ja lõhnata, vees vähe lahustuv gaas. Õhust on metaan ligi kaks korda kergem.

Tavalistel tingimustel on metaan võrdlemisi vastupidav mitmesugustele keemilistele mõjutustele ja reaktiividele. Seepärast on metaanile iseloomulikuks omaduseks keemiline inertsus.

Metaan ei astu ühinemisreaktsioonidesse ega liitumisreaktsioonidesse. Harilikul temperatuuril ei reageeri metaan hapnikuga, temasse ei toimi kontsentreeritud happed, leelised ja paljud hapendajad.

Kõrgemal temperatuuril on metaan aga keemiliselt aktiivsem. Nii näiteks, kui süüdata metaani õhus, siis põleb ta vaevalt märgatava leegiga. Seejuures moodustub süsihappegaas ja veeaur:



Metaani segamisel hapniku või õhuga saadakse plahvatav gaasisegu, viimase süütamisel tekib tugev plahvatus.

Eriti intensiivselt toimub plahvatus sel juhul, kui metaani ja hapniku vahekord on vastav reaktsioonivõrrandile (s. t. üks mahuosa metaani ja kaks mahuosa hapnikku). Lähteainete teistsuguse vahekorra puhul on plahvatus nõrgem.

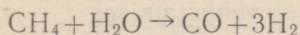
Selline plahvatav gaasisegu (metaanist ja õhu hapnikust) võib tekkida mõnikord kivisõe kaevanduskäikudes, kui neid halvasti ventileeritakse. Niisugustes kaevandustes võib toimuda gaasi-

*) Märkus: Reaktsioonide kirjutamisel orgaanilises keemias võrdusmärk reaktsioonivõrrandis tavaliselt asendatakse noolekesega.

segu hiigeljõuline plahvatus, millega võivad kaasuda inimohvrid ja suured materiaalsed kahjud šahtide purunemise näol.

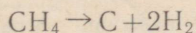
Plahvatuste vältimiseks kasutatakse kaevandustes eri kaevuri-lampi (joonis 7). See on õlilamp, milles leek on ümbritsetud tiheda vaskvõrguga. Lambi sisemuses võimaliku plahvatuse korral juhib hea soojusjuhtivuse ja suure soojusmahtuvusega vaskvõrk soojuse kiiresti suurele pinnale, millega välditakse lambi välisosade kuumenemist ja seega plahvatuse kandumist välja-poolse lampi. Käesoleval ajal kasutatakse kaevan-dustes elektrivalgustust ja tugevat ventilatsiooni.

Kõrge temperatuuri juu-res (800—1000°C) toimides metaanisse veeauruga moodustub vesigaasile lähedane gaasisegu:



Tööstuslikes tingimustes eraldatakse sellest gaasise-gust vesinik. Vesinikku tarvitatakse ammoniaagi sünteesil jm.

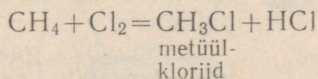
Elektri kaarleegis me-taan laguneb süsinikuks ja vesinikuks järgmise reakt-sioonivõrrandi kohaselt:



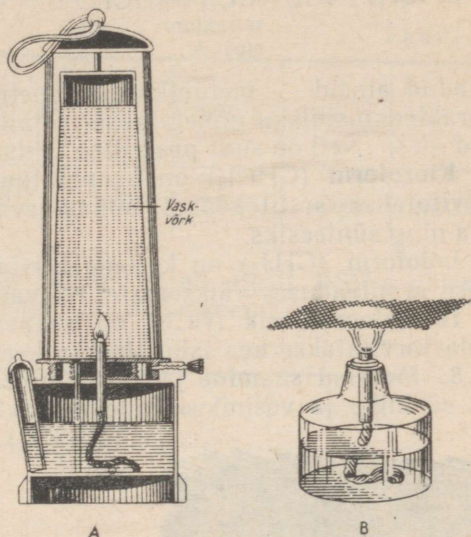
Süsinik eraldub seejuures tahma näol ning leiab kasutamist kummitööstuses ja tüpograafiliste värvide valmistamisel.

Metaan astub kergesti asendusreaktsioonidesse, kusjuures metaani vesiniku aatomid asenduvad kergesti teiste elementide aatomitega, näiteks halogeenide — kloori, broomi ja joodi aatomitega.

Kloori toimel metaanisse hajunud päikesevalguses saadakse metüülkloriid ja kloorvesinik:

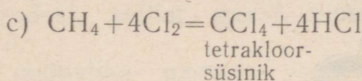
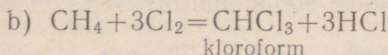
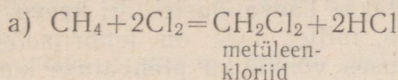


Selle reaktsiooni olemus on selles, et metaani molekulis kloori aatom asendab vesiniku aatomi, kloori molekuli teine aatom ühineb aga asendatud vesiniku aatomiga kloorvesinikuks.



Joonis 7. Kaevurilamp. A — lamp lõikes; B — leek ei läbi võrku.

Sõltuvalt reaktsiooni tingimustest võivad asendada üks või mitu vesiniku aatomit, näiteks:



Saadud aineid — metüülkloriidi, metüleenkloriidi, kloroformi ja tetrakloorsüsinikku nimetatakse metaani halogeenderivaatideks. Neil on suur praktiline tähtsus.

Kloroform (CHCl_3) on temperatuuril 61° keev vedelik. Teda tarvitatakse arstiteaduses uimastusvahendina ja keemias lahustina ning sünteesiks.

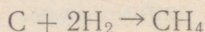
Jodoform (CHJ_3) on kollane kristalliline aine. Teda tarvitatakse arstiteaduses väiksemate haavade raviks antiseptikumina.

Tetrakloorsüsinik (CCl_4) on temperatuuril 76° keev vedelik. Teda tarvitatakse hea lahustina ja keemilisel puhastamisel.

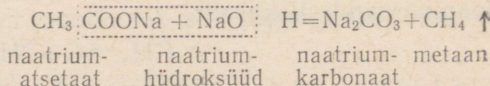
3. Metaani saamine ja kasutamine. Metaani võib saada ottsel süsiniku ja vesiniku ühinemisreaktsioonil kõrge temperatuuri (1200°C) juures katalüsaatori osavõtul.



Joonis 8. Tulekummardajad.



Laboratooriumis võib saada metaani naatriumatsetaadi ja naatriumhüdrosüüdi segu kuumutamisel:



Keemiatööstuse praktiliste vajaduste rahuldamiseks kasutatakse aga looduslikke gaase või siis metaani sisaldavaid koksiahjugaase. Niisugused gaasid leiavad kasutamist kui hinnatav küttematerjal nii tööstuses kui ka igapäevases majapidamises.

Loodusliku gaasi kütteväärtus on umbes 1100 kcal/m^3 gaasi kohta.

Looduslikku gaasi tuntakse juba ammu. Juba vanast ajast tuntakse loodusliku gaasi maa seest väljatuleku kohti, kus põlesid nn. «igavesed tulukesed». Nende «igaveste jumalike tulukestega» olid seotud paljud legendid, mis olid

väga levinud toliaegse rahva hulgas. Selle baasil tekkis isegi teatud usund, mille pooldajaid nimetati tulekummardajateks. Bakuu linna lähedal Surahanis, kus asus loodusliku gaasi allikas, ehitati juba sajandeid tagasi «püha tule» kirik. See kirik eksisteeris kuni meie päevini.

Revolutsioonieelsel Venemaal oli loodusliku gaasi kasutamine äärmiselt piiratud, seda esines ainult nafta leiukohtades.

Nõukogude võimu päevil aga loodi võimas gaasitööstus. Loodusliku gaasi tootmise kasvu iseloomustavad ilmekalt järgmised arvud (gaasi toodang on antud milj. m³-tes):

Tabel 2

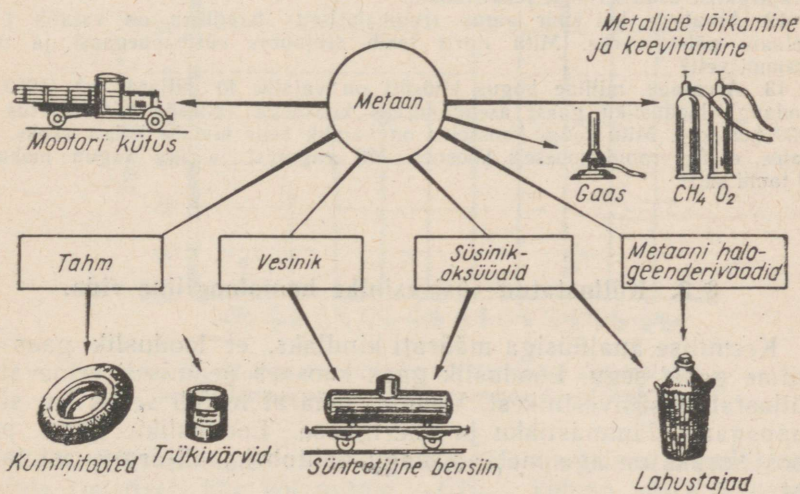
1913. a.	1928. a.	1940. a.	1945. a.	1956. a.	1957. a.	1960. a.	1965. a.
—	304	3219	3278	12069	21000	40000	150000

Sõjajärgsete viisaastakute jooksul rajati Eesti NSV-s põlevkivigaasi tootmine. Tootmistempo on alljärgnev:

Tabel 3

1940. a.	1945. a.	1956. a.	1960. a.	1965. a.
1,7	1,0	405,2	430,0	510,0

(toodang milj. m³-tes)



Joonis 9. Metaani kasutamine.

Käesoleval ajal on loodusliku gaasi kasutamine väga laiaulatuslik. Teda kasutatakse nii tööstuses kui ka koduses majapidamises valgustuseks ja kütteks ning ka mootorikütusena. Väga tähtis on loodusliku gaasi ja metaani keemiline töötlemine.

Loodusliku gaasi baasil töötavad paljud ettevõtted ja tehased, mis asuvad gaasi allikate läheduses. Samuti on loodud ka gaasitorustiku süsteem, mille kaudu looduslikku gaasi juhitakse suurtesse tööstuskeskustesse.

Käesoleval seitseaastakul rajatakse võimas gaasitööstus Volgamaale, Põhja-Kaukaasiasse ja Kesk-Aasiasse (Usbeki NSV). Usbeki NSV varustab odava gaasiga tähtsat tööstuskeskust Uraali. Selleks ehitatakse võimsad gaasitorujuhtmed Gazlist Tšeljabinskisse (1800 km) ja Sverdlovskisse (2100 km).

Seitseaastaku lõpuks ehitatakse umbes 2600 km magistraalja harujuhtmeid. Gasifitseeritakse umbes 200 linna ja sadu töölisasulaid.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid aineid nimetatakse süsivesinikeks?
2. Kus ja millistes tingimustes looduses tekib metaan?
3. Näidake geograafilisel kaardil loodusliku gaasi tähtsamad leiukohad.
4. Millised on metaani füüsikalised omadused?
5. Millised on metaani keemilised omadused?
6. Missugused reaktsioonid võivad toimuda metaaniga?
7. Kirjutage kloroformi, jodoformi ja tetrakloorsüsiniku valemid. Milleks tarvitatakse neid aineid?
8. Kuidas saadakse metaani laboratooriumis?
9. Nimetage metaani ja loodusliku gaasi kasutamisalasid.
10. Näidake geograafilisel kaardil tähtsamate gaasijuhtmete kulgemistee.
11. Broom reageerib metaaniga analoogiliselt klooriga. Koostage metaani järkjärgulise bromeerimise reaktsioonid.
12. Arvutage, kui suur kogus (ruumalaliselt) hapnikku on vajalik 1 m³ metaani põletamiseks. Mitu liitrit tekib seejuures süsihappegaasi ja mitu grammi vett?
13. Arvutage, milline kogus kivisütt on vajalik 40 miljardi m³ (1960. a. toodang) loodusliku gaasi asendamiseks kivisöega (kivisöe kütteväärtus on 7000 kcal/kg). Mitu rongi koosseisu on vajalik selle kivisöe hulga veoks, kui teame, et üks rongi koosseis koosneb 100 vagunist ja iga vagun mahutab 50 tonni sütt?

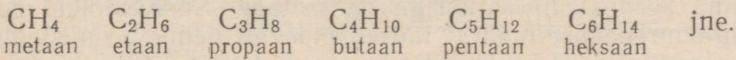
§ 3. Küllastatud süsivesinike homologiline rida.

Keemilise analüüsiga määrati kindlaks, et looduslik gaas on mitme gaasi segu. Looduslik gaas koosneb peamiselt erinevatest küllastatud süsivesinikest. Vähesel määral leidub selles ka süsihappegaasi, lämmastikku ja inertgaase. Loodusliku gaasi peakoostisosaks on aga metaan, nagu nähtub ka alljärgnevast tabelist.

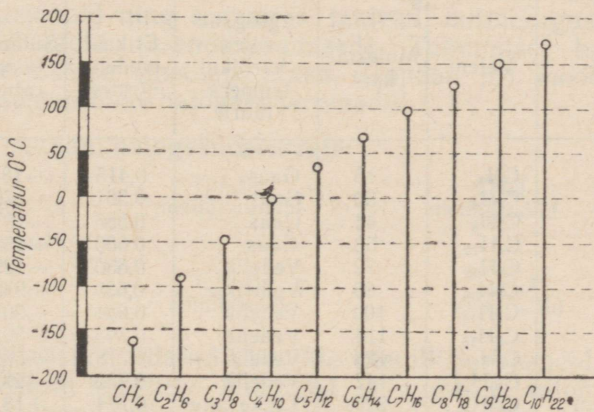
Loodusliku gaasi koostis:

Nimetus	Keemiline valem	Protsentuaalne sisaldus (mahu järgi)
metaan	CH_4	93,2
etaan	C_2H_6	0,7
propaan	C_3H_8	0,6
butaan	C_4H_{10}	0,6
pentaan	C_5H_{12}	0,5
lämmastik jt.	N_2 jt.	4,4

Nagu selgub, on looduslikus gaasis rida süsivesinikke, mis omadustelt sarnanevad metaaniga. Järjestades niisuguste süsivesinike valemid süsiniku aatomite arvu suurenemise korras, nähtub, et iga järgnev süsivesinik erineb eelnevast rühma $-\text{CH}_2-$ võrra; rühma $-\text{CH}_2-$ liitmisel mingi reas asetseva süsivesiniku valemiga saame temale järgneva süsivesiniku valem:



Kõigil neil süsivesinikel, samuti kui metaanilgi, puudub kalduvus astuda liitumisreaktsioonidesse. Nad on keemiliselt väga püsivad ühendid ega lagune hapete ning leeliste toimel. Reageerimisel halogeenidega saadakse süsivesinike halogeenderivaate.



Joonis 10. Normaalse ehitusega küllastatud süsivesinike keemistemperatuuri sõltuvus nende koostisest.

Selliseid omaduselt väga sarnaseid ja üksteisest ainult molekulide koostiselt ühe või mitme $-\text{CH}_2-$ rühma võrra erinevaid ühendeid nimetatakse homologideks. Aatomite rühma

—CH₂— nimetatakse homoloogiliseks vaheks. Homoloogide rühm moodustab homoloogilise rea.

Käsitletud süsivesinikud kuuluvad küllastatud süsivesinike homoloogilisse ritta. Neid nimetatakse ka parafiinideks. Sõna «parafiin» tähendab tõlkes «liiga vähe sugulust». Ühe ja sama homoloogilise rea liikmete koostist võib väljendada üldvalemiga. Küllastatud süsivesinike üldvalemiks on C_nH_{2n+2}. See valem näitab, et küllastatud süsivesiniku molekulis olevate vesiniku aatomite arvu leidmiseks tuleb süsiniku aatomite arvu korrutada kahega ja korrutisega liita kaks.

Üldvalemis C_nH_{2n+2} tähe n asendamisel arvuga 1 saame metaani valemi CH₄, tähe n asendamisel arvuga 2 saame etaani valemi C₂H₆ jne.

Tabelist «Küllastatud süsivesinike füüsikalised omadused» (vt. allpool) nähtub, et ainete füüsikalised omadused on kindlas sõltuvuses molekulaalust. Nii on väikese molekulaaluga süsivesinikud (metaan, etaan, propaan ja butaan) gaasid. Kõige madalama keemistemperatuuriga on metaan. Süsivesinike molekulaalu suurenemise määral tõuseb pidevalt nende keemistemperatuur (joon. 10). Homoloogilises reas butaanile järgnevad liikmed pentaanist (C₅H₁₂) kuni pentadekaanini (C₁₅H₃₂) on harilikul temperatuuril vedelikud, heksadekaan (C₁₆H₃₄) ja temale järgnevad süsivesinikud on aga tahked ained.

Tabel 5

Küllastatud süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Molekulkaal	Agregaatolek harilikul temperatuuril	Erikaal (vedelas olekus)	Sulamis-temperatuur	Keemistemperatuur
Metaan	CH ₄	16	Gaas	0,415	-184°	-161,5°
Etaan	C ₂ H ₆	30	Gaas	0,561	-172°	-88,6°
Propaan	C ₃ H ₈	44	Gaas	0,585	-187,1°	-42,2°
Butaan	C ₄ H ₁₀	58	Gaas	0,600	-135°	-0,6°
Pentaan	C ₅ H ₁₂	72	Vedelik	0,630	-129,7°	+36,3°
Heksaan	C ₆ H ₁₄	86	Vedelik	0,659	-94°	+69°
Heptaan	C ₇ H ₁₆	100	Vedelik	0,684	-90,6°	+98,4°
Oktaan	C ₈ H ₁₈	114	Vedelik	0,703	-56,5°	+125,7°
Nonaan	C ₉ H ₂₀	128	Vedelik	0,718	-53,7°	+150,5°
Dekaan	C ₁₀ H ₂₂	142	Vedelik	0,730	-29,7°	+174°
Heksadekaan	C ₁₆ H ₃₄	226	Tahke aine	0,774	+18,5°	+287,5°
Heksakontaan	C ₆₀ H ₁₂₂	842	Tahke aine	—	+99°	+250°
Heptakontaan	C ₇₀ H ₁₄₂	982	Tahke aine	—	+105°	—

Küllastatud süsivesinike erikaal suureneb pidevalt molekulaalu kasvades, kuid isegi kõige raskemal ei küüni ta üheni, s. t. kõik küllastatud süsivesinikud on veest kergemad.

Küllastatud süsivesinike homoloogilise rea näite varal nägime, kuidas terve rida omadustelt (erikaal, agregaatolek, sulamis- ja keemistemperatuur) erinevaid aineid tekib elementide süsiniku ja vesiniku sisalduse lihtsal ja alati ühesugusel suurenemisel aatomite rühma —CH₂— võrra. Küllastatud süsivesinike homoloogiline rida on kujukaks näiteks looduse põhiseadusest — kvantiteedi üleminekust kvaliteediks ja vastupidi.

Engels kirjutas, et «seadus kvantitatiivsete muutuste üleminekust kvalitatiivseiks pühis oma suurimat triumfi keemias». Keemia edusammud võimaldasid Engelsil öelda, et keemiat «võib nimetada teaduseks kehade kvalitatiivseist muutustest, mis toimuvad kvantitatiivse koosseisu muutumise mõjul.»

Kordamisküsimusi.

1. Millest koosneb looduslik gaas?
2. Selgitage homoloogilise rea mõiste.
3. Milliseid aineid nimetatakse homoloogideks?
4. Kirjutage küllastatud süsivesinike üldine valem.
5. Kuidas muutuvad küllastatud süsivesinike homoloogilise rea liikmete füüsikalised omadused?
6. Kirjutage butaani põlemisreaktsioon ja arvutage: a) mitu liitrit hapnikku kulub ühe mooli butaani põlemiseks, b) mitu liitrit süsihappegaasi tekib sel juhul.

§ 4. Radikaal.

On teada, et küllastatud süsivesinikega toimuvad hõlpsasti asendusreaktsioonid ning seejuures tekivad mitmesugused süsivesinike derivaadid (asendussaadused). Toimimisel halogeeni-dega süsivesinikesse (metaan, etaan, propan jt.) moodustuvad küllastatud süsivesinike halogeenderivaadid.

Vaatleme metaani halogeenderivaate:

CH₃Cl
metüülkloriid

CH₃Br
metüülbromiid

CH₃J
metüüljodiid

Etaani puhul:

C₂H₅Cl
etüülkloriid

C₂H₅Br
etüülbromiid

C₂H₅J
etüüljodiid

Vaadeldes ülalkirjeldatud ühendite keemilisi valemmeid, näeme, et ainete molekuli koostisse kuuluvad ühesugused aatomigrupid. Nii näiteks metaani derivaatide puhul on selleks ühevalentne rühmitus CH₃—; etaani derivaatidel C₂H₅—.

Niisuguseid molekuli koostisse kuuluvaid süsivesinike rühmitusi (CH₃—, C₂H₅—) nimetatakse süsivesinike radikaalideks. Järelikult, et saada süsivesiniku radikaali, tuleb süsivesiniku molekulist ära võtta üks või enam vesiniku aatomit.

Radikaalid on aatomite rühmitused, millel on vaba valents.

Radikaaliks nimetatakse aatomite rühma, mis vabade valentside olemasolu tõttu ei saa iseseisvalt eksisteerida ja seega tervikuna kuulub orgaanilise aine molekuli koostisse.

Süsivesinike radikaalid ei saa pikemat aega eksisteerida iseseisvalt. Kui keemilise reaktsiooni käigus tekib vaba radikaal, siis ühineb ta kiiresti teise radikaaliga või aatomiga, moodustades neutraalse molekuli.

Süsivesinike radikaalid võivad olla ühe-, kahe- ja kolmevalentsed.

Küllastatud süsivesinike radikaalide nimetused tuletatakse järgmise juhise kohaselt: küllastatud süsivesiniku molekulist ühe vesiniku aatomi kõrvaldamisel tekkinud radikaali nimetuse saamiseks asendatakse süsivesiniku nimetuse lõpp «-aan», mis on küllastatud süsivesinike nimetuse tunnuseks, uue lõpuga «-üül», näiteks:

Tabel 6

Süsivesinik C_nH_{2n+2}	Radikaal C_nH_{2n+1}
CH_4 — metaan	CH_3^- — metüül
C_2H_6 — etaan	$C_2H_5^-$ — etüül
C_3H_8 — propaan	$C_3H_7^-$ — propüül
C_4H_{10} — butaan	$C_4H_9^-$ — butüül
jne.	jne.

Erandi moodustab pentaani (C_5H_{12}) radikaal, mida nimetatakse amüülks ($C_5H_{11}^-$).

Kordamisküsimusi.

1. Selgitage radikaali mõistet.
2. Kuidas moodustuvad radikaalid?
3. Kas radikaalid saavad eksisteerida vabalt?
4. Nimetage metaani homoloogilise rea liikmete radikaalide nimetused ja kirjutage nende valemid.

§ 5. Isomeeria.

Süsivesinike keemilise koostise ja omaduste vaatlemisel võib tähele panna, et leidub sama koostisega, kuid erinevate omadustega süsivesinikke.

Nii näiteks on süsivesinikel butaanil ja isobutaanil ühesugune keemiline koostis, mis avaldub valemiga C_4H_{10} , kuid erinevad on nende füüsikalised omadused (erikaal, sulamis- ja keemistemperatuur). Näiteks:

Butaani ja isobutaani omadused.

Nimetus	Valem	Molekul- kaal	Agregaat- olek hari- likul tem- peratuuril	Erikaal- vedelas olekus	Sulamis- tempera- tuur	Keemis- tempera- tuur
Butaan	C_4H_{10}	58	gaas	0,600	-135°	$-0,6^\circ$
Isobutaan	C_4H_{10}	58	gaas	0,603	-145°	-10°

Nähtust, et ainetel on ühesuguse kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostise korral erinevad omadused, nimetatakse isomeeriaks, ning selliseid aineid — isomeerideks. Kaua aega ei suutnud õpetlased seletada seda keemilist nähtust.

Tuleb aga ütelda, et suur vene teadlane Lomonossov selgitas juba XVIII sajandi keskpaiku täpselt ja selgelt molekuli isomeeria olemust. Lomonossov, uurides ainete molekulide ühtsust ja ebahühtsust, jõudis õigele arusaamisele molekuli ehitusest; ta tähendas, et molekulid on omadustelt ainult siis ühesugused, kui nad koosnevad ühesugustest aatomitest ja kui viimastel on ühesugune paigutus, ning vastupidi: molekulid on omadustelt isesugused, kui neil on isesugune aatomite paigutus. Seega väitis Lomonossov, et ühesuguse koostisega ainete kvalitatiivsed lahkuminekid sõltuvad nende ainete molekulide sisemisest ehitusest. Sellega Lomonossov nägi esimesena keemia ajaloos ette isomeeriat, tegi kindlaks isomeersetete molekulide olemasolu vajaduse ja andis neile atomistliku seletuse.

Hiljem tõestasid teised õpetlased katsete varal isomeerianähtuse esinemist; et nad ei tunnustanud aga molekuli struktuuri, siis ei suutnud nad seletada ka isomeerianähtust. Alles suur vene teadlane Butlerov, uuendades Lomonossovi atomistlik-molekulaarset õpetust aine ehitusest ja arendades Lomonossovi tähelepanuväärseid ideid, avastas 1861. a. isomeerianähtuse saladuse.

A. M. Butlerovi eksperimentaalsete tööde ja tema poolt loodud orgaaniliste ainete ehituse teooria alusel selgitati lõplikult isomeerianähtus.

Isomeeria on nähtus, mis seisneb selles, et ühesuguse kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostisega ainetel on erinev molekuli ehitus ning seetõttu ka erinevad füüsikalised ja keemilised omadused. Isomeerid on ühesuguse koostisega, kuid erineva molekuli ehitusega ained.

Kordamisküsimusi.

1. Selgitage isomerismi mõistet.
2. Tooge näiteid isomeeride kohta.
3. Kuidas seletada isomerismi nähtust?

§ 6. Orgaaniliste ühendite ehituse teooria.

Õpetus molekuli ehitusest ning aatomite ühinemise järjekor-
rast, sõltuvalt nende valentsist, tekkis möödunud sajandi 60. aas-
tates. Õpetust aatomite vastastikusest seosest molekulis nimeta-
takse aine ehituse teooriaks.

Selle teooria töötas välja kuulus vene keemik Butlerov.

Aine ehituse teooria põhialused seisnevad järgmises:

**1. Aatomid on molekulides seostatud üksteisega kindlas jär-
jestuses.** Kui molekule moodustavad aatomid oleksid kaootilises
liikumises, siis poleks võimalik seletada isomeerianähtust, sest
ühesuguse kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostisega molekulide
erinevusi võib seletada ainult nende erineva ehitusega. Kaootiline
liikumine teeb võimatuks igasuguse kujutluse mingist
ehitusest.

**2. Aatomite ühinemine üksteisega molekuliks toimub vasta-
valt nende valentsile.** Enamikus ühendites on süsinik nelja-
valentne. Struktuurvalemite koostamise üks põhireegleid seisneb
selles, et molekuli moodustavate kõikide aatomite valentsid pea-
vad olema kulutatud aatomite seostamiseks üksteisega. Vabade
valentsidega osakesed ei saa vabas olekus kaua püsida.

3. Aine omadused sõltuvad molekuli koostisest ja ehitusest.
Seega lähtudes aine omadustest võib teha järeldusi tema mole-
kuli ehituse kohta ja, vastupidi, teades molekuli ehitust, võib teha
järeldusi aine keemiliste omaduste kohta.

Nagu näha, haaravad Butlerovi aine ehituse teooria põhialu-
sed molekuli ehituse teooriat ja aine omaduste sõltuvust tema ehi-
tusest. Nimetatud teooria on Lomonossovi poolt üldsuunas antud
molekulaarse teooria jätkuks ja edasiseks käsitluseks. Butlerovi
teene seisneb selles, et ta uuendas Lomonossovi õpetust ja oma
teoreetiliste ja eksperimentaalsete töödega viis seda edasi. Uuen-
danud ja välja töötanud molekuli ehituse teooria, pidas Butlerov
leppimatut võitlust uue teooria tunnustamise eest teaduses juba
1858. a. alates. Eriti terav oli Butlerovi võitlus «välismaa teaduse»
esindajatega, kes esmalt ei tunnustanud Butlerovi teooriat ja siis,
olles seda sunnitud tegema, hakkasid vaidlustama tema prio-
riteeti.

Aine ehituse teooria väljatöötamise ajast alates toimus orgaa-
nilise keemia areng tunduvalt kiiremini kui selle eelneval
perioodil.

Akadeemik Butlerov

Aleksandr Mihhailovitš Butlerov sündis 1828. a. Tšistopoli linnas Kaasani
kubermangus. Pärast Kaasani gümnaasiumi lõpetamist siirdus kuuteistkümn-
aastane Butlerov edasi õppima Kaasani ülikooli. Ülikoolis õppides avaldasid
noorele Butlerovile suurt mõju tolle aja silmapaistvamate keemikute prof.
K. Klaus'i ja prof. N. Zinini loengud. Lõpetanud edukalt ülikooli 1849. a., jäe-
takse Butlerov õppejõuna ülikooli juurde, kus kaitseb magistri väitekirja.


1854. a. kaitseb ta edukalt doktori väitekirja ja valitakse Kaasani ülikooli professoriks. 1868. a. valitakse Butlerov Peterburi ülikooli keemiaprofessoriks. 1874. a. valitakse ta akadeemikuks.

Butlerov oli üheks väljapaistvamaks teoreetikuks ja hiilgavamaks eksperimentaatoriks keemia alal. Ta andis orgaanilise keemia arengule õige teadusliku suuna. Butlerovi suurematuks teaduslikuks teeneks on mitmete orgaanilise keemia põhjapanevate seaduste väljatöötamine.

Kuni Butlerovini ei osatud näha orgaaniliste ühendite omavahelist seost ega süstematiseerida neid. Sellest kaosest leidis väljapääsu Butlerov oma orgaaniliste ainete ehituse teooriaga, mis leidis tunnustust kogu teadusliku maailma poolt.

Butlerov avastas rea tähtsaid uusi keemilisi ühendeid. Nende rohkearvuliste avastuste hulka kuulub näiteks suhkrute klassi kuuluvate ainete süntees, millel oli erakordselt suur teaduslik ja praktiline tähtsus. Butlerovi suureks teeneks on ka see, et ta lõi keemias Kaasani koolkonna, mille mõju levis mitte ainult Venemaa teaduslikele keskustele, vaid ka välismaistele.

Mendelejev iseloomustab 1864. a. Butlerovi tööd järgmiste sõnadega: «Butlerov on üks silmapaistvamaist vene teadlastest. Ta on venelane nii oma teadusliku hariduse kui ka oma tööde originaalsuse poolest. Meie kuulsa akadeemiku N. N. Zinini õpilasena sai ta keemikuks mitte võõrsil, vaid Kaasanis, kus jätkab iseseisva keemia koolkonna arendamist. Aleksandr Mihhailovitši teaduslike tööde suund ei kujuta endast tema eelkäijate ideede jätkamist ja edasiarendamist, vaid kuulub peamiselt temale endale. Keemias on olemas Butlerovi koolkond, Butlerovi suund.» Sellele hiilgavale iseloomustusele võib lisada veel seda, et «Butlerovi suund» keemias on säilitanud kogu oma teadusliku jõu kuni tänaseni. Selles seisnebki Butlerovi kui suure vene teadlase geeniusejõud.



A. M. Butlerov (1828—1886).

Kordamisküsimusi.

1. Milles seisneb orgaaniliste ainete ehituse teooria olemus?
2. Missuguste vene teadlaste teeneks on aine ehituse teooria loomine ja arendamine?

§ 7. Küllastatud süsivesinike molekulide ehitus.

Lähtudes orgaaniliste ainete ehituse teooria põhilistest seisukohtadest võib väljendada graafiliselt või struktuurselt üksikute orgaaniliste ühendite molekuli ehitust.

Et näidata aatomite seostatust orgaanilise aine molekulis, kasutatakse struktuurvalemeid. Tuleb aga meeles pidada, et struktuurvalem ei peegelda tegelikku ruumilist aatomite paigutust molekulis, vaid ainult järjekorda.

Kuna süsiniku aatom on neljavalentne, siis võib ta ühineda nelja vesiniku aatomiga.

Eespool vaadeldud metaani rea süsivesinike puhul kõik süsiniku

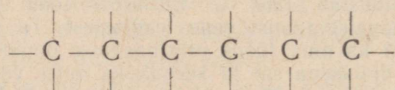
valentsid on kaetud täielikult. Seega need süsiniku aatomid täiendavalt ei saa liita juurde ühtegi aatomit; on võimalik ainult süsiniku aatomi juures olevate vesiniku aatomite asendamine näiteks halogeeni aatomitega. Liitumisvõimaluste puudumise tõttu metaani ja tema rea homologe nimetatakse küllastatud süsivesinikkudeks. Kõikide küllastatud süsivesinike üldtunnuseks on see, et süsiniku aatomid on omavahel ühendatud ühekordse ehk lihtseosega, süsiniku aatomi teised valentsid aga on küllastatud vesiniku aatomitega.

Küllastatud süsivesinikeks nimetatakse niisuguseid süsivesinikke, mille molekulides süsiniku aatomid on omavahel ühendatud ühekordse seosega.

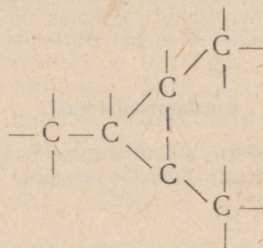
Süsivesinike molekuli koostisse kuulub tavaliselt mitu, sageli isegi suur hulk süsiniku aatomeid. Seejuures on süsiniku aatomid ühendatud omavahel, moodustades nagu skeleti, mida ümbritsevad vesiniku aatomid.

Süsiniku aatomite paigutusest moodustunud ahel võib olla kas sirgjooneline, hargnenud või siis suletud.

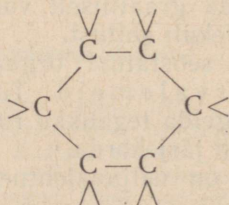
Selgituseks vaatleme kuuest süsiniku aatomist moodustunud ahelat:



sirgjooneline ahel süsiniku aatomitest



hargnenud süsinikuaatomite ahel



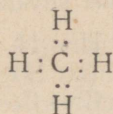
suletud ahel süsiniku aatomitest

1. **Metaani molekuli ehitus.** Ühendites on süsiniku aatom harilikult neljavalentne, omades aatomi välimisel elektronkihil 4 valentselektroni. Süsiniku aatom võib need elektronid ära anda, omandades seejuures positiivse valentsi; kuid võib ka liita 4 elektroni, omandades seejuures negatiivse valentsi. Kui süsiniku aatomid on seotud kas omavahel või siis vesiniku aatomitega, siis kumbki seostatud aatom annab ära võrdse arvu elektrone, kuid nii, et äraantavad elektronid ei jää väljapoole selle aatomi mõju- piirkonnast, mis nad ära andis, ühtlasi jäävad nad aga ka teise aatomi mõjupiirkonda. Seega tekivad ühised elektronid, mis asuvad mõlema aatomi mõju- piirkonnas. Süsivesinike koostisse kuuluvate aatomite vahel tekibki sel viisil kovalentne keemiline seos.

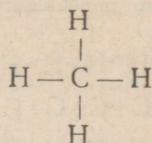
Metaani puhul süsiniku aatom annab ära elektroni, samuti annab ka vesiniku aatom, ning tekkiv elektronpaar jääb mõlema aatomi mõjupiirkonda.



metaani molekulaarvalem



elektronvalem



struktuurvalem

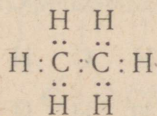
Metaani elektron-valemist nähtub, et süsiniku aatomi ümber asub kaheksa elektroni.

Võrreldes omavahel metaani elektron- ja struktuurvalemist märkame, et struktuurvalemis kasutatakse elektronpaaride tähistamiseks joonekesi. Iga jooneke tähistab ühte kovalentset seost.

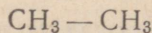
2. **Etaani molekuli ehitus.** Etaani molekuli ehitust selgitame järgmiste skeemidega:



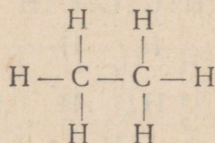
etaani molekulaarvalem



elektronvalem



lihtsustatud struktuurvalem

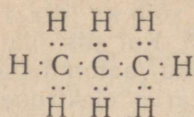


struktuurvalem

Teistsugust omavahelist seost kahe süsiniku aatomi ja kuue vesiniku aatomi vahel ei saa olla. Seega võib olla ainult üks aine koostisega C_2H_6 .

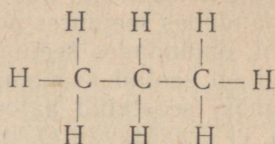
3. **Propaani molekuli ehitus.** Propaani molekuli ehitust selgitame järgmiste skeemidega:

C_3H_8
propaani molekulaarvalem



elektronvalem

$CH_3 - CH_2 - CH_3$
lihtsustatud struktuurvalem



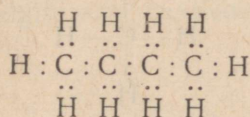
struktuurvalem

Teisi võimalusi aatomite omavaheliseks paigutamiseks propaani molekulis ei ole.

4. Butaani molekuli ehitus. Butaani molekuli neli süsiniku aatomit ja kümme vesiniku aatomit võivad olla seostatud kahel viisil:

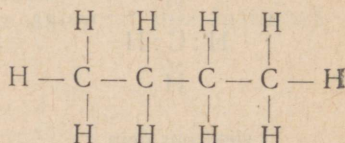
1) süsiniku aatomid asuvad kõik ühes sirges ahelas

C_4H_{10}
butaani molekulaarvalem



elektronvalem

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
lihtsustatud struktuurvalem

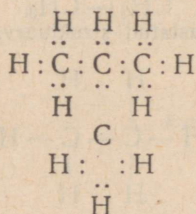


struktuurvalem

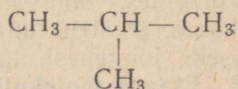
2) süsiniku aatomid on molekulis hargnenud:

C_4H_{10}

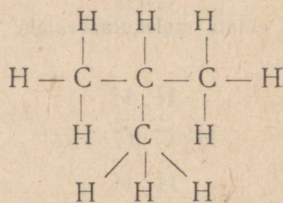
isobutaani molekulaarvalem



isobutaani elektronvalem



isobutaani lihtsustatud struktuurvalem



isobutaani struktuurvalem

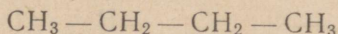
Esimesel juhul on butaani molekulis kõik neli süsiniku aatomit seostatud sirge ahela kujul; ahela keskel olevad süsiniku aatomid on ühendatud kahe tema kõrval asuva süsiniku aatomiga.

Teisel juhul butaani molekulis on keskmine süsiniku aatom

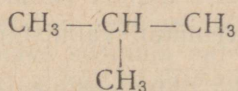
ühendatud kolme süsiniku aatomiga, mille tõttu saadakse hargneva süsiniku aatomitega ahel. Seega näitab aine ehituse teooria, et butaanil on võimalik kahe isomeerse molekuli olemasolu, mille mõlema keemiline koostis on C_4H_{10} .

Kui süsiniku aatomid on molekulis üksteisega ühendatud järjestikku, siis öeldakse, et nad moodustavad normaalse ahela. Niisuguseid ühendeid nimetatakse normaalseteks.

Näiteks normaalbutaan:



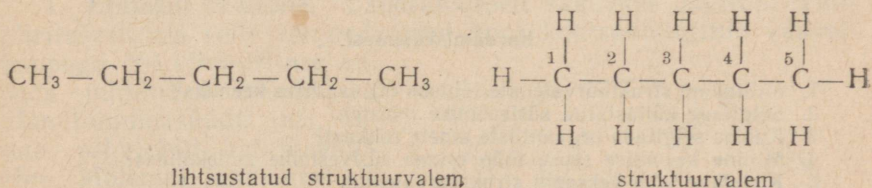
Kui mingi ühendi molekulis on süsiniku aatomite ahel hargnenud, siis tähistatakse seda ühendi nimetusele silbi iso- ettekirjutamisega. Niisuguseid ühendeid nimetatakse isoühenditeks. Näiteks isobutaan:



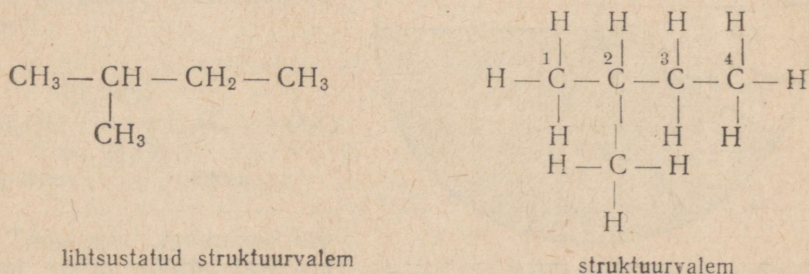
XIX sajandi keskel tunti keemias ainult normaalbutaani. 1867. aastal valmistas Butlerov isobutaani ja tõestas selle ühendi molekuli struktuurvalemi.

5. Pentaani molekuli ehitus. Samuti ennustas Butlerov, et pentaanil koostisega C_5H_{12} võib olla kolm isomeerset süsivesinikku:

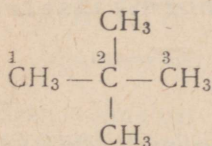
1) normaalpentaan:



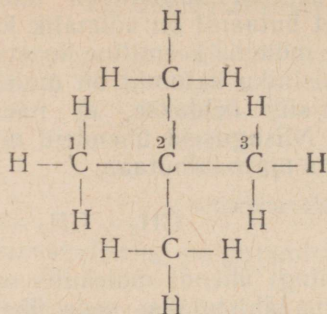
2) isopentaan (metüülbutaan):



3) isopentaan (dimetüülpropaan):



lihtsustatud struktuurvalem



struktuurvalem

Hiljem õnnestuski keemikul valmistada pentaani kõik kolm isomeeri.

Mida rohkem süsiniku aatomeid sisaldub süsivesiniku molekulis, seda suurem võib olla tema isomeeride arv. Näiteks süsivesinikul valemiga C_6H_{14} võib olla 5 isomeeri, süsivesinikul seitsme süsiniku aatomiga molekulis võib olla 9 isomeeri, kaheksa süsiniku aatomiga — 18 isomeeri, neljateistkümne süsiniku aatomiga — 1855 isomeeri jne.

Küllastatud süsivesinike rea kõrgemate liikmete kõiki isomeere pole kaugeltki veel saadud. Kuid tuleb märkida, et seni pole saadud selliseid isomeere, mille ehitust poleks võidud ette näha.

Kordamisküsimusi.

1. Milline on struktuurvalemite tähtsus orgaanilises keemias?
2. Selgitage küllastatud süsivesinike mõistet.
3. Kuidas selgitada orgaaniliste ainete rikkust?
4. Milline keemilise seose tüüp esineb süsivesinike molekulides?
5. Kirjutage kõik heksaani struktuurvalemid.

IV peatükk.

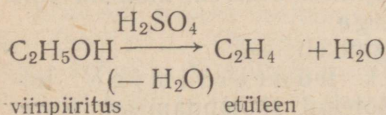
KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKUD.

Küllastumata süsivesinikeks nimetatakse selliseid süsivesinikke, mille molekuli koostisse kuulub vähem vesiniku aatomeid kui oli vastavas küllastatud süsivesiniku molekulis. Näiteks etaani molekuli kuulub kaks süsiniku aatomit ja kuus vesiniku aatomit (C_2H_6) — etaan on küllastatud ühend; ühend aga, mille koostisse kuulub kaks süsiniku aatomit ja neli vesiniku aatomit (C_2H_4), on küllastumata süsivesinik, kuna siin vesiniku aatomite arv on väiksem.

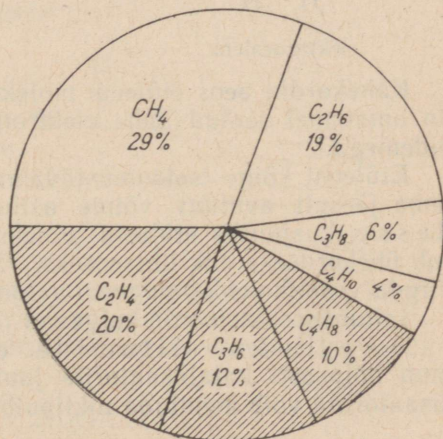
Käsitleme küllastumata süsivesinike lihtsamaid esindajaid etüleen-i ja atsetüleen-i.

§ 1. Etüleen.

1. Etüleeni saamine. Laboratoorselt saadakse etüleen-i viinpiiritusest kas selle soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega või viinpiirituse aurude juhtimisel üle kuumalumiiniumoksüüdi, mis toimib sel juhul katalüsaatorina. Mõlemal juhul eraldub viinpiirituse molekulist üks vee molekul ja saadakse etüleen järgmise võrrandi kohaselt:

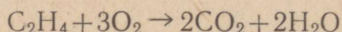


Tööstuses saadakse etüleen-i nafta töötlemisel nn. krakkgaasidest (joon. 11).



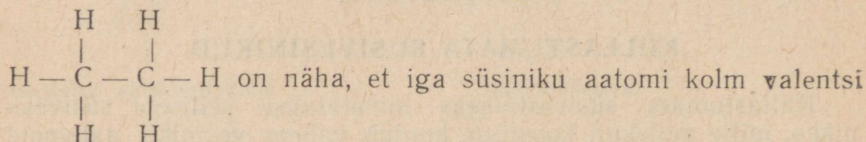
Joonis 11. Nafta krakkgaaside keskmine koostis.

2. **Etüleeni omadused.** Eetüleen on värvusetu, nõrga iseloomuliku lõhnaga gaas. Vees vähe lahustuv. Põleb heleda valge leegiga, moodustades süsihappegaasi ja veeauru.



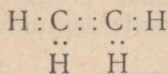
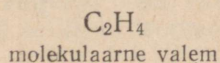
Etüleeni segu hapnikuga või õhuga annab süütamisel tugeva plahvatuse.

Etüleeni valemi C_2H_4 võrdlemisel etaani valemiga C_2H_6 nähtub, et etüleeni molekulis leidub kaks vesiniku aatomit vähem kui etaani molekulis. Etaani molekuli struktuurvalemist

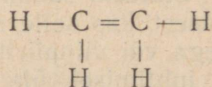
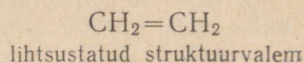


on küllastatud kolme vesiniku aatomiga, neljas valents aga teise süsiniku aatomi ühe valentsiga. Et etüleeni molekulis on vesinikku aga kahe aatomi võrra vähem kui etaani molekulis, siis peab etüleeni molekulis leiduma kaks vaba valentsi. On aga teada, et vabade valentsidega ühendeid ei leidu looduses, seega peavad etüleeni süsiniku aatomite vabad valentsid teineteist küllastama, s. t. etüleeni molekulis on süsiniku aatomid seostatud kahekordse ehk kaksikseosega.

Etüleeni molekuli struktuur on järgmine:



elektronvalem



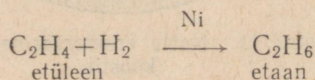
struktuurvalem

Kahekordne seos etüleeni molekulis osutab, et süsiniku aatomid on omavahel seotud kahe elektronpaariga, s. t. kahe kovalentse sidemega.

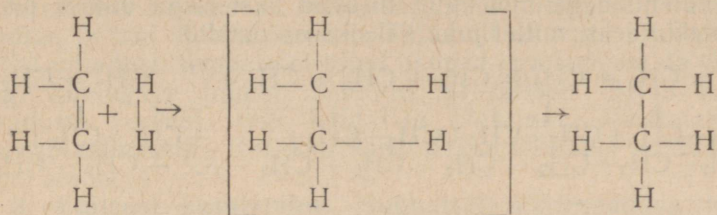
Etüleeni kõige iseloomustavamaks keemiliseks omaduseks on tema järsult avalduv võime astuda liitumisreaktsioonidesse, kusjuures etüleeni molekulis kaksikseos katkeb ja muutub ühekordseks ehk lihtseoseks. Seejuures etüleeni molekul võib liituda vesiniku ehk halogeeni aatomitega.

Liitumisreaktsioonid kulgevad järgmiselt:

1) vesiniku liitumine ehk hüdreerimine toimub hõlpsasti katalüsaatorite juuresolekul soojendamisel. Katalüsaatorina võib kasutada niklipulbrit.



Vesiniku toimel etüleenidesse katkeb kaksikseos süsiniku aatomite vahel ja vabanenud süsiniku valentsid küllastuvad vesiniku aatomitega. Seda võib kujutada struktuurvalemi abil:

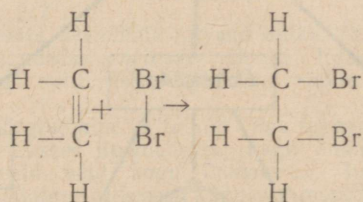
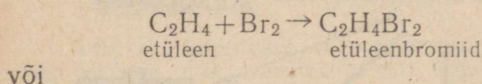


Sellist vesinikuga küllastamise protsessi nimetatakse hüdreerimiseks. Seega hüdreerimiseks nimetatakse sellist keemilist reaktsiooni, mille puhul toimub vesiniku liitumine aine molekulisse.

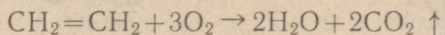
Hüdrogeniseerimis- ehk hüdreerimisreaktsioonid omavad väga suurt tehnilist tähtsust.

2) halogeenide liitumine. Etüleeni molekulile liitub kergesti kloor, siis broom, joodiga toimub liitumisreaktsioon aga raskemini. Küllastumata süsivesinike reaktsiooni broomiga või broomveega kasutatakse selleks, et kindlaks teha, kas antud aine kuulub küllastatud või küllastumata süsivesinike hulka, s. t. kas ta sisaldab molekulis kahekordset sidet. Kui juhtida etüleeni läbi punakaspruuni värvusega broomvee, siis broomvee värvus kaob (toimub lahuse valastumine) ning moodustub magusalõhnaline ühinemisprodukt etüleenbromiid — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Broomi liitumisreaktsiooni etüleeniga võib selgitada järgmiste reaktsioonidega:

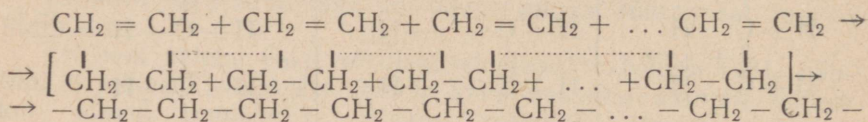


Etüleeni teiseks iseloomustavaks omaduseks on tema kerge oksüdeeritavus. Oksüdeerimisel katkeb etüleeni molekul kaksikseose kohal ja ta võib küllalt energilisel oksüdeerimisel laguneda isegi süsihappegaasiks ja veeks:



Etüleeni kolmandaks iseloomustavaks omaduseks on tema molekulide omavaheline liitumine, s. t. võime üksteisega ühineda.

Nimetatud reaktsioon toimub eri tingimustes: temperatuuril ligikaudu 200° C ja kõrge rõhu juures — ligikaudu 1000 at; see-juures etüleenil molekuli kaksikseos purustatakse ja tekkinud vabade valentsidega molekulid liituvad üksteisega uuteks pikka-aks molekulideks, millel juba kaksikseos puudub:

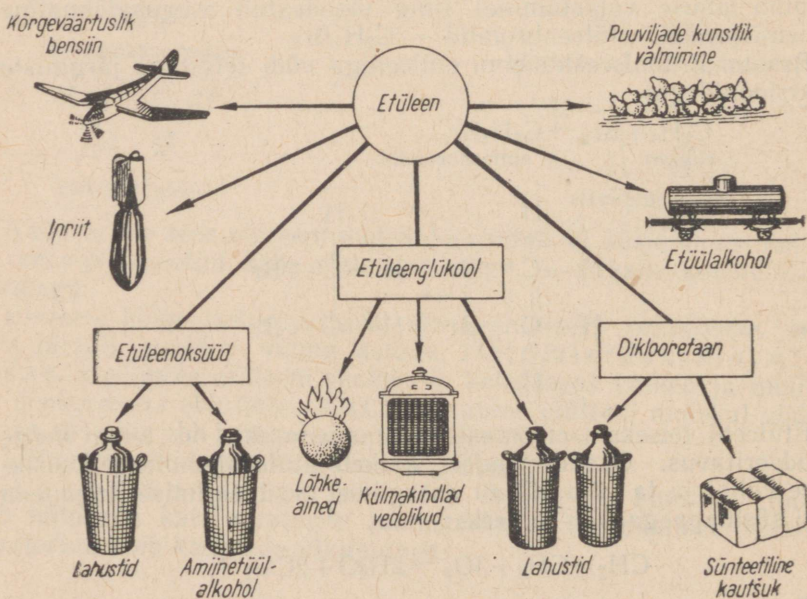


Tekkinud molekulide otstes olevad vabad valentsid võivad näiteks küllastuda vesiniku aatomitega, mis tekivad etüleenist. Selle tõttu saadakse gaasilise aine asemel tahke aine, mida nimetatakse polüetüleeniks ehk lihtsalt polüteeniks.

Polüteenil on tähelepanuväärsed dielektrilised omadused. Ta on elektrisolaatoriks, olles seega asendamatuks aineks raadioseadmete, elektrijuhtmete ja kaablite valmistamiseks.

Polüteeni tekkimine on polümerisatsiooni reaktsiooni näiteks.

Polümerisatsiooniks nimetatakse ühe ja sama aine mitme molekuli liitumist üksteisega, mille tagajärjel tekib sama elementaarse koostisega, kuid mitmekordse molekulaaluga uue aine molekul.



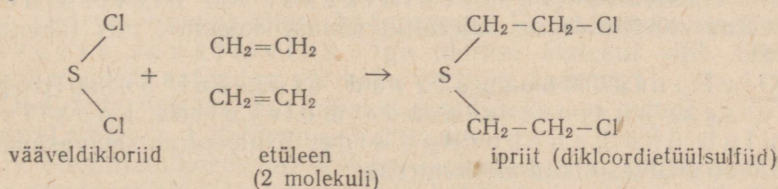
Joonis 12. Etüleenil kasutamine.

Etüleeni vesiniku aatomite asendamisel fluori aatomitega saadakse etüleentetrafluoriid $CF_2 = CF_2$, mille polümeriseerumise saaduseks on tefloon. Tefloon on aine, milles on säilinud polüteeni elektrit isoleerivad omadused, kuid millel on parem soojuskindlus ja hea süttimiskindlus. Teflooniil on mitu erakordset keemilist omadust: temasse ei toimi happed ega leelised, ta ei lahustu isegi kuningvee toimel. Seetõttu, et tefloon ületab keemiliste omaduste poolest isegi kulda ja plaatinat, nimetatakse teda väärismetalliks. Teflooni kasutatakse tehnikas laialdaselt paljudel aladel.

3. Etüleeni kasutamine. Suhteliselt kättesaadava ja odava aina tarvitatakse etüleeni mitmesugusteks otstarveteks. Peamiselt kasutatakse etüleeni lähteainena mitmesuguste sünteetiliste orgaaniliste ainete saamisel. Nii saadakse etüleenist etüülalkoholi (viinipiiritust), lahusteid, mitmesuguseid pooltooteid lõhkeainete edasiseks sünteesiks, arstimeid, plastmasse, sünteetilist kautšukit ja ipriiti (joon. 12). Etüleeni võib kasutada ka gaaskeevitusel atsetüleeni asemel ja samuti ka valmimata viljade valmimise kiirendajana, sest õhus, mis sisaldab veidi etüleeni, valmivad sidrunid, tomatid jt. tunduvalt kiiremini.

Ipriit. Etüleeni kasutatakse väga mürgise keemilise relva — ipriidi valmistamiseks.

Ipriiti saab valmistada etüleeni toimel vääveldikloriidilahusesse:



Ipriit ehk sinepigaas on puhastamata olekus tumepruun vedelik iseloomuliku lõhnaga, mis meenutab sinepit, küüslauku või põletatud kummit. Tema keemistemperatuur on 217° .

Ipriit kuulub püsivate keemiliste relvade hulka. Maa peale valatuna aurustub ta aeglaselt, segunedes seejuures õhuga. Ipriidiga immutatud maapind säilitab mürgist toimet mitu päeva, külma ja vaikse ilma puhul isegi mitu nädalat.

Ipriit on väga mürgine aine ja toimib väga tugevasti inimese organismisse. Ipriidiaurud ei toimi üksnes limanahasse, nagu enamik sõjaliseks otstarbeks kasutatavaid mürkaineid, vaid kogu ihunahasse. Ipriidiaurud läbivad riidet. Nahale sattunud ipriidiauru väikesest kogusest muutub nahk esmalt punaseks, seejärel hakkab tumenema ning kattub villidega, mille lõhkemise järel tekivad raskesti paranevad haavad.

Ipriit mõjub hävitavalt ka silmadele ja hingamiselunditele.

Kaitse on raskendatud, sest gaasitorbik kaitseb ainult hingamiselundeid ja silmi, kaitsta aga tuleb kogu keha. Parimaks kaitseks on riietumine spetsiaalsesse, värnitsaga läbiimmutatud või gummeeritud ülikonda. Ipriidiga mürgistatud maa-alade degaseerimiseks kasutatakse peamiselt kloorlupja, mis ipriiti oksüdeerides muudab teda inimesele kahjutuks ühendiks.

Ipriit võeti esmakordselt tarvitusele sõjagaasina Esimeses maailmasõjas 1917. a., kus sakslased kasutasid teda Belgias Ypresi linna juures; sellest on tuletatud ka tema nimetus.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse etüleen?
2. Millised on etüleenil füüsikalised omadused?
3. Millised on etüleenil keemilised omadused?
4. Milles seisnevad etüleenil erinevad omadused võrreldes etaaniga? Selgitage erinevust näidetega.
5. Mida mõista hüdreerimisest?
6. Kuidas vabastada metaani etüleenil lisanditest?
7. Millisel viisil võib eraldada etaani etüleenist?
8. Arvutage ühe liitri etüleenil kaal, etüleenil tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
9. Mitu liitrit hapnikku kulub 10 liitri etüleenil põlemiseks? Kui palju tekib seejuures põlemisprodukte?

§ 2. Etüleenirea süsivesinikud.

(Olefiinid)



Tuntakse süsivesinikke, mis nii oma omaduste kui ka ehituse poolest on sarnased etüleeniga. Niisuguseid süsivesinikke nimetatakse etüleenirea süsivesinikeks või olefiinideks (nimetus «olefiinid» on tuletatud sõnast «oleum», mis tähendab «õli»).

Olefiinid moodustavad etüleenil homologilise rea, kusjuures nende molekulide koostisse kuulub üks kahekordne side. Etüleenirea süsivesinikele vastavad süsivesinikud metaanireas.

Võrdleme etüleenirea süsivesinike nimetusi ja valemid metaanirea süsivesinikega.

Tabel 8.

Etüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n}		Metaanirea süsivesinikud C_nH_{2n+2}	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Etüleen	$CH_2 = CH_2$	Etaan	$CH_3 - CH_3$
Propüleen	$CH_3 - CH = CH_2$	Propan	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
Butüleen	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	Butaan	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Etüleenirea süsivesinikud sisaldavad võrreldes vastavate metaanirea süsivesinikega vesinikku kahe aatomi võrra vähem.

Seega on etüleenirea süsivesinike üldvalem C_nH_{2n} .

Oma füüsikaliste omaduste poolest on etüleenirea liikmed sarnased metaanireaga.

Etüleenirea süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Agregaatolek harilikul temperatuuril	Sulamis- tempera- tuur	Keemis- tempera- tuur	Erikaal
Etüleen	C_2H_4	gaas	-169,2	-103,8	0,570
Propüleen	C_3H_6	gaas	-185,2	-47,7	0,610
Butüleen	C_4H_8	gaas	-185,3	-6,3	0,630
Amüleen	C_5H_{10}	vedelik	-165,2	+30,1	0,641
Heksüleen	C_6H_{12}	vedelik	-139,8	+63,5	0,673
Heptüleen	C_7H_{14}	vedelik	-119	+93,6	0,697

Tabelist selgub, et kolm esimest etüleenirea liiget on tavalistel tingimustel gaasid, alates amüleenist — vedelikud ning alates $C_{19}H_{38}$ — tahked ained.

Olefiinide kõige iseloomustavamaks omaduseks on nende liitumine ehk ühinemine halogeenidega ja vesinikuga. Eriti kergesti liituvad nad halogeenidega. Broomi või broomvee lisamisel küllastumata süsivesinikule toimub silmapilkselt liitumisreaktsioon, mida on võimalik avastada broomvee või broomi värvuse valastamise abil või broomi lõhna kadumisega. Seega broom on kaksikseose reaktiiviks. Iga olefiini molekul võib liituda kahe halogeeni aatomiga või kahe vesiniku aatomiga.

Olefiinide teiseks huvitavaks omaduseks on nende oksüdeeritavus, s. t. ühinemine hapnikuga.

Et olefiinidel korduvad etüleenise iseloomustavad omadused, siis peab nende molekulides esinema üks kaksikseos.

Olefiinide kolmandaks iseloomustavaks omaduseks on nende molekulide omavaheline liitumine. Nii annab süsivesinik butüleen (C_4H_8) näiteks süsivesinikke C_8H_{16} , $C_{12}H_{24}$ jt.

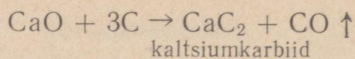
Kuna etüleenirea süsivesinikud on keemiliselt võrdlemisi aktiivsed, siis kasutatakse neid sünteetiliste vedelkütuste (bensiinide), glütseriini, sünteetilise kautšuki jne. valmistamisel.

Kordamisküsimusi.

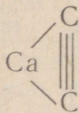
1. Kirjutage olefiinide üldvalem ja nimetage nende ühiseid omadusi.
2. Joonistage butüleeni molekuli elektron-skeem.
3. Võrrelge omavahel metaanirea ja etüleenirea süsivesinike omadusi. Milles seisneb sarnasus ja milles erinevused?

§ 3. Atsetüleen.

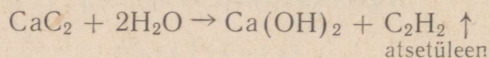
1. Atsetüleeni saamine. Laboratoorseks ning tehniliseks otstarbeks saadakse atsetüleeni tavaliselt kaltsiumkarbiidist. Kaltsiumkarbiid saadakse kustutamata lubja ja koksi segu kuumutamisel elektriabjusi:



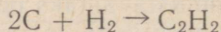
Kaltsiumkarbiid saadakse sel juhul tumedavärvuselise tahke kristalse aina. Tema struktuurvalem on:



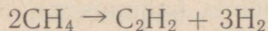
Kaltsiumkarbiid reageerib energiliselt veega moodustades atsetüleenit ja kustutatud lubja.



Atsetüleenit võib saada ka otsesel sünteesil süsinikust ja vesinikust elektrikaares:



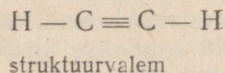
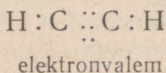
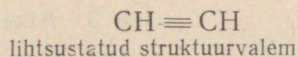
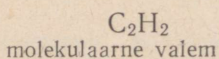
Atsetüleenit tekib ka metaani lagundamisel kõrge temperatuuri juures elektrikaares:



Viimast saamisviisi kasutatakse ka tööstuslikult.

2. Atsetüleenit omadused. Atsetüleenit on värvusetu, mürgine gaas; puhtal atsetüleenil on nõrk eetrit meenutav lõhn. Kaltsiumkarbiidist saadud gaas on aga ebameeldiva lõhnaga, kuna ta sisaldab lisandina veidi väävelvesinikku (H_2S), fosforvesinikku (PH_3) ja arseenvesinikku (AsH_3). Atsetüleenit lahustub võrdlemisi hästi vees. Tavalisel temperatuuril lahustub ühes mahuosas vees sama suur kogus atsetüleenit.

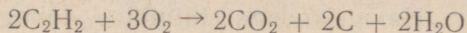
Atsetüleenit on veel enam küllastumatuks süsivesinikuks kui etüleenit. Atsetüleenit valemil C_2H_2 võrdlemisel temale vastava küllastatud süsivesiniku etaani valemiga C_2H_6 võib tähele panna, et atsetüleenit molekulis on neli vesiniku aatomit vähem kui etaani molekulis. Võttes aga arvesse, et molekulis ei saa esineda väruvalentse, peab atsetüleenit molekulis süsiniku aatomite vahel olema kolmekordne ehk kolmikseos. Seega on atsetüleenil järgmine struktuurvalem:



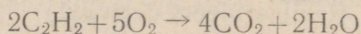
Kolmekordne side atsetüleenis molekulis osutab, et süsiniku aatomitel on ühised kolm elektronaari, s. t. nad on seotud kolme kovalentse sidemega.

Et atsetüleenis leidub süsinikku protsendiliselt rohkem kui etüleenis, siis põleb ta õhus ka heledama, kuid tugevasti tahmava leegiga. Hapnikus põleb atsetüleen aga pimestavalt heleda leegiga, mida põhjustab süsiniku täielik põlemine.

1) Atsetüleenis mittetäielik põlemine:



2) Atsetüleenis täielik põlemine:



Atsetüleen annab õhuga segatult tugevasti plahvatava segu. Kokkusurutud atsetüleen plahvatab täiesti tühistel põhjustel.

Atsetüleen, kuuludes küllastumata süsivesinike hulka, on kergesti hapenduv oksüdeerijate toimel. Juhtides läbi kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lillast lahusest atsetüleenis, muutub lahus värvituks. See on seletatav sellega, et kaaliumpermanganaat ($KMnO_4$) annab lagunedes kergesti ära hapnikku, mis oksüdeeribki atsetüleenis.

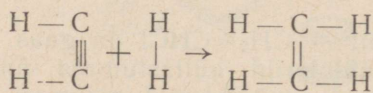
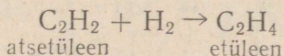
Atsetüleen kui küllastumata süsivesinik, mille molekulis leidub kolmekordne seos, astub kergesti liitumisreaktsioonidesse.

Toome näiteid:

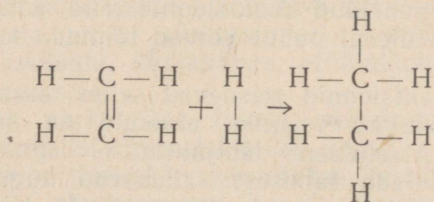
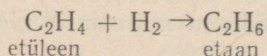
1) vesiniku liitumine atsetüleenis molekuli toimub nikkelkatalüsaatori juuresolekul.

Ühinemisreaktsioon kulgeb kahes staadiumis:

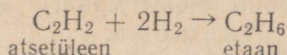
I staadium: etüleenis moodustumine atsetüleenis.



II Staadium: etaani moodustumine etüleenis.



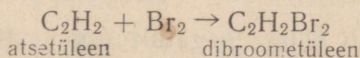
Summaarselt:



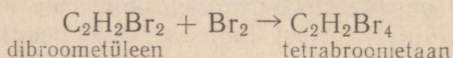
Seega atsetüleeni üks molekul võib liituda nelja vesiniku aatomiga.

2) halogeenide liitumine toimub kolmekordse sideme katkemisega. Juhtides atsetüleeni läbi broomvee moodustub tetrabroometaan: Halogeenidega liitumine toimub samuti kui vesiniku liituminegi kahes staadiumis:

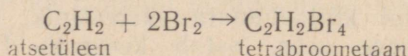
I staadium (tekib etüleeni derivaat):



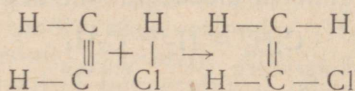
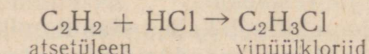
II staadium (tekib etaani derivaat):



Summaarselt:



3) halogeenvesinike liitumine toimub katalüsaatorite osavõtul. Kasutades kloorvesinikku moodustub vinüülkloriid:



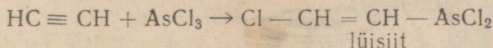
Vinüülkloriid ehk kloorvinüül — $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ on gaas. Nagu valemist nähtub, kuulub vinüülkloriid küllastumata ühendite hulka. Valguse ja soojuse toimel vinüülkloriid polümeriseerub, moodustades kõrgmolekulaarse ühendi — vinüülkloriidi polümeeri ehk polüvinüülkloriidi. Polüvinüülkloriidi kasutatakse elektriisolatsiooni materjalina, laknaha imitatsiooni, plastmasside jm. valmistamiseks.

Eespool vaadeldud reaktsioonid olid kõik liitumisreaktsioonid, kuid atsetüleeni puhul võivad toimuda ka asendusreaktsioonid.

Asendusreaktsioonid seisnevad selles, et atsetüleeni molekuli koostisse kuuluvad vesiniku aatomid on asendatavad metalli aatomitega. Atsetüleeni läbijuhtimisel ammoniakaalsest vase- või hõbedasoolade lahusest sadenevad tugevasti plahvatavad ühendid atsetüliidid: vask (I)-atsetüliid (Cu_2C_2) ja hõbeatse-

tüliid (Ag_2C_2). Ka kaltsiumkarbiidi võib vaadelda atsetüliidina.

Atsetüleeni reageerimisel arseenkloriidiga (AsCl_3) alumiiniumkloriidi kui katalüsaatori juuresolekul moodustub lüsiit:

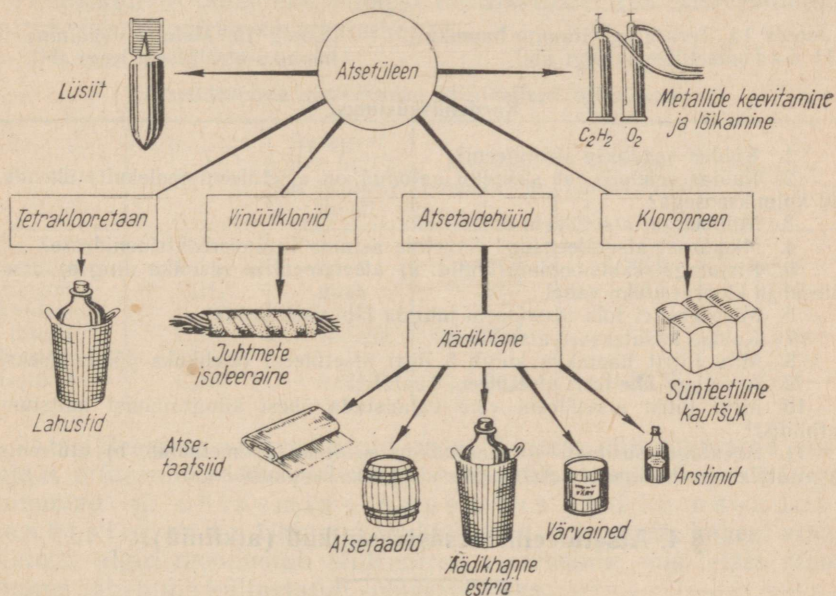


Lüsiiti kasutati sõjajärgses Esimeses maailmasõjas.

Lüsiit on raske, õline, tugevasti ärritava, geraaniumi lehti meenutava lõhnaga vedelik. Lüsiit on tugeva toimega nahamürk.

3. Atsetüleeni kasutamine. Atsetüleeni kasutatakse tema lihtsa ja odava saamisviisi ning tema omaduste tõttu laialdaselt rahvamajanduses (joonis 13).

Suurtes kogustes tarvitatakse atsetüleeni metallide keevitamiseks ja lõikamiseks. Selleks kasutatakse hapniku-atsetüleeni leeki, mille temperatuur on väga kõrge — ligi 3000° .



Joonis 13. Atsetüleeni kasutamine.

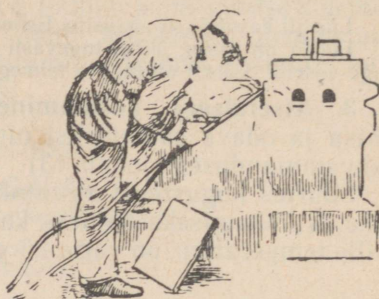
Suurtes kogustes kasutatakse atsetüleeni kui toorainet keemiatööstuses orgaaniliste ainete sünteesimisel. Atsetüleeni tarvatakse sünteetilise kautšuki, äädikhappe, etüülalkoholi, plastmasside jne. valmistamiseks.

Atsetüleen omab narkootilist toimet, seepärast kasutatakse teda narkoosiks kirurgiliste operatsioonide juures.

Atsetüleeni transportimiseks kasutatakse terasballoone, mis sisaldavad atsetüleeni lahustatuna atsetoonis rõhu all.



Joonis 14. Teraske keevitamine hapniku-atsetüleeni leegi abil.

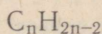


Joonis 15. Metalli lõikamine hapniku-atsetüleeni leegi abil.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse atsetüleeni?
2. Kuidas seletada, et süsiniku aatomid on atsetüleeni molekulis ühendatud kolmikseosega?
3. Millised on atsetüleeni omadused?
4. Mispärast atsetüleen on võimeline astuma kiitumisreaktsioonidesse?
5. Kirjutage reaktsioonivõrrandid: a) atsetüleeni ja vesiniku ning b) atsetüleeni ja kloorvesiniku vahel.
6. Mispärast ei tohi atsetüleeni juhtida läbi vasktorude?
7. Kuidas kasutatakse atsetüleeni?
8. Mitu liitrit hapnikku kulub 5 liitri atsetüleeni täielikuks põletamiseks?
9. Arvutage ühe liitri atsetüleeni kaal.
10. Mitu liitrit atsetüleeni võib valmistada ühest kilogrammist kaltsiumkarbiidist?
11. Arvutage süsiniku protsentuaalne sisaldus a) metaanis, b) etüleenis, c) atsetüleenis. Milline nimetatud gaasidest on süsinikurikkaim?

§ 4. Atsetüleenirea süsivesinikud (alkiinid).



Tuntakse mitmeid selliseid süsivesinikke, mis oma molekuli ehituse kui ka omaduste poolest on sarnased atsetüleeniga. Nii-suguseid süsivesinikke nimetatakse atsetüleenirea süsivesinikeks ehk alkiinideks.

Alkiinid on atsetüleeni homoloogilise rea liikmed ning nende molekulis esineb üks kolmekordne seos. Atsetüleenirea süsivesinikele vastavad etüleenirea süsivesinikud, nagu nähtub alljärgnevast tabelist.

Atsetüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n-2}		Etüleenirea süsivesinikud C_nH_{2n}	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Atsetüleen (etiin)	$HC \equiv CH$	Etüleen (eteen)	$CH_2 = CH_2$
Allüleen (propiin)	$CH_3 - C \equiv CH$	Propüleen (propeen)	$CH_3 - CH = CH_2$
Butiin	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	Butüleen (buteen)	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$

Atsetüleenirea süsivesinikud sisaldavad võrreldes vastavate etüleenirea süsivesinikega vesinikku kahe aatomi võrra vähem. Seega on atsetüleenirea süsivesinike üldvalem C_nH_{2n-2} .

Füüsikaliste omaduste poolest on atsetüleenirea süsivesinikud sarnased etüleenirea süsivesinikega.

Tabel 11.

Atsetüleenirea süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Agregaat-olek häärikul temperatuuril	Keemistemperatuur	Sulamistemperatuur	Erikaal
Atsetüleen	C_2H_2	gaas	-81,6	-83,6	0,565
Allüleen	C_3H_4	gaas	-102,7	-23,3	0,670
Etüülatsetüleen	C_4H_6	vedelik	-122,5	+8,5	0,678
Propüülatsetüleen	C_5H_8	vedelik	-98,0	+39,7	0,691

Atsetüleenirea süsivesinikud on veel enam küllastumatud võrreldes etüleenirea süsivesinikega. Atsetüleenirea süsivesinikega toimuvad nii ühinemis-, hapendus- kui ka asendusreaktsioonid. Ühinemisreaktsioonid kulgevad kahes staadiumis: algul moodustub etüleenirea süsivesinik, mis teises staadiumis läheb üle küllastatud süsivesinikuks.

Kordamisküsimusi.

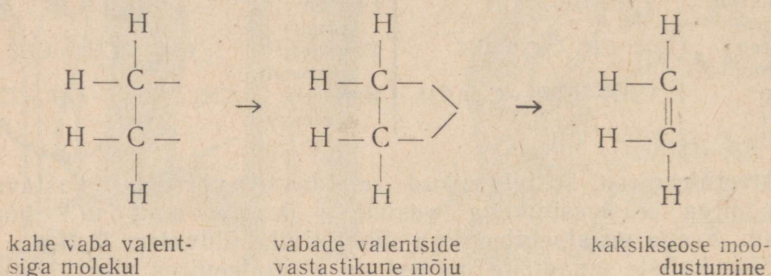
1. Andke atsetüleenirea süsivesinike mõiste. Millised on alkiinide omadused?
2. Võrrelge olefiinide ja alkiinide omadusi. Milles seisneb nende omavaheine sarnasus ja milles erinevused?

§ 5. Küllastumata ühendid.

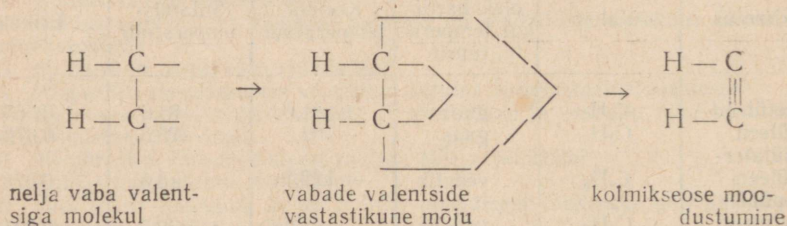
Eelmistes paragrahvides me tutvusime etüleenirea ja atsetüleenirea süsivesinikega. Seejuures märkasime, et nendesse ridadele kuuluvatel süsivesinikel kõik süsiniku aatomid ei olnud täie-

likult küllastatud vesiniku aatomitega, s. t. osa süsiniku aatomi valentse jäi küllastamata. Need küllastamata valentsid kaetakse vastastikku, nii tekib aga süsiniku aatomite vahele kahe- või kolmekordne keemiline seos.

Kui kahe süsiniku aatomi küllastamiseks aine molekulis kulub kaks vesiniku aatomit, siis sel juhul on süsiniku aatomite vahel kahekordne seos. Näiteks etüleen (C_2H_4) puhul:



Kui kahe süsiniku aatomi küllastamiseks kulub aga neli vesiniku aatomit, siis on süsiniku aatomite vahel kolm sidet, s. t. kolmekordne seos. Vaatleme atsetüleen:



Süsivesinikke, mille molekulide koostises esinevad kahekordsed või kolmekordsed keemilised seosed, nimetatakse küllastumata süsivesinikeks.

Tundmaõpitud küllastumata süsivesinike omaduste ja valemite põhjal võib neid süsivesinikke määratleda järgmiselt:

Küllastumata süsivesinikeks nimetatakse selliseid süsivesinikke, mille molekulides süsiniku aatomid on ühendatud omavahel kaksik- või kolmikseosega.

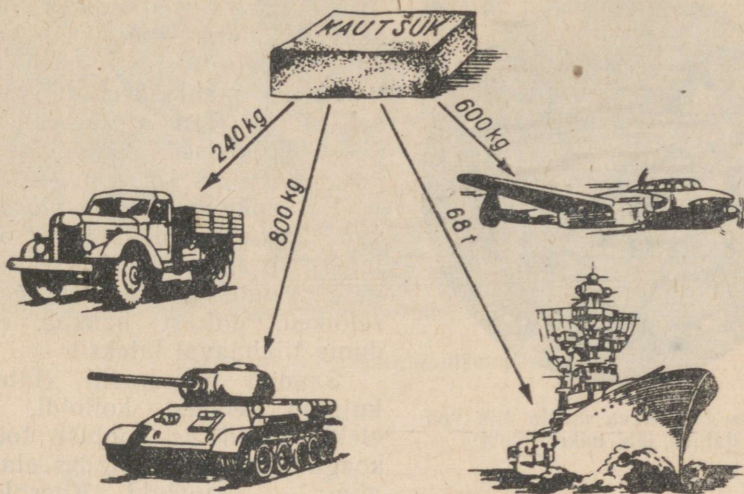
Kordamisküsimusi.

1. Kuidas seletada paljude süsivesinike molekulides esinevate kaksik- ja kolmikseoste olemasolu?

2. Selgitage küllastumata süsivesinike mõistet. Andke näiteid küllastumata süsivesinike kohta.

1. Kautšuki ja kummi tähtsus. Mitmete troopika päritoluga taimede mahlast saadakse venivat ning amorfset massi — kautšukit. Kautšuki füüsikalise-keemilisel töötlemisel saadakse kummit.

Kummitoodetel on käesoleval ajal eriti suur tähtsus. Ei leidu peaaegu ühtki rahvamajandus- või tööstusharu, kus ei kasutataks



Joonis 16. Kautšuki kogus, mis on vajalik auto, lennuki, tanki ja laeva valmistamiseks.

kummit. Autokummid, ülekanderihmad, transportlindid, torujuhtmed, mitmesuguste seadmete ja aparaatide osad ja voodrid, isolatsioonimaterjalid, laboratooriumis kasutatavad torud ja korgid on kõik valmistatud kummi baasil. Kalossid, kummeeritud riietuse jalatsid ja riietusesemed, laste kummist mänguasjad jm. on leidnud laia kasutuse meie igapäevases elus.

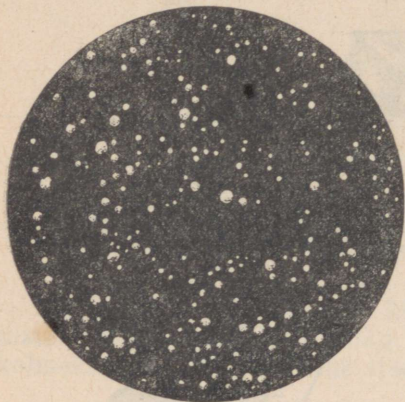
Käesoleval ajal toodetakse kuni mõnikümmend tuhat erinevat kummitoodet. Üksikud tööstusharud tarbivad väga suurtes kogustes kummit (vt. joonis 16).

Kummi suure tähtsuse ja laia kasutusala tõttu on kummitootmine üheks tähtsamaks keemiatööstuse haruks. Kummitoodete põhitootaineks on kas looduslik või sünteetiline kautšuk.

2. Looduslik kautšuk. Esimesed teated looduslikust kautšukist saabusid Euroopasse XV sajandi lõpul, peale Ameerika avastamist C. Kolumbuse poolt. Kolumbuse reisikaaslased nägid Ameerikas, kuidas indiaanlased mängisid mingist tumedast aineist palliga — see oligi kautšuk. Sõna «kautšuk» tähendab indiaani

keeles «puu pisarad» (kaa — puu, o-tšu — nutma). Täpsemalt aga saadi kautšuki omadustest teada alles XVIII sajandi keskel. Ning XIX sajandi algul hakati Euroopas ka praktiliselt kasutama kautšukit. Kummitööstus tekkis 1839. aastal, kui avastati kautšukit kummi valmistamise viis.

Käesoleval ajal saadakse looduslikku kautšukit peamiselt troopilise kautšukipuu — *Hevea brasiliensis*'e mahlast, nn. lateksist. Kautšukipuid kasvatatakse spetsiaalsetes istandikes, mis asuvad Lõuna-Ameerikas, Aafrikas ja Edela-Aasias.



Joonis 17. Hevea mahla tilk vaadatuna läbi mikroskoobi.

Hevea mahl meenutab välselt piima. Temas leiduvad väikesed kolloidsed kautšukiosakesed (vt. joonis 17).

Kautšukipuu koore all asuvad kánalikesed, milles asub lateks. Lateksi kogumiseks lõigatakse kautšukipuu koorde sisselõiked, millest hakkab eralduma tilkhaaval lateksit.

Saadud heveamahl (lateks) kujutab endast kolloidi, mis elektrolüütide ja soojuse toimel koaguleerub, moodustades elastse aine — kautšuki. Käesoleval

ajal tuntakse palju lõunamaa päritoluga taimeliike, mis sisaldavad kautšukit. Nõukogude Liidu lõunaosas — Kesk-Aasias, Kaukaasias ja Krimmis leidub kautšukit sisaldavaid taimi, nagu hondrilla, tausagõss, koksagõss, krõmsagõss jt.

3. Loodusliku kautšuki omadused ja koostis. Looduslik ehk naturaalne kautšuk on temperatuuri mõjutuste suhtes ebapüsiv. Külmas muutub kautšuk hapraks, kuumas aga pehmeks ja kleepuvaks. Need kautšuki omadused piirasid kautšuki kasutuselevõtmist. Teadlased otsisid teid nende puuduste kõrvaldamiseks. Kuid alles möödunud sajandi esimesel poolel avastati meetod, mille abil saab looduslikku kautšukit muuta püsivaks, elastseks ja vastupidavaks materjaliks. Kautšuki kuumutamisel väävliga kaotab kautšuk oma kleepuvuse, muutub vastupidavaks, peale venitamist tõmbub kergesti kokku ja on püsiv temperatuuri muutuste suhtes. Saadud produkti nimetati kummiks; toorkautšuki kummiks muundumise protsessi väävliga kuumutamisel nimetatakse vulkaniseerimiseks. Kummi vulkaniseerimisel toimuvad keerukad füüsikalise-keemilised protsessid, kusjuures väävli aatomid ühinevad kautšuki üksikute molekulidega, liites viimaseid omavahel.

Käesoleval ajal loodusliku kautšuki töötlemisel väävliga kõrgemal temperatuuril või väävelsüsinikus (CS₂) lahustatud väävel-



Joonis 18. Sisselõiked kautšukipuudes.



Joonis 19. Hondrilla sisaldab kuni 9% kautšukit.



Joonis 20. Tausagõssi juurtes on kuni 40% kautšukit.



Joonis 21. Koksagõssi juurtes leidub 12% kautšukit.

monokloriidiga (S_2Cl_2) harilikul temperatuuril saadakse vulkaniseeritud kautšuk ehk kummi.

Kautšukit, mis sisaldab üle 32% väavlit, nimetatakse kõvakummiks ehk eboniidiks.

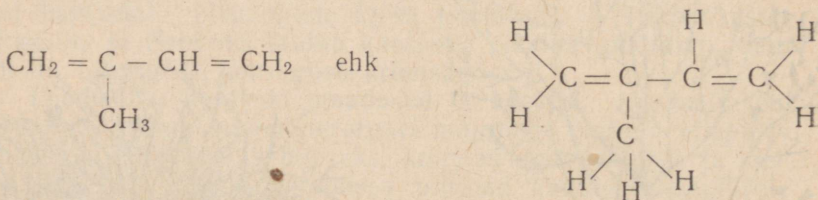
Kautšukist kummi valmistamisel hakati peale väavli lisama ka mitmesuguseid teisi aineid: tahma — vastupidavuse tõstmiseks, värvaineid — värvimiseks, kriiti — toodete odavamiseks jne.

Kummil on palju hinnatavaid omadusi. Ta on elastne, mehaaniliste mõjutuste suhtes vastupidav, kannatab deformatsioone, ei juhi elektrivoolu, ei lase läbi vett ega gaase jne.

Kautšuki koostist uuriti juba XIX sajandi esimesel poolel, mil selgitati, et kautšuk koosneb süsinikust ja vesinikust ning et kautšuki molekul on hiigelsuur.

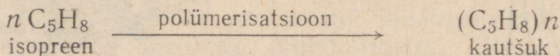
Analüüsi andmeil on looduslik kautšuk küllastumata süsivesinik, milles leiduva süsiniku ja vesiniku sisalduse suhe avaldub järgmise lihtsaima valemiga: C_5H_8 .

Selline koostis on küllastumata süsivesinikul isopreenil (C_5H_8), mille struktuurivalem on:

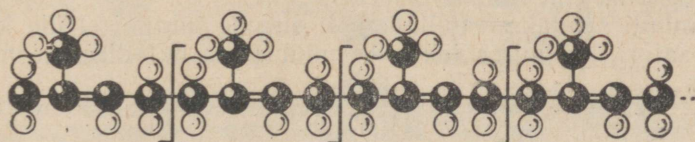
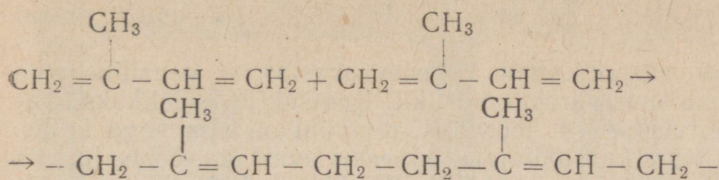


Tenti kindlaks, et kautšuki molekul koosneb üksteisega pikaks ahelaks liitunud isopreeni (C_5H_8) molekulidest.

Heveast saadud toorkautšuki molekul koosneb umbes 2500 isopreeni molekulist. Seega oleks kautšuki keskmine molekulkaal umbes 170 000. Seni pole suudetud täpselt kindlaks teha kautšuki molekulis leiduvate isopreeni molekulide arvu, seepärast kautšuki moodustumist isopreenist või teisiti väljendades isopreeni polümeerisatsiooni kautšukiks võib kujutada järgmiselt:



Isopreeni polümeerisatsiooni võib struktuurselt ette kujutada järgmiselt:



Joonis 22. Kautšuki molekul (joonisel on süsiniku aatomid kujutatud mustade ringikestega, vesiniku aatomid aga valgetega. Sulgudega on eraldatud üksikud isopreeni molekulid).

Seega isopreeni polümerisatsioonil toimub kaksikseose ümberpaiknemine.

Isopreeni polümerisatsiooni reaktsioon toimub valguse, soojuse, rõhu ja eriti katalüsaatorite mõjutusel.

Isopreeni struktuuri kindlaksmääramine, samuti ka ta polümerisatsiooni selgitamine aitas luua teaduslikke aluseid sünteetilise kautšuki tootmiseks.

Loodusliku kautšuki ehituse kindlaks teinud, hakkasid keemikud üritama kunstliku kautšuki saamist süsivesinike polümeriseerimise teel.

Esimesena õnnestus see Butlerovi õpilasel vene keemikul I. L. Kondakovil 1900. aastal. Kondakov avastas, et vedel süsivesinik koostisega C_6H_{10} nn. dimetüülbutadien võib pikemaajasel säilitamisel või soojendamisel muutuda kautšukiks.

Esimese maailmasõja ajal toodeti Saksamaal Kondakovi avastust kasutades tööstuslikus ulatuses kunstlikku kautšukit. Kuna saadud kautšuk oli aga omadustelt halb ja tema tootmine kulukas, siis lõpetati tema tootmine peale sõja lõppu 1918. aastal.

NSV Liidus puudusid kautšukipuude istandused. Rahvamajandus vajab aga kautšukit üha suuremal määral. Osaliselt suudeti kautšuki vajadust rahuldada meie maal kasvatatavatest kautšukitaimedest saadava kautšuki abil. Kuid sellest oli vähe. Vältimatu oli kunstliku kautšuki tööstusliku saamisviisi leiutamine.

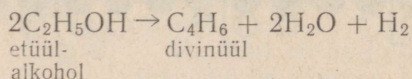
1926. aastal kuulutas Nõukogude valitsus välja rahvusvahelise konkursi parimale sünteetilise kautšuki tööstusliku valmistamise menetlusele. Konkursist võtsid osa ka nõukogude keemikud — akadeemik A. I. Favorski õpilased. Töötati välja mitmed sünteetilise kautšuki tootmise menetlused. Vastu võeti neist aga ainult kaks.

Parima lahenduse sünteetilise kautšuki probleemile andis aka-

deemik S. V. Lebedev, kes koos kaastöolistega töötas 1928. aastal välja otstarbeka meetodi.

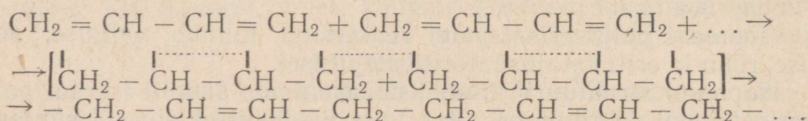
Juba 1909. aastal keemik Lebedev avastas, et gaasiline aine divinüül annab suurepäraselt kautšukit. Kautšuki tööstuslikuks tootmiseks oli tarvis odavat toorainet, divinüül oli aga väga kallis. Lebedevil ja tema kaastöötajatel õnnestus avastada tööstuslik viis divinüüli valmistamiseks suhteliselt odavast toorainest, nimelt etüülalkoholist ehk viinpiiritusest.

Divinüüli saadakse etüülalkoholi aurude juhtimisel üle kuumal katalüsaatori; seejuures tekib divinüül (ehk butadieen), vesi ja vesinik:



Gaasiline aine divinüül muutub kergesti vedelikuks. Metallilise naatriumi kui katalüsaatori juuresolekul polümeriseerub divinüül kautšukitaoliseks massiks (buna).

Divinüüli polümeriseerumist võib kujutada järgmiselt:



Juba 1930. aastal lasti käiku esimene katsetehas kunstliku kautšuki tootmiseks Lebedevi meetodil. 1932. aastal lasti käiku esmakordselt maailmas suurtööstuslikus mastaabis sünteetilise kautšuki tehas. Käesoleval ajal toodetakse sel viisil sajad tuhanded tonnid sünteetilist kautšukit, ja mitte ainult meil, Nõukogude Liidus, vaid ka välismaal.

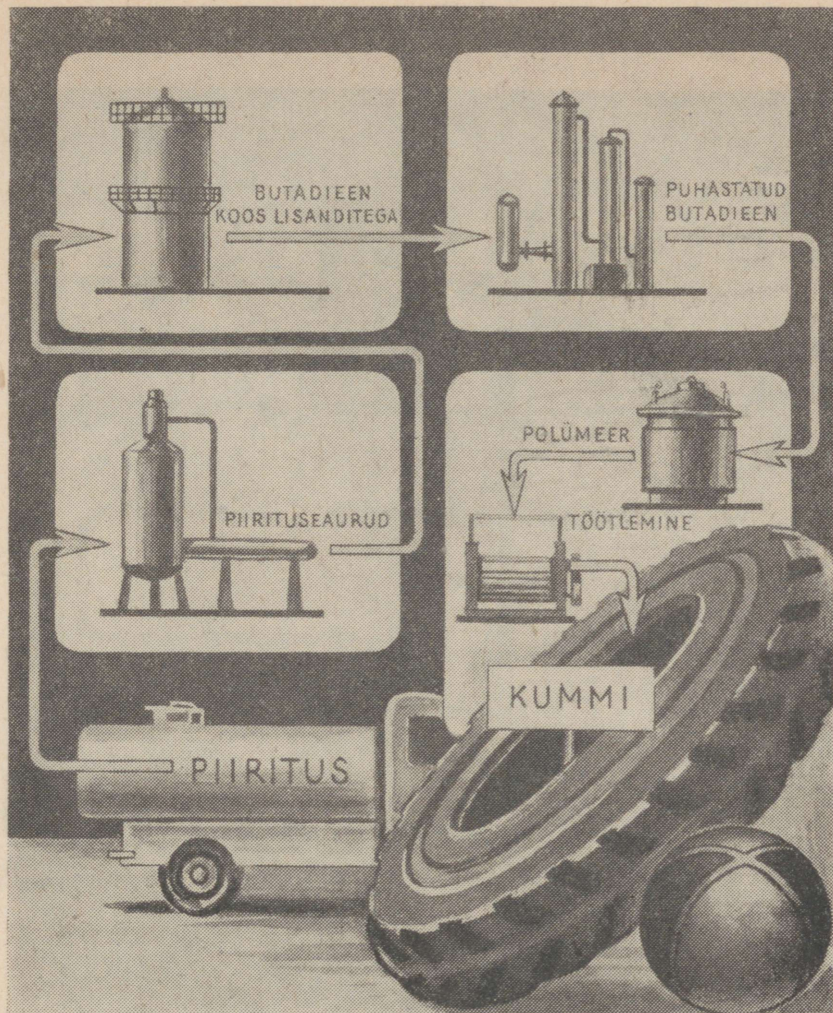
Sünteetilise kautšuki tooraine ei ole aga mitte ainult teraviljast või kartulist saadud etüülalkohol, vaid saepurust ja puidujätmeist toodetud alkohol.

Nõukogude õpetlane, professor B. V. Bõzov töötas välja teise vastuvõetava sünteetilise kautšuki tootmise menetluse. Bõzov ja tema kaastöölised kasutasid aga lähteainena naftaprodukte.

Bõzovi meetodit täiendas akadeemik N. D. Zelinski.

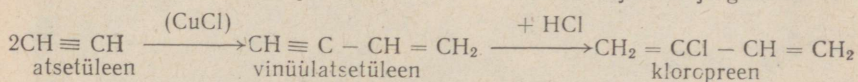
Ameerika Ühendriikides hiljuti loodud kunstliku kautšuki tööstus rajaneb sellele divinüüli (butadieeni) saamisviisile.

Lebedevi töödega on tihedalt seotud tema õpetaja A. J. Favorski tööd, kes esimesena maailmas töötas välja praktiliselt kasutatava isopreeni sünteesi. Favorski tööde alusel töötasid nõukogude keemikud välja meetodi kautšuki saamiseks atsetüleenist. Selle sünteesi olemus seisneb järgmises: atsetüleen muutub vask (I)kloriidi toimel nn. vinüülatssetüleeniks, mis kergesti liitub kloorvesinikuga ja moodustab kloropreeni.



Jooris 23. Sünteetilise kautšuki saamine S. V. Lebedevi menetlusel.

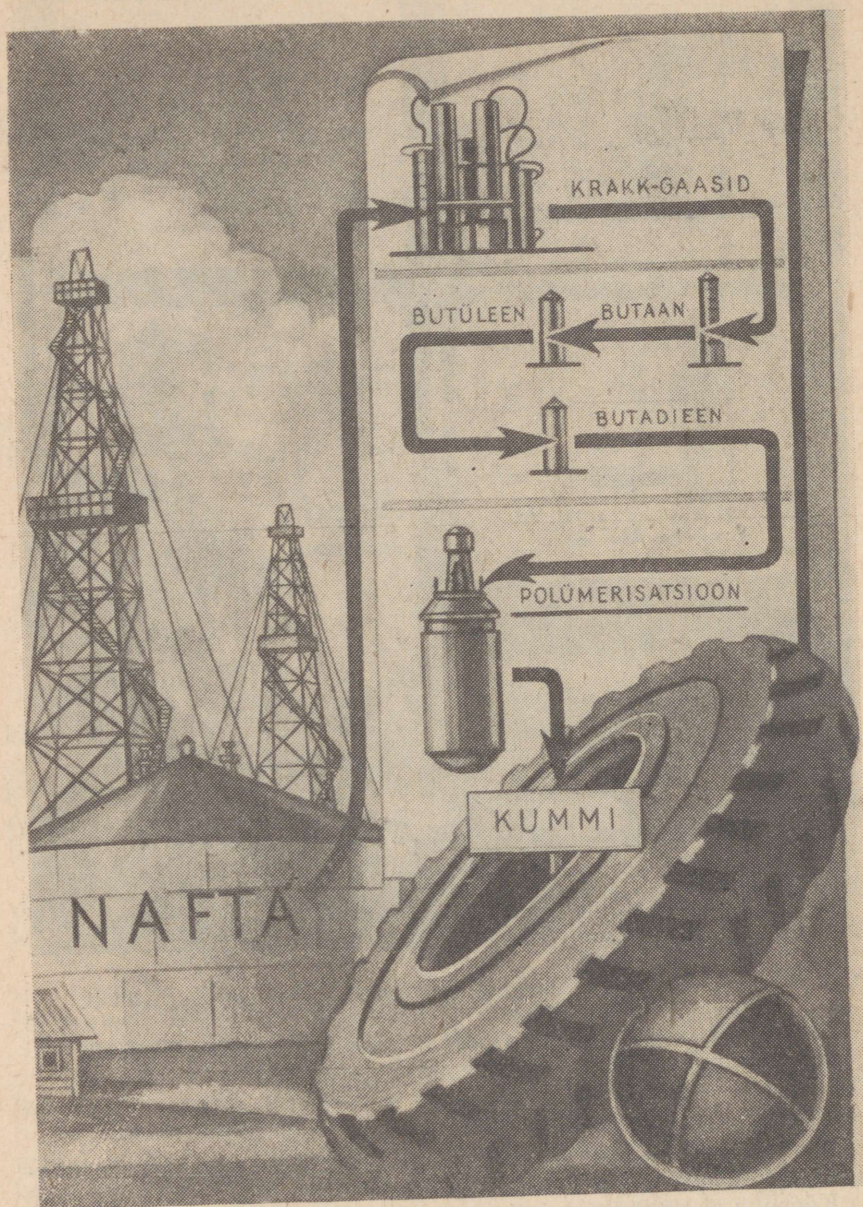
Kloropreeni saamise protsessi võib lihtsustatult kujutada järgmiselt:



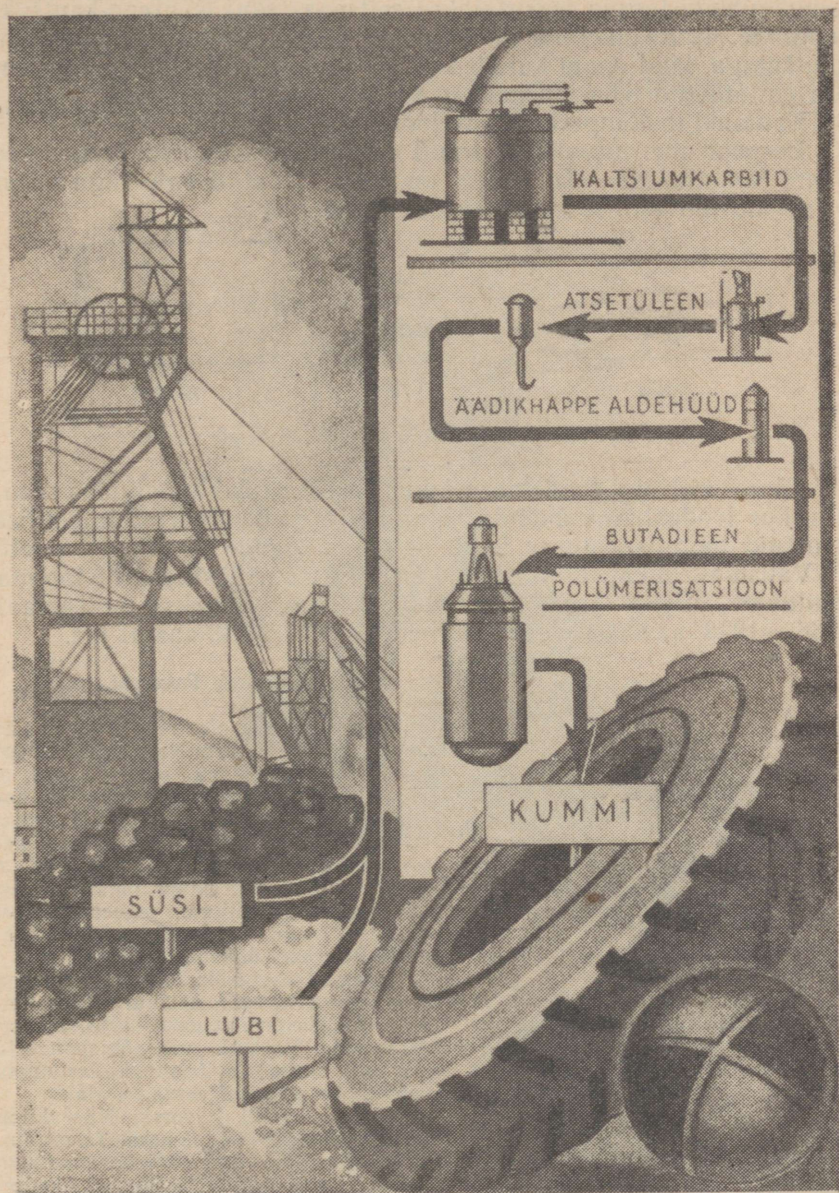
Kloropreeni polümeriseerumise saaduseks on suurepärase omadustega kloropreenkautšuk ($\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$)_x.

Käesoleval seitseaastakul suureneb sünteetilise kautšuki tootmine 3,7 korda.

Senini kasutati kautšuki valmistamiseks toiduainetest (kartulid, teravili) saadud piiritust. Seitseaastaku lõpul kasutatakse aga



Joonis 24. Sünteetilise kautšuki tootmise skeem naftaproduktidest B. V. Bözovi meetodil.

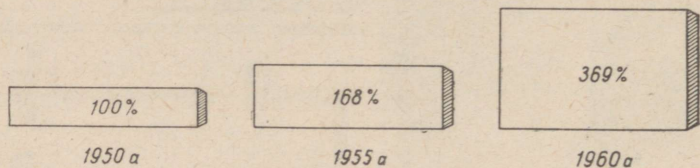


Joonis 25. Sünteetilise kautšuki saamine atsetüleenist (sõe ja lubja baasil).

kautšuki tootmiseks ainult sünteetiliselt saadud piiritust. Kautšuki tootmise tooraineteks saavad naftatöötlusgaasid ja looduslik gaas. Uue kautšuki liigina juurutatakse seitseaastakul isopreen-kautšuki tootmine. See on oma omadustelt täiesti sarnane loodusliku kautšukiga, kuid enam kui 20 korda odavam looduslikust. Suurem osa ehitatavaid tehaseid hakkab tootma isopreenkautšukit.

Kautšuki toodangu kasvu iseloomustab joonis 26.

Eespool me tutvusime ainult sünteetilise kautšuki saamise paari menetlusega. Tegelikult on välja töötatud aga väga palju erinevaid sünteetilise kautšuki tootmismeetodeid.



Joonis 26. Kautšuki toodangu kasv Nõukogude Liidus.

Käesoleval ajal toodetakse kunstlikku kautšukit paljudes maades, kus loodusliku kautšuki istandused puuduvad. Sünteetilise kautšuki tootmise alused loodi aga nõukogude õpetlaste poolt.

Välismaail hakati kunstlikku kautšukit suurtööstuslikult tootma tunduvalt hiljem kui Nõukogude Liidus, näiteks Saksamaal 1936.—1938. aastal, Ameerika Ühendriikides 1942. aastal jne.

Akadeemik Favorski.



A. J. Favorski (1860—1945).

Aleksei Jevgrafovitš Favorski sündis 1860. a. Nižni-Novgorodi kubermangus (nüüdne Gorki oblast). 1878. a. astus Favorski Peterburi ülikooli, kus õppejõududeks olid Mendelejev, Butlerov, Menšutkin ja teised kuulsad vene teadlased. Pärast ülikooli lõpetamist 1882. a. pühendas Favorski kogu oma elu teaduslikule-pedagoogilisele tegevusele orgaanilise keemia alal, mis moodus peamiselt Peterburi ülikoolis.

Favorski teadusliku loomingu õitseng algas aga alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni. 1918. a. alates sooritas Favorski rea põhjanevaid töid atsetüleeni ja teiste küllastumata süsivesinike polümeriseerumise alal.

1929. a. valiti Favorski NSV Liidu Teaduste Akadeemia liikmeks. Ta organiseeris orgaanilise sünteesi laboratooriumi, millest kasvas välja Teaduste Akadeemia Orgaanilise Keemia Instituut, kus ta koos noorte nõukogude teadlastega lahendas rahvamajanduse aktuaalseid probleeme. Nõukogude Liidu edu kunstliku kautšuki, plastmasside, orgaanilise

klaasi ja teiste sünteetiliste ainete valmistamisel sai võimalikuks ainult Favorski ja tema silmapaistvate õpilaste Lebedevi ning Bõzovi tööde tõttu.

Kunstliku kautšuki valmistamise alal tehtud tööde eest autasustati Favorskit Stalini I järgu preemiaga; peale selle omistati talle veel neli Lenini ordenit, Töö Punalipu orden ning 1945. a. anti temale Sotsialistliku Töö Kangelase nimetus.

Favorski oli ülemaailmse kuulsusega teadlane. Ta oli paljude välismaiste teaduslike seltside auliikmeks.

Akadeemik Lebedev.



S. V. Lebedev (1874—1934).

Sergei Vassiljevitsš Lebedev sündis 1874. a. Lublinis. 1895. a. astus Lebedev Peterburi ülikooli. Osavõtu eest üliõpilaste rahutustest areteeriti Lebedev 1899. a. ja saadeti Peterburist välja. Alles aasta pärast õnnestus tal tagasi pöörduda ja ülikool lõpetada.

1908. a. alates tegeles Lebedev küllastumata süsivesinike, eriti isobutüleeni polümeeriseerumise uurimisega, mille kallal ta töötas kuni oma surmani.

1913. a. alates töötas ta keemiaprofessorina Peterburi kõrgemates õppeasutustes.

Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni said täiel määral avalduda Lebedevi suured organisatoorsed ja teaduslikud võimed. 1925. a. organiseeris ta Leningradis nafta uurimise spetsiaalse laboratooriumi.

1932. a. valiti Lebedev NSV Liidu Teaduste Akadeemia tegevliikmeks. Tööde eest kunstliku kautšuki valmistamise alal autasustati Lebedevi Lenini ordeniga.

1934. aastal suri Lebedev oma loovate jõudude täies õitsengus. Tema nimi jääb igaveseks püsima maailma ja vene keemia ajalukku.

Professor B. V. Bõzov.

Boriss Vassiljevitsš Bõzov õppis Peterburi Ülikoolis ja lõpetas viimase 1903. aastal. Alates 1918. aastast töötas B. V. Bõzov Leningradi Polütehnilise Instituudi professorina. Hiljem töötas prof. Bõzov Pedagoogilises ja Keemilise Tehnoloogia Instituudis. Prof. Bõzov oli tol ajal suurimaks eriteadlaseks kautšuki ja kummi alal. Tema osavõtul ja juhendamisel teostati laiahaardelisi ja süstemaatilisi uurimusi kummitööstuse valdkonnas. Ta oli pioneeriks sünteetilise kautšuki tootmisel naftast.



B. V. Bõzov (1880—1934).

Prof. Bõzovi sulest on ilmunud silmapaistvad kirjutised kautšuki vulkaniseerimise teoria alalt. Ta avastas aktiivsed katalüsaatorid küllastumata süsivesinike polümeriseerimiseks.

Prof. Bõzov võttis aktiivselt osa Teadusliku Füüsikalise-Keemilise Ühingu tööst.

Kordamisküsimusi.

1. Milline on kautšuki rahvamajanduslik tähtsus?
2. Mida kujutab endast looduslik kautšuk ja kuidas teda toodetakse?
3. Millised on kautšuki omadused?
4. Kuidas saadakse kummit? Milline on kummi koostis ja omadused?
5. Milline süsivesinik kuulub naturaalse kautšuki koostisse? Milline on selle süsivesiniku ehitus?
6. Kujutage skemaatilisel struktuurvalemite abil isopreeni polümerisatsiooni kautšukiks.
7. Milliseid sünteetilise kautšuki meetodeid tunnete?

V peatükk.

NAFTA.

§ 1. Nafta leidumine looduses.

Nafta on looduses väga levinud, teda leidub peaaegu maakera kõikides osades. Suurimad nafta leiukohad asuvad Nõukogude Liidus, Ameerika Ühendriikides, Pensilvaanias, Iraanis, Indoneesias, Rumeenias jm. Nõukogude Liidu tähtsamad naftarajoonid on: Apšeroni poolsaar (Bakuu lähedal), Groznõi linna ümbrus, Musta mere piirkond (Maikop), Sahhalini saar, Kaspia mere põhjarannik, Kesk-Aasia leiukohad (Usbeki ja Turkmeeni liiduvabariik), Uhta, nn. «Teine Bakuu» (Volga ja Uraali vahel) jm.

Geoloogilise luurega tehti juba 1937. aastal kindlaks, et Nõukogude Liit on naftavarude poolest maailmas esikohal.

Kordamisküsimusi.

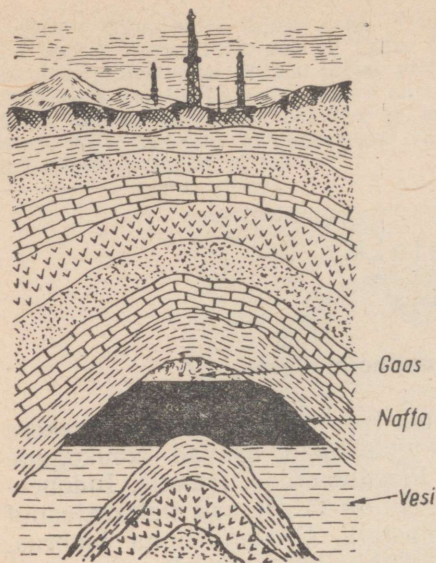
1. Näidake kaardil lähtsamad nafta leiukohtade rajoonid NSV Liidus.
2. Kui suured on Nõukogude Liidu naftavarud?

§ 2. Nafta tootmine.

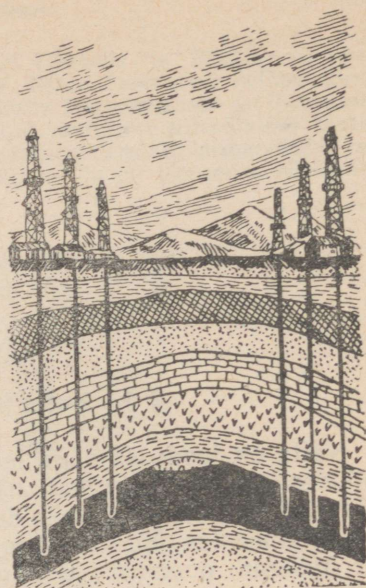
Nafta paikneb maakoos mitmesugustel sügavustel, kus nafta on läbi immutatud urbsed kivimid (liivakivi, lubjakivi). Nafta koguneb sellistesse maakoore kurdudesse, kust ta ei saa laiali valguda. Tavaliselt on sellised nafta kogunemispaidad seal, kus maakoos kihtide kumerused moodustavad kuplikesi. Naftat sisaldavate kihtide all ja peal asuvad harilikult tihedad savikihid, mis ei lase naftat ja gaase läbi tungida.

Naftas on tavaliselt lahustunud madalamad gaasilised süsi- vesinikud (metaan, etaan jt.) ja vesi. Vastavalt erikaalule koguneb naftat sisaldavas kihis allapoole vesi, selle peal on nafta ja viimase kohal asuvad gaasilised komponendid.

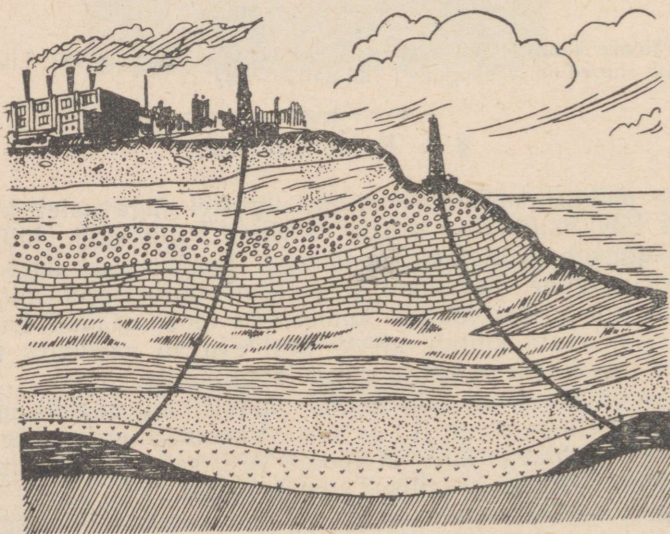
Naftat toodetakse juba ammu. Algul kogusid inimesed vaid seda naftat, mis oli loomulikul teel tunginud maapinna lohku- desse ja pragudesse. Hiljem hakati rajama kaevusid, mis



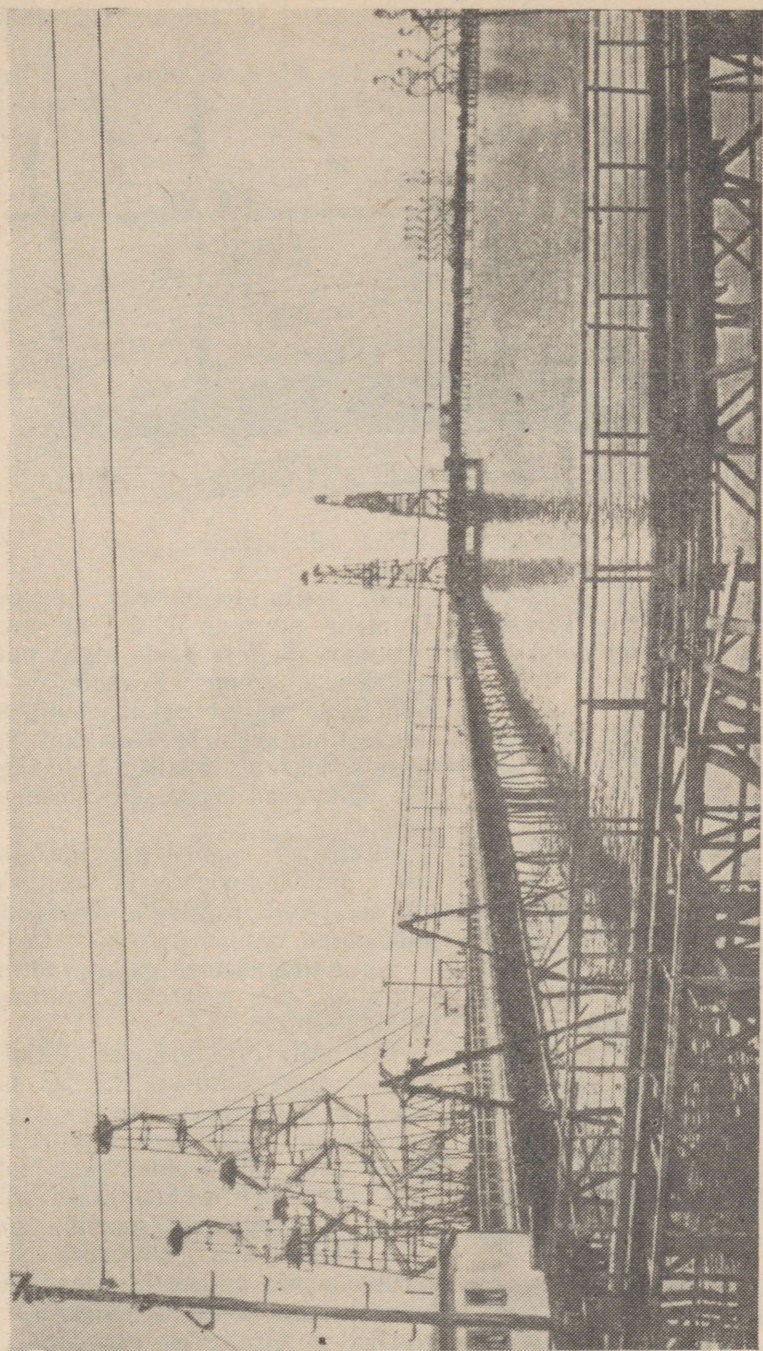
Joonis 27. Nafta leiukoha geoloogiline läbilõige.



Joonis 28. Naftapuuraugude paiknemine.

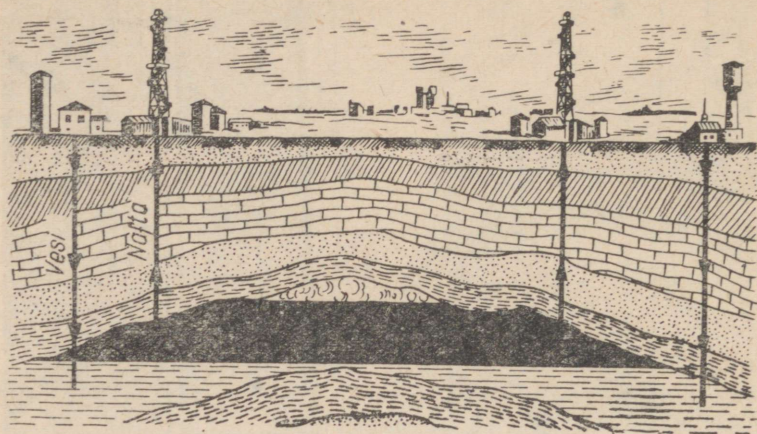


Joonis 29. Kõverdatud puuraugud.



Joonis 30. Kaldast eemal asuvad nafta puurfordid.

ulatusid kuni naftalademeteni. See viis oli aga raske ja ka ohtlik, kuna sageli juhtusid plahvatused ja tulekahjud, millega kaasnesid inimohvrid.



Joonis 31. Vesi tekitab naftakihis rõhu.

XIX sajandi keskpaiku hakati nafta tootmiseks kasutama nafta puuraukude rajamist. Esimene puurauk tehti 1848. aastal F. A. Semjonovi poolt Bakuu rajoonis. Sellest peale algas puurimistehnika areng. Käesoleval ajal

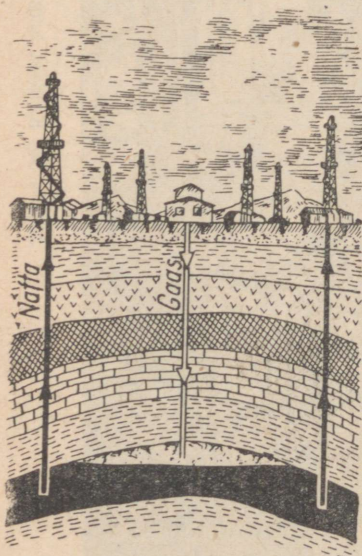
toodetakse naftat sel meetodil isegi suurtest sügavustest. Harilikult rajatakse selleks vertikaalsed puuraukud, mis paiknevad üksteisele võrdlemisi lähedal.

Mõnikord asuvad aga naftalademed linnade, hoonete ja merepõhja all, sel juhul rajatakse kõverdatud puuraukud.

Kui naftalademed paiknevad mere põhja all, siis rajatakse puuraukud kaldast eemale.

Kui nafta on maakoore kihtide ja gaaside tugeva surve all, siis paiskub ta iseenesest tugeva joana maapinnale. Kui aga nafta rõhu all ei asu, siis pumbatakse naftakihti vett ja sel teel tekitatakse rõhk.

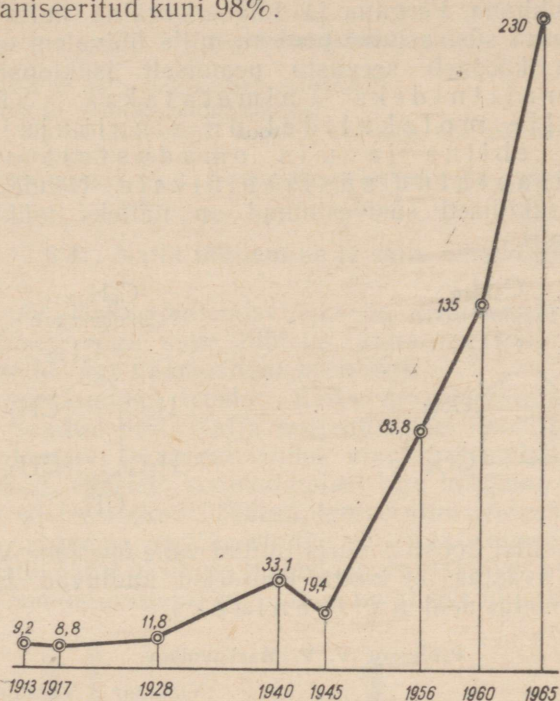
Kui naftakihis on gaaside surve liiga väike, siis juhitakse sinna suruõhku või gaase, suurendatakse nii viisi rõhku ja nafta paiskub maapinnale.



Joonis 32. Nafta tungimine maapinnale gaaside või suruõhu kasutamise tõttu.

Nõukogude Liidu rahvamajanduse võimas kasv tingis ka naftatootmise kasvu.

Tsaristlikul Venemaal saadi mehhaniseeritud tootmisviisil ainult 5,9% kogu toodetud naftast, NSV Liidus on naftatootmine aga mehhaniseeritud kuni 98%.



Joonis 33. Naftatoodangu kasv Nõukogude Liidus (milj. tonnides).

Nõukogude võimu päevil kasvas naftatootmine grandioosselt. Naftatoodangu poolest on Nõukogude Liit teisel kohal maailmas ja esimesel kohal Euroopas.

Kordamisküsimusi.

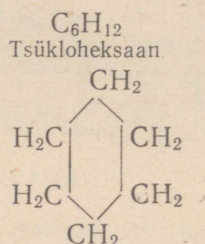
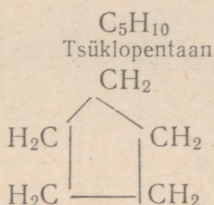
1. Jutustage nafta paiknemisest maakoores.
2. Kuidas toodetakse naftat?
3. Millistel juhtudel kasutatakse kõverdatud puurauke?
4. Milliste jõudude tõttu paiskub nafta puuraukudest joana?
5. Mispärast mõnikord puuraukudest nafta iseenesest välja ei voola?
6. Mida kasutatakse sel juhul nafta kättesaamiseks?
6. Millised on naftatootmise edusammud Nõukogude Liidus?

§ 3. Nafta omadused ja koostis.

Nafta on viskoosne õlikas vedelik. Tal on iseloomulik ning ebameeldiv lõhn. Naftal on helekollane kuni punakaspruun värvus. Mõningad naftaliigid on koguni musta värvusega.

Nafta on harilikult veest kergem vedelik, ta erikaal kõigub 0,7 kuni 0,95 g/cm³. Üksikuil juhtudel leidub naftat erikaaluga 1,0 g/cm³ ja isegi raskemat.

Keemiliselt koostiselt on nafta mitmesuguste süsivesinike segu. Groznõi, Suruhhana, Fergana ja Lääne-Ukraina nafta on väga rikas küllastatud süsivesinike poolest, mille üldvalem on C_nH_{2n+2}. Bakuu nafta koosneb seevastu peamiselt tsükloparafiinidest. Tsükloparafiinideks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulidel on ringikujuline ehk tsükliline ehitus ja mis omadustelt on lähedased küllastatud süsivesinikele. Nende üldvalem on C_nH_{2n}. Tsüklilised süsivesinikud on näiteks tsüklopentaan, tsükloheksaan jt.



Nafta keemilist koostist uuris tuntud vene õpetlane V. V. Markovnikov. Ta avastas, et nafta koosseisu kuuluvad tsükloparafiinid ning nimetas neid nafteenideks.

Professor V. V. Markovnikov.



V. V. Markovnikov (1839—1904).

Vladimir Vassiljevitš Markovnikov on A. M. Butlerovi välja-paistev õpilane.

Markovnikov sündis Nižni-Novgorodi (nüüd Gorki) lähedal asuvas Tšernoretsi külas. Peale keskkooli lõpetamist 1856. aastal astus ta Kaasani Ülikooli õigusteaduskonda. Samal ajal käis ta Butlerovi orgaanilise keemia loengutel ja töötas viimase juhatusel laboratooriumis. Peale ülikooli lõpetamist jäi ta tööle laborandina Butlerovi keemialaboratooriumisse.

1862. aastal hakkas ta ülikoolis pidama loenguid anorgaanilises ja analüütilises keemias.

1865. aastal kaitses keemiamaistri väitekirja ning neli aastat hiljem, 1869. aastal doktori väitekirja teoreetilise keemia alal. Samal aastal valiti ta keemia-professoriks. Alates 1873. aastast kuni surmani töötas ta Moskva ülikooli professorina. Markovnikov

arendas hiilgavalt edasi Butlerovi teooriat orgaaniliste ainete ehitusest. Ta avastas keemiliste reaktsioonide kulgemise mitmed seaduspärasused, nn. Markovnikovi reeglid.

Markovnikov töötas edukalt nafta keemilise koostise uurimisel. Ta oli huvitatud naftatööstuse arendamisest Venemaal.

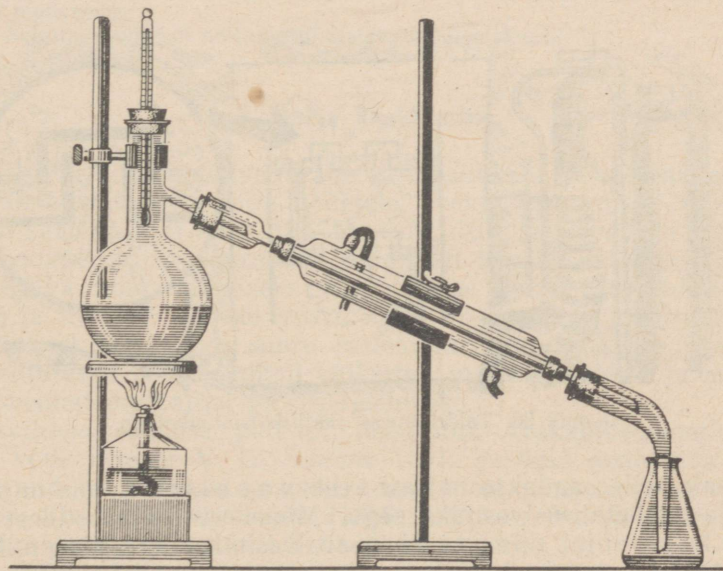
Kordamisküsimusi.

1. Millised on nafta füüsikalised omadused?
2. Milline on nafta keemiline koostis?
3. Kas võib nafta keemilist koostist avaldada ühe molekulaarse valemiga? Andke motiveeritud vastus.
4. Millised on prof. V. V. Markovnikovi teened nafta uurimise alal?

§ 4. Nafta töötlemine ja selle omadused.

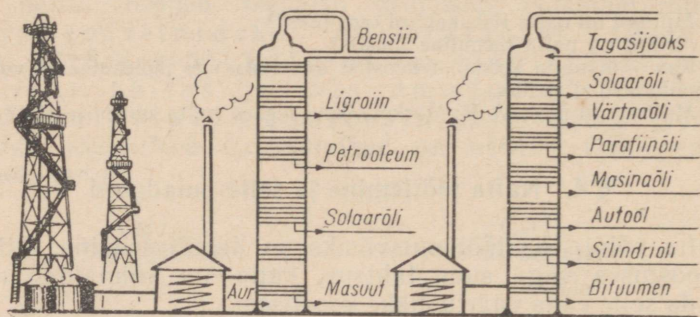
Nafta põhiliseks töötlemisviisiks on destilleerimine, millel on naftatööstuses väga suur tähtsus, kuna see võimaldab naftast eraldada selle väga väärtuslikke koostisosi.

Laboratooriumides teostub nafta destilleerimine joonisel 34 kujutatud seadise abil. Nafta soojendamisel destilleeruvad algul, s. t. madalamatel temperatuuridel madala keemistemperatuuriga süsivesinikud, edasisel soojendamisel aga kõrgema keemistemperatuuriga süsivesinikud. Teatud temperatuurivahemikega teostatud nafta järguline destilleerimine ehk fraktsioneerimine võimaldab määrata nafta üksikute fraktsioonide sisaldust võetud proovis. Nafta iseloomustamiseks kogutakse tavaliselt ühte kogujasse kõik



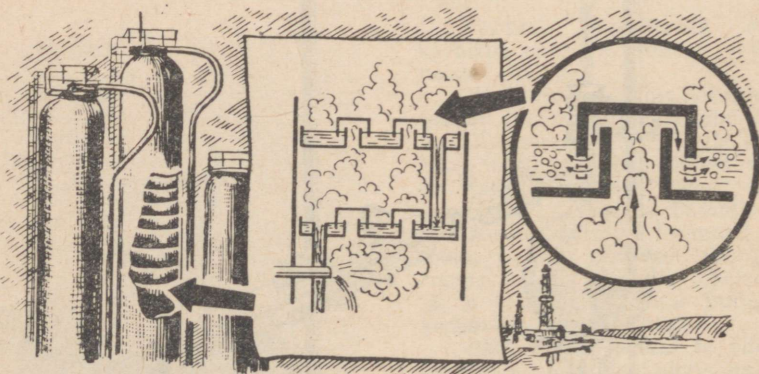
Joonis 34. Seadis nafta fraktsioneerimiseks.

süivesinikud, mis keevad temperatuurini kuni 150° , ja teise, mis keevad $150-300^{\circ}$ piires. Esimene fraktsioon sisaldab süivesinikke C_5H_{12} kuni C_9H_{20} ja tema üldnimeks on bensiin. Teise fraktsiooni üldnimeks on petrooleum. Sageli fraktsioneeritakse esimest ja teist fraktsiooni veel allosadeks (joon. 35).



Joonis 35. Pidevalt töötava nafta lahutamisseadme skeem.

Naftajääki pärast bensiini ja petrooleumi üledestilleerimist nimetatakse masuudiks. Masuudi destilleerimisel vähendatud rõhu all saadakse määrdeõlid, näiteks värtnaöli, masinaöli, silindriöli jt. Jääki pärast määrdeõlide eraldamist masuudist nimetatakse gudrooniks ja sellest valmistatakse kunstlikku asfalti.



Joonis 36. Taldrikutega rektifikatsioonikolonn.

Peale selle saadakse naftast veel vaseliini, mis on vedelate ja tahkete süivesinike segu. Mõnedest naftasortidest saadakse ka parafiini, mis on tahkete süivesinike segu, ning mitmeid teisi aineid.

Kaasajal kasutatakse tööstuses nafta destilleerimiseks pidevalt

töötavaid seadmeid. Seadme juurde kuulub kaks toruahju, mille-des toimub nafta eelsoojendamine. Nafta lahutamise üksikuteks komponentideks toimub rektifikatsioonikolonnis.

Toruahjus nafta soojendatakse 300—325° C. Selle temperatuuri juures enamik nafta koosseisu kuuluvatest ainetest aurustub. Nafta aurud koos mitteamurustunud osaga juhitakse ahjust rektifi-katsioonikolonni. Rektifikatsioonikolonni on varustatud riilulitega. Riilulitel on avased torukestega, viimased on omakorda varustatud kuplikestega. Niisuguseid riuleid nimetatakse taldri-kuteks.

Nafta aurud juhitakse kolonni, kus nad tõusevad ülespoole läbi taldrikutes olevate avade. Seejuures aurud pidevalt jahtuvad ning olenevalt keemistemperatuurist osaliselt kondenseeruvad taldrikutel.

Taldrikutel olev kondensaat voolab torude kaudu järgmisele taldrikule. Teatud taldrikutelt võetakse produktsiooni (vt. joo-nis 35). Lenduvamate süsivesinike aurustumise soodustamiseks juhitakse rektifikatsioonikolonni ülekuumendatud auru.

Kolonni alumisse ossa koguneb masuut, mis läheb edasisele töötlemisele. Temast eraldatakse mitmesuguseid õlisid jm. aineid.

Kordamisküsimusi.

1. Mispärast pole naftal konstantset keemistemperatuuri?
2. Millised on need tähtsamad produktid, mis saadakse naftast destil-leerimisel?
3. Kas võib lugeda bensiini, petrooleumi ja masuudi keemiliseks ühendeiks? Vastust motiveerige.
4. Selgitage lühidalt nafta destillatsiooniseadme skeemi.

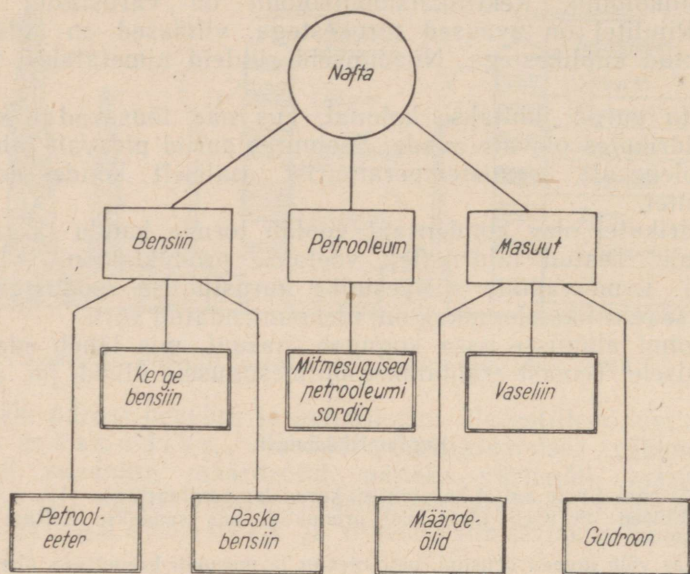
§ 5. Nafta krakkimine.

Naftas leidub suhteliselt vähe süsivesinikke, mis keemitempe-ratuurilt vastaksid bensiini nõuetele. Fraktsioneerimisel õnnestub naftast saada ainult kuni 20% bensiini. Autotranspordi ja lennun-duse hoogne areng suurendas tunduvalt bensiini vajadust. Ben-siini hulga suurendamiseks töödeldakse nafta mitmeid frakt-sioone ja masuuti erilisel viisil, mida nimetatakse krakkimiseks. Krakkimisel lagunevad suure molekulkaaluga ja kõrge keemis-temperatuuriga süsivesinikud väiksema molekulkaaluga ja mada-lama keemistemperatuuriga süsivesinikeks.

Maaailmas esimese patendi täiustatud krakkimismenetlusele võttis vene insener V. G. Šuhhov 1891. a., kuid enne teda olid katsetanud petrooleumi saamist krakkimisel juba vene insenerid Ragozin (1879) ja Aleksejev (1885). 1913. a. hakati Ameerikas nafta krakkimisel kasutama Šuhhovi avastust.

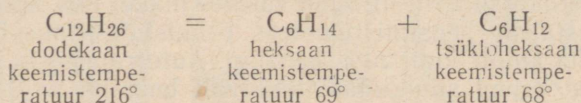
Krakkimisel kuumutatakse naftat või selle esialgsel fraktsio-neerimisel järelejäanud masuuti tugevasti (kuni 600°-ni) ilma

õhu juurdepääsuta, mõnikord ka katalüsaatorite juuresolekul. Neis tingimustes katkevad süsivesinike molekulide pikad ahelad ja tekivad väiksema süsiniku aatomite arvuga molekulid. Krakkimise tulemusena saadakse palju madalama keemistemperatuuriga süsivesinike segu.



Joonis 37. Nafta fraktsioneerimise saadused.

Näiteks võib süsivesinik dodekaan ($C_{12}H_{26}$) laguneda heksaaniks (C_6H_{14}) ja tsükloheksaaniks (C_6H_{12}):



Krakkimise kasutuselevõtmisega tõusis bensiini üldine saagis naftast kuni 80%.

Kordamisküsimusi.

1. Mida mõistetakse nafta krakkimise all? Milline on selle tähtsus?
2. Kirjutage süsivesinike $C_{16}H_{34}$ ja $C_{18}H_{38}$ krakkimisreaktsioonide võrrandid.
3. Kes töötas esimesena välja nafta krakkimise menetluse?

§ 6. Sünteetiline vedelkütus.

Seoses nafta piiratud varudega kerkis teadlaste ette kunstliku vedelkütuse saamise probleem (joon. 38).

Tänapäeval on see probleem lahendatud. Vedelkütust saab sünteesida järgmiste menetluste abil:

1) tolmpreen kivisööepulber segatakse raudkatalüsaatoriga ja mineraalõliga pastaks. Saadud pasta hüdrogeniseeritakse autoklaavis vesinikuga temperatuuril 500°C ja rõhul 200 kuni 700 at. Sel menetlusel saadakse kahest tonnist kivisööst enam kui üks tonn bensiini;

2) kivisööst ja veest valmistatakse esmalt vesigaas, s. t. H_2 ja CO segu. Vesinikuga rikastatud vesigaasi juhtimisel kõrgemal temperatuuril, kuid tavalisel rõhul üle katalüsaatori saadakse küllastatud süsivesinike segu;

3) põlevkivi (samuti ka pruunsöe) utmisel saadud gaas ja tõrv sisaldavad toorbensiini. Utmiseks nimetatakse tahke kütuse kuumutamist temperatuuril 500 kuni 1000°C ilma õhu juurdepääsuta. Utmisgaasist eraldatakse bensiin, samuti saadakse bensiini, kütte- ja määrdeõlisid tõrva destilleerimisel.

Sõjajärgse viisaastaku jooksul sai kivisöe ümbertöötamine vedelkütuseks laialdase arengu. Ehitati uusi söe hüdrogeniseerimise ja bensiini sünteesimise vabrikuid.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse sünteetilist vedelkütust?
2. Missugune tähtsus on sünteetisel vedelkütusel rahvamajanduses?

§ 7. Tähtsamad naftasaadused ja nende kasutamine.

Nafta on üheks tähtsamaks loodusvaraks. Naftat ja naftasaadusi kasutatakse toorainena keemiatööstuses.

Nafta baasil toodetakse mitmeid väga tähtsaid ühendeid:

1) Bensiin on sisepõlemismootori parim kütus. Bensiini kasutatakse ka lahustina (näiteks kummitööstuses).

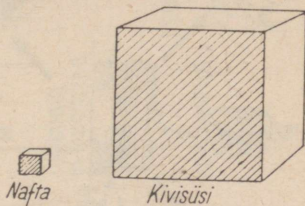
2) Petrooleum on kasutusel traktorimootorite kütteainena ja petrooleumilampides valgustuseks.

3) Solaarõlid leiavad kasutamist diiselmootori kütusena.

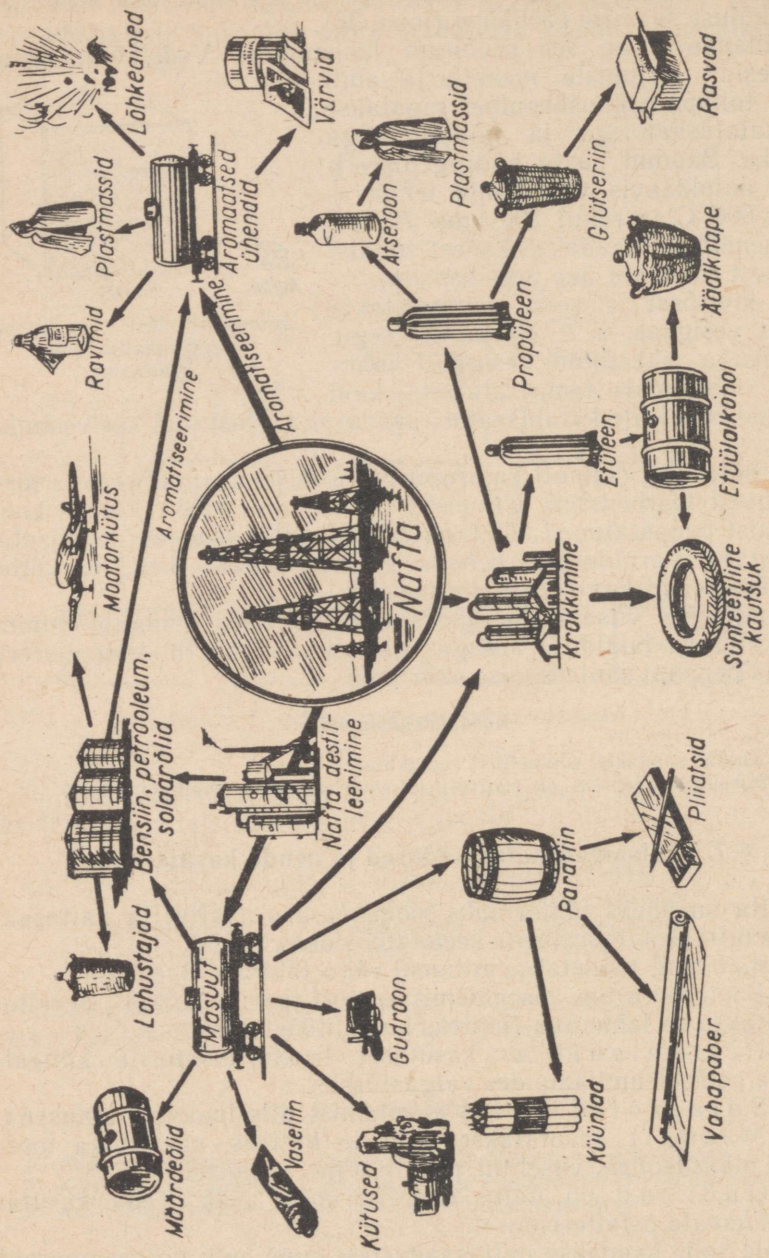
4) Masuuti kasutatakse vedurite kütteks, samuti ka toorainena määrdeõlide, vaseliini, parafiini jm. saamisel.

5) Gudroon on nafta destilleerimise jääk. Teda kasutatakse tänavate asfalteerimisel.

Peale selle saadakse naftasaadustest suur hulk mitmesuguseid väärtuslikke aineid, nagu nähtub järgmisest skeemist.



Joonis 38. Nafta ja kivisöe varud maailmas diagrammina.



Joonis 29. Nafta töötlemise tähtsamad saadused.

Kordamisküsimusi.

1. Mispärast on nafta tähtsaks tooraineks keemiatööstuses?
 2. Nimetage, millised on tähtsamad naftaproduktid ja kus neid kasutatakse.
 3. D. I. Mendelejev võitles nafta kasutamise vastu kütusena. Ta ütles: «Kütta võib ka assignaatidega (paberrahadega).» Põhjendage Mendelejevi seisukohta.
-

VI peatükk.

AROMAATSED SÜSIVESINIKUD.

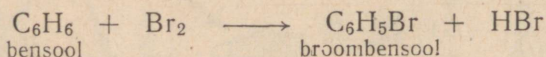
Aromaatsed ühendid on oma nimetuse saanud omapärase lõhna ehk aroomi järgi. Nimetus «aromaatsed ühendid» pärineb varasemast ajast, siia hulka loeti niisuguseid ühendeid, mida saadi looduslikest lõhnavatest ainetest. Hiljem selgitati, et aromaatsed ühendid meenutavad oma struktuurilt tsükloparafiine, s. t. nende molekulis süsiniku aatomid on omavahel seotud ja moodustavad suletud ahela.

Lihtsaimaks aromaatsete ühendite esindajaks on tsükliline süsivesinik — bensool. Praegusel ajal ühtib aromaatsed ühendi mõiste bensoolirea ühendi mõistega. Paljud bensoolirea ühendid ei oma aga aromaatsed lõhna.

§ 1. Bensool ja tema omadused.

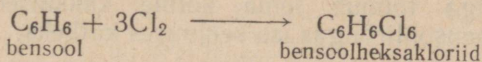
Bensool (C_6H_6) on iseloomuliku lõhnaga, värvusetu vedelik, mis keeb temperatuuril 80° ja mille erikaal on 0,878. Ta ei lahustu vees, süttib kergesti ja põleb valgustava, kuid tahmava leegiga. Jahutamisel hangub bensool temperatuuril $5,5^\circ$ kristalliliseks massiks.

Bensooli valemist C_6H_6 nähtub, et ta on küllastumata süsivesinik, sest kuue süsiniku aatomiga küllastatud süsivesiniku molekulile vastab valem C_6H_{14} . Bensool on väga püsiv ja oksüdeerumisele vastupidav ühend. Nendes omadustes erineb bensool järsult küllastumata süsivesinikest. Teiselt poolt reageerib bensool kergesti klooriga või broomiga katalüsaatori juuresolekul, kusjuures toimub asendusreaktsioon, mitte aga liitumisreaktsioon:



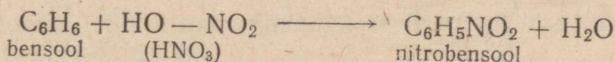
Kuid ebaõige oleks toodud reaktsiooni põhjal arvata, et keemiliste omaduste poolest sarnaneb bensool küllastatud süsivesinikega. Sest teatud tingimustes võib bensool avaldada ka küllastumata ühendi omadusi ja astuda liitumisreaktsiooni. Näiteks kui kloori-

aure juhtida keevasse bensooli päikesevalguse käes, siis liitub bensooliga kuus kloori aatomit. Kuus, mitte aga kaheksa, nagu oleks võinud valemi C_6H_{14} põhjal oodata. Liitumisreaktsiooni võrrand:



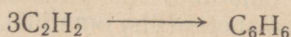
Seega mõnede omaduste poolest sarnaneb bensool küllastatud süsivesinikega ja samuti ka küllastumata süsivesinikega, kuid erineb mõnedes omadustes nii ühtedest kui ka teistest.

Kontsentreeritud lämmastikhappe toimel bensoolisse kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva aine juuresolekul asendub üks või mitu bensooli vesiniku aatomit rühmaga NO_2 , mida nimetatakse nitrorühmaks, ja reaktsiooni ennast nitreerimiseks:



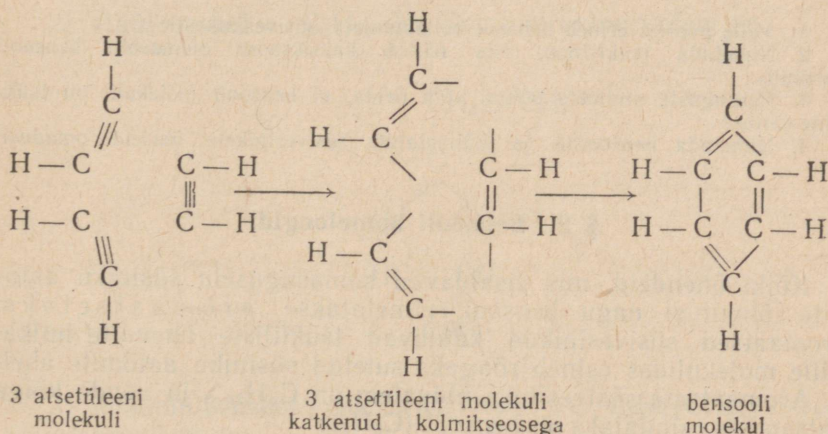
Nitreerumine on bensooli iseloomulikke reaktsioone.

Bensooli struktuurvalemi tuletamise aluseks on bensooli sünteesi reaktsioon. Bensooli on kunstlikult võimalik saada atsetüleenist. Atsetüleeni juhtimisel üle soojendatud aktiveeritud söe ühineb kolm atsetüleeni molekuli üksteisega üheks bensooli molekuliks:



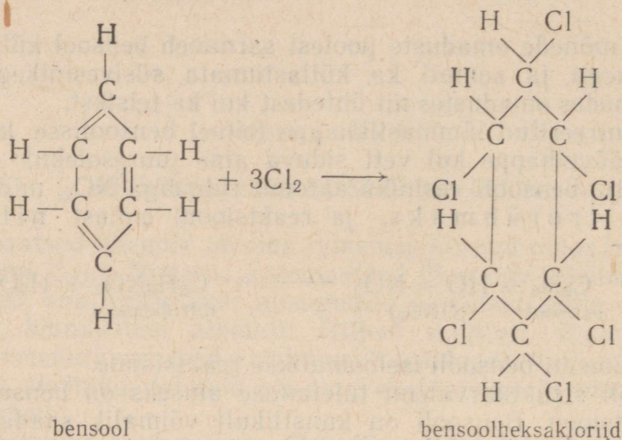
Selle bensooli saamisviisi leiutajaks oli akadeemik Zelinski.

Atsetüleeni muutumist bensooliks võib kujutada järgmiselt: atsetüleeni molekulis katkeb üks süsiniku aatomite vahelisest kolmest seosest, seetõttu tekib igal molekulil kaks vaba seost, mille tulemusena kõik kolm molekuli ühinevad üksteisega üheks bensooli molekuliks:



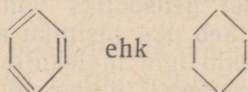
Selline struktuurvalem omistatakse benseenile.

Toodud struktuurvalem võimaldab kergesti seletada, mispärast benseeni molekul liitub ainult kuue kloori aatomiga. Kloori liitumine benseeniga toimub tema kolme kaksikseose katkemise arvel, ilma et benseenirõngas ise seejuures katkeks:



Et benseen kaksikseostele vaatamata ei avalda paljusid küllastumata süsivesinike omadusi, siis omistatakse benseeni kuueliikmelisele rõngale erilisi spetsiifilisi omadusi.

Lihtsustamise mõttes kujutatakse benseeni molekuli leppeliselt kuusnurgana, näitamata süsiniku ja vesiniku aatomeid:



Kordamisküsimusi.

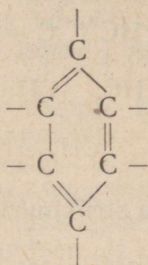
1. Mille poolest erineb benseen küllastumata süsivesinikest?
2. Nimetada reaktsioon, mis näitab kaksikseose olemasolu benseeni molekulis.
3. Missuguste andmete põhjal võib öelda, et benseeni molekulil on tsükliiline ehitus?
4. Nimetada benseenile ja küllastatud süsivesinikele ühiseid omadusi.

§ 2. Benseeni homologid.

Kõiki ühendeid, mis sisaldavad samasuguseid süsiniku aatomite rühmitusi nagu benseen, nimetatakse aromaatsseteks. Aromaatsed süsivesinikud kuuluvad tsükliiliste ühendite hulka, mille molekulides esineb rõngaks suletud süsiniku aatomite ahel.

Aromaatsete süsivesinike üldvalem on C_nH_{2n-6} ja nende kõige lihtsamaks esindajaks on benseen (C_6H_6).

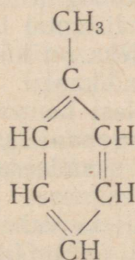
Aromaatsete süsivesinike struktuurseks tunnuseks on kuue, vaheldumisi liht- ja kaksikseosega ühendatud süsiniku aatomist moodustatud rõngas:



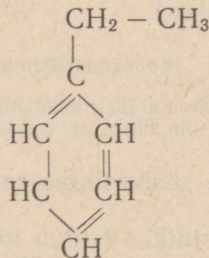
Sellist aatomite rühmitust nimetatakse benseenituumaks ehk benseenirõngaks.

Aromaatsete süsivesinike hulka kuuluvad peale benseeni ka tema homologid, näiteks:

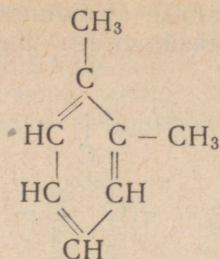
1) metüülbenseen ehk toluol — $C_6H_5CH_3$. Tema struktuurvalem on:



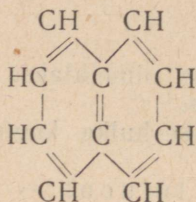
2) etüülbenseen — $C_6H_5C_2H_5$. Tema struktuurvalem on:



3) dimetüülbenseen ehk ksüol — $C_6H_4(CH_3)_2$. Tema struktuurvalem on:



4) naftaliin C_{10}H_8 . Tema struktuurvalem on:



Nimetatud bensooli homologide molekulid koosnevad kõik bensoolirõngast, millega on liitunud lahtine ahel (viimast nimetatakse külghelaks) ja milleks on küllastatud süsivesinik. Toluolis on külghelaks metüülradikaal.

Keemiliste omaduste poolest bensooli homologid sarnanevad bensooliga, astuvad aga kergemini asendusreaktsioonidesse kui liitumisreaktsioonidesse. Ka oksüdeeruvad nad bensoolist kergemini; seejuures oksüdeerub esimeses järjekorras külghel, bensoolituum aga ei muutu. Näiteks valastab toluool ja ksülool kergesti kaaliumpermanganaadi (KMnO_4) lahust, mis on väävelhappega hapustatud.

Aromaatsed süsivesinikud astuvad kergesti asendusreaktsiooni lämmastikhappega (nitreerimine) ja väävelhappega (sulfureerimine). Nendes omadustes erinevad nad nii küllastatud kui ka küllastumata süsivesinikest.

Kordamisküsimusi.

1. Milliseid ühendeid nimetatakse aromaatsseteks süsivesinikeks?
2. Millised on aromaatssete ühendite iseloomulikud omadused?

§ 3. Aromaatsete süsivesinike saamine ja kasutamine.

Aromaatsed süsivesinikke leidub loodusliku päritoluga aines — naftas. Eriti rikas on aromaatssete ühendite poolest Uraali nafta.

Käesoleval ajal on peamiseks aromaatssete ühendite saamise allikaks aga kivisöetõrv. Kivisöetõrv tekib kivisöe utmisel või kuivdestillatsioonil.

Aromaatsed süsivesinikud omavad väga suurt tööstuslikku kui ka rahvamajanduslikku tähtsust. Vaatleme allpool tähtsamaid aromaatsete ühendite esindajaid.

Bensooli kasutatakse lähteainena värvainete ja lõhkeainete valmistamisel. Ta on heaks lahustiks mitmesugustele vaikudele, seepärast kasutatakse teda lakkide valmistamisel. Ta on väga mürgine.

Toluooli tarvitatakse samuti lõhke- ja värvainete valmistamisel ning sünteetilise magusaine — sahhariini tootmisel.

Naftaliin on lähteaineks värvainetele ja plastmassidele. Igapäevases elus kasutatakse teda koide tõrjevahendina.

Aromaatsed ühendid on lähteaineks mitmesugustele ravimpreparaatide (aspiirin, püramidoon jt.), sünteetiliste lõhnaainete, mürkemikaalide, värvainete jm. valmistamisel.

Kordamisküsimusi.

1. Millest toodetakse tööstuslikult aromaatsed ühendeid?
2. Kus ja milleks aromaatsed ühendeid kasutatakse?

§ 4. Mürkemikaalid.

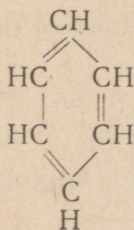
Mürkemikaalid on keemilised ühendid, mida kasutatakse võitluses taimekahjuritega, seega on nad taimekahjurite tõrjevahendid. Neid kasutatakse nii putukate, umbrohu kui ka taimehaiguste puhul. Vastavalt toimele jaotatakse mürkemikaalid mitmesse rühma. Neist tähtsamad:

- 1) insektisiidid ja 2) fungisiidid.

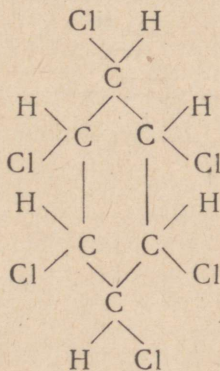
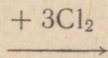
Insektisiidid on kahjulike putukate tõrje- ja hävitamisvahendid.

Fungisiidid on seenhaiguste vastu võitlemise vahendid.

Üheks tähtsamaks mürkemikaaliks on heksaklooraan ehk heksakloortsükloheksaan — $C_6H_6Cl_6$. Heksaklooraani saadakse bensooli kloreerimisel valguse toimele.



bensool



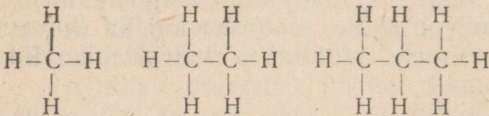
heksaklooraan

Süsivesinikud (C_xH_y)

Lahtise ahelaga süsivesinikud

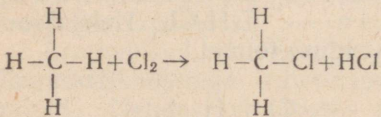
Küllastatud süsivesinikud C_nH_{2n+2}

Metaan, CH_4 Etään, C_2H_6 Propaan, C_3H_8



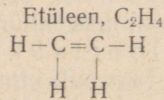
Ei astu liitumisreaktsioonidesse.
Tavalistes tingimustes ei oksüdeeru.

Vesinik on asendatav halogeenidega:

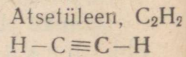


Küllastumata süsivesinikud

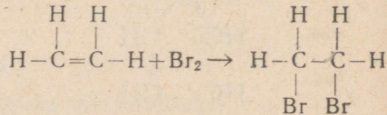
Etüleenirea
süsivesinikud
 C_nH_{2n}



Atsetüleenirea
süsivesinikud
 C_nH_{2n-2}



Astuvad liitumisreaktsioonidesse.

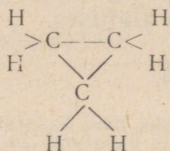


Oksüdeeruvad kergesti.
Polümeriseeruvad.

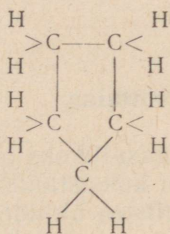
Tsükliilised ehk ringahelaga süsivesinikud

Tsükloparafiinid C_nH_{2n}

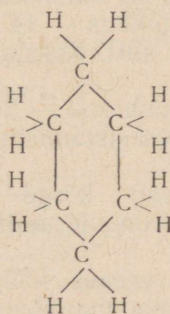
Tsüklopropaan



Tsüklopentaan

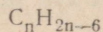


Tsükloheksaan

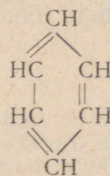


Omadustelt sarnased küllastumata süsivesinikega.

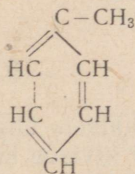
Aromaatsed süsivesinikud



Bensool



Toluool



Nitreeruvad ja sulfureeruvad kergesti.

Heksakloraan on mõjuva toimega kahjulike putukate ja parasitide hävitamisel. Käesoleval ajal kasutatakse laialt mürkkeemikaalina keerukat orgaanilist ühendit — DDT — dusti. Viimases leidub peale mürkkeemikaali veel talki või kaoliini. DDT on lõhnata ja ei ärrita inimese nahka. Preparaat omab toksilist toimet erinevatesse putukaliikidesse, nagu täid, lutikad, kärbsed ja tarakanid.

Kasutamist leiavad järgmised preparaadid:

1) DDT-pulbrid (dust), sisaldusega kuni 10% DDT; kasutatakse tolmutamiseks.

2) DDT-pulbrid (dust), sisaldusega kuni 90% DDT. Sellest valmistatakse veesuspensiooni ja kasutatakse piserdamiseks.

Nimetatud mürkkeemikaalidel on palju hinnatavaid omadusi:

1) kõrge toksilisus (mürgisus) putukate suhtes.

2) toksiliste omaduste pikaajaline säilumine.

3) vastupidavus füüsikalistele mõjutustele (temperatuurile).

4) ei ole mürgised enamikele taimedele, loomadele ja inimesele.

Praegusel ajal toodetakse mitmesuguseid taimekahjurite tõrjevahendeid tööstuslikult väga suures ulatuses.

Kordamisküsimusi.

1. Milline on mürkkeemikaalide tähtsus ja kus neid kasutatakse?
2. Kuidas saadakse heksakloraani ja kus teda kasutatakse?
3. Mida kujutab endast DDT?
4. Millised on mürkkeemikaalide omadused?

§ 5. Koksikeemiline tootmine.

Aromaatsete ühendite peamiseks saamisallikaks on kivisöetõrv, mis tekib kivisöe kuivdestillatsioonil või koksistamisel.

Kivisöe kuivdestillatsioon toimub erilistes ahjudes. Kaasaegne koksiahi, mis on kambrikujuline seade, on valmistatud tulekindlast tellistest (kambri kõrgus — 4 m, pikkus — 14 m ja laius — 0,4 m). Seade mahutab umbes 15 tonni sütt. Koksiahju skeem on toodud joonisel 40.

Kivisüsi viiakse erilisse kinnisesse kambrisse — koksiahju ning kuumutatakse umbes 1000° C piirides. Koksistamisprotsess kestab umbes 14 tundi.

Kivisöe kuivdestillatsioonil (utmisel) kõrge temperatuuri juures kulgevad mitmed keemilised reaktsioonid, mille tulemusena moodustub koks ja toorgaas.

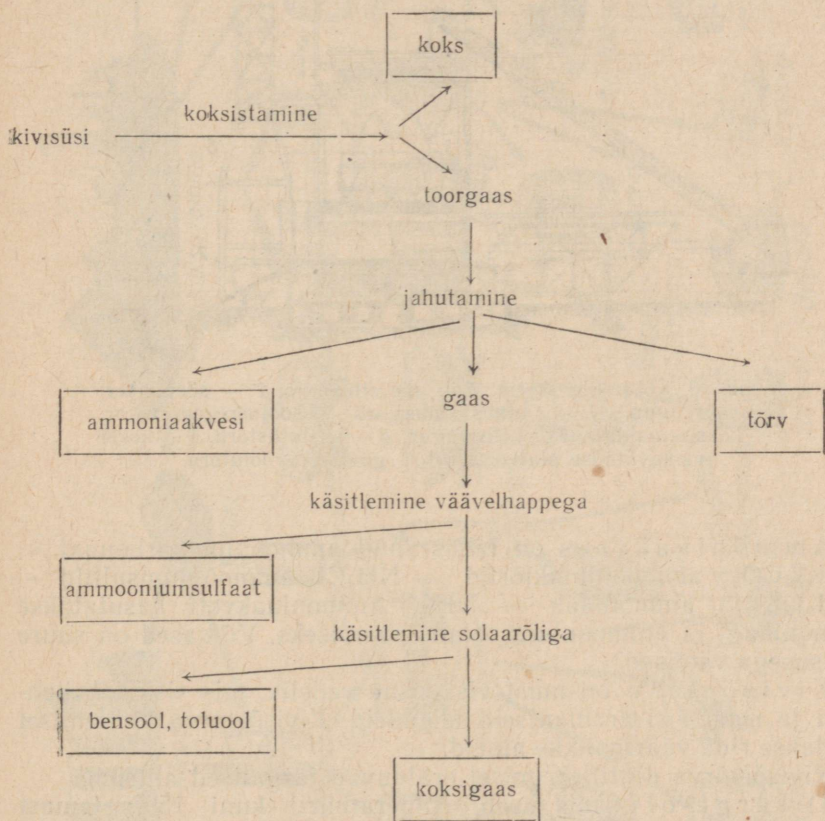
Toorgaasi jahutamisel eraldub tõrv, veeaur kondenseerub ja lahustab toorgaasis olevaid aineid (ammooniumühendeid). Vastuvõtjasse kondenseeruvad ained kihistuvad. Alumise kihi moodustab tõrv, selle peal on aga veekiht. Veekiht sisaldab ammooniumhüdrosüüdi ja ammooniumsooli (ammooniumkarbonaat, ammoo-

niumsulfiid jt.). Kuigi toorgaasist on tõrv ja veeaur eraldatud, sisaldab see gaas veel palju ammoniaaki ja kergesti keevaid aromaatsid ühendeid, peamiselt bensooli.

Ammoniaagi eraldamiseks juhitakse gaas läbi väävelhappe. Ammoniaagi ja väävelhappe vastastikusel reageerimisel moodustub ammoniumsulfaat, mida kasutatakse põlluväetisena.

Aromaatsete ühendite (bensool, toluool jt.) eraldamiseks käsitletakse jahtunud toorgaasi solaarõliga. Viimane lahustab gaasis olevaid aromaatsid ühendeid ja toorgaas puhastub temas leiduvatest lisanditest, niiviisi puhastatud koksigaasi koostist iseloomustab joonis 42. Solaarõli kuumutamisel aromaatsed ühendid eralduvad, saadavat solaarõli kasutatakse aga uuesti koksigaasi puhastamisel.

Koksistamisprotsessi iseloomustab järgmine skeem.

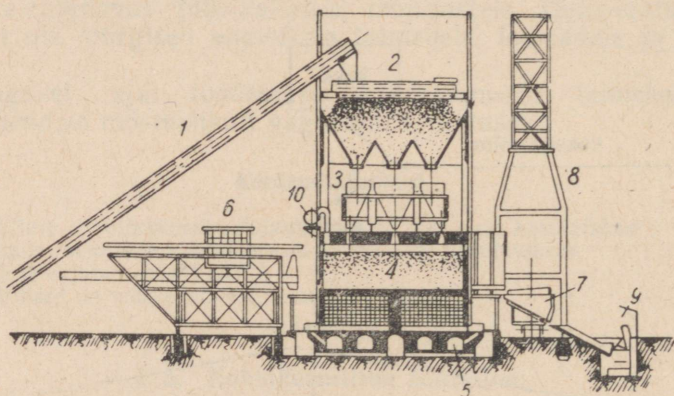


Kivisöe koksistamisel saadakse põhisaadustena: 1) koksigaas, 2) ammoniaakvesi, 3) kivisöetõrv ja 4) koks.

Saadud produktid on rahvamajanduslikult väga suure tähtsusega.

Koksigaas on mitmete gaaside segu. Koksigaas jahutatakse ja puhastatakse temas leiduvatest vedelatest ja tahketest lisanditest. Seejuures saadakse näiteks järgmise koostisega gaas (vt. joonis 42).

Nagu joonisest selgub, kuulub koksigaasi koosseisu palju põlevaid komponente (vesinik, metaan, süsinikmonooksüüd), seepärast kasutatakse teda energeetilise kütusena tööstuses (klaasisulatamisel, martäänahjudes jm.) kui ka majapidamisgaasina. Koksigaasi koosseisu kuuluvat vesinikku võib kasutada ka ammoniaagi sünteesiks.



Joonis 40. Koksihaju skeem. 1 — söe etteandja, 2 — söepunker, 3 — söevagun, 4 — utmiskamber, 5 — soojusregeneraator, 6 — koksieemaldaja, 7 — koksivagun, 8 — kustutustorn, 9 — koksi vastuvõtmise platvorm, 10 — gaasi äravoolutoru.

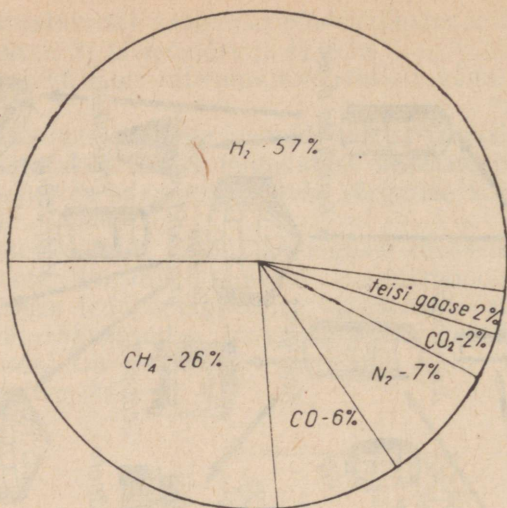
Ammoniaakvees on lahustunud ammooniumkarbonaat — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ammooniumkloriid — NH_4Cl , ammooniumsulfiid — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja ammoniaak — NH_3 . Ammoniaakvett kasutatakse ammoniaagi ja ammooniumsoolade saamiseks. Viimased on suure tähtsusega väetised.

Kivisöetõrv on must viskoosne vedelik, mis sisaldab bensooli ja rida teisi aromaatsaid ühendeid. Kivisöetõrva töötlemisel saadakse rida väärtuslikke aineid.

Kivisöetõrva destilleerimisel eralduvad järgmised ained:

1) kerge-õli, mis keeb temperatuuril kuni 150° ; temast saadakse bensooli (C_6H_6), toluooli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ja ksülooli [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$];

2) kesk- ehk karboolõli, mis keeb $150\text{--}220^\circ$ piires;



Joonis 42. Koksigaasi keskmine koostis.

temast saadakse fenooli (karboolhapet — C_6H_5OH), kresooli ($C_6H_4CH_3OH$) ja naftaliini ($C_{10}H_8$);

3) raske- ehk kreosootõli, mis keeb $230-270^\circ$ piires; teda kasutatakse puidu immutamiseks;

4) antratsseenõli, mis keeb $270-360^\circ$ piires.

Kivisöetõrva destillatsiooni jääk on pigi, mida kasutatakse lakkide valmistamiseks, puidu ja papi immutamiseks jne.

Koks on mustjashall kõva, tihe aine. Põleb peaaegu leegita. Kõrge kütteväärtuse tõttu kasutatakse teda metallide sulatamiseks.

Kordamisküsimusi.

1. Millistel tingimustel toimub kivisöe koksistamine?
2. Missugused on koksistamise põhiproduktid?
3. Mida nimetatakse koksigaasiks, milline on ta koostis ja kus teda kasutatakse?
4. Milline on ammoniaakvee koostis ja kus teda kasutatakse?
5. Mida kujutab endast kivisöetõrv ja millised on temast saadavad tähtsamad produktid?
6. Iseloomustage koksi. Kus teda kasutatakse?

VII peatükk.

PÕLEVKIVI JA TA TÖÖTLEMINE.

§ 1. Põlevkivi.

Eesti NSV tähtsamaks loodusvaraks on põlevkivi. Põlevkivikihid asuvad Kirde-Eestis maapinnale väga lähedal, mistõttu ka esimesed teated neist on väga vanad.

Rahvasuu pajatab, et keegi Järve küla talunik ehitanud endale sauna, kasutades ahju ehitamiseks sama küla paemurrust võetud pruunikat paasi. Sauna kütmisel aga ahjukivid süttisid ning kogu saun põles maha. Räägitakse, et põlevkivi avastatud hoopis karjaste poolt, kes teinud põllult kogutud pruunidest kividest tuleaseme, mis hiljem koos hagudega ära põles. Sellest tulenes nimetus — põlevkivi.

Kohalike elanike tähelepanekud kandusid pikkamööda ka kirjandusse ning möödunud sajandil hakati põlevkivi teaduslikult uurima.

Meie vabariigis leidub põlevkivilademeid Rakverest kuni Narvani. Põlevkivi leidub rikkalikult ka Nõukogude Liidu teistes osades, nagu Leningradi oblastis (Narva jõest ida suunas kuni Volhovini), Volga ja tema harujõgede basseinides, Siberis (Irkutski oblastis ja Krasnojarski kraisis) ja Gruusia NSV-s. Ulatuslikud on põlevkivileiukohad ka meie kodumaa põhjaosas — Komi ANSV-s ja Arhangelski oblastis.

Rajatagustest riikidest omavad põlevkivileiukohti Inglismaa, Prantsusmaa ja Saksamaa. Väärtuslikumaid põlevkivilademeid leidub Hispaanias, Balkani riikides, Itaalias ja Ameerika mandril. Viimasel ajal on avastatud suuri ja rikkaid põlevkivileiukohti Hiina RV-s.

Esimene põlevkivikaevandus tekkis juba Esimese Maaailmasõja päevil praeguse Kohtla-Järve linna alale, kuna põlevkivikihid asusid siin üsna maapinna lähedal, mis võimaldas kaevandada põlevkivi lahtiselt. Esimene kaevandus oligi väike karjäär, kus põlevkivi kaevandati käsitsi ja veeti hobustega raudteejaama.

Eesti kodanlus koos välismaa kapitalistidega organiseeris siin Riigi Põlevkivitööstuse. Põlevkivikaevanduses toimusid kõik tööd, alates põlevkivi lahtimurdmisest kuni selle transpordini, inimjõul: kaevurite poolt põlevkiviga täidetud wagonettidest koos-

nevid rong vedasid hobused. Alles kodanluse võimu lõppaastail hakati suuremaid kaevandusi mehhaniseerima.

Nõukogude võimu ajal on kaevandused täielikult mehhaniseeritud ja elektrifitseeritud. Ohutustehnilised abinõud kindlustavad töötajate tervise kaitse.



Joonis 43. Põlevkivikaevanduses.

Põlevkivi tootmises on Eesti NSV Nõukogude Liidus nii absoluutse toodangu poolest kui ka toodangu hulgalts iga elaniku kohta esikohal.

1957. a. tõusis põlevkivi tootmine Eesti NSV-s 8,3 miljoni tonnini. Niisuguse tootmistaseme puhul võib põlevkivi kaevandada veel ümmarguselt 1000 aastat.

Seitse aastaku jooksul suureneb vabariigi põlevkivitootang 1,8 korda, mistõttu 1965. a. kaevandatakse Eestis ligikaudu 14 tonni põlevkivi ühe elaniku kohta, ümberarvestatult söetoodangule tähendab see, et Eestis hakatakse seitse aastaku lõpul tootma iga elaniku kohta rohkem põlevkivi kui toodetakse sütt Ameerika Ühendriikides.

Eesti põlevkivi kuulub vanimate kütuste valdkonda. Ta on tekkinud üle 400 miljoni aasta tagasi, siis, kui meie praeguse territooriumi kohal laius meri. Põlevkivi tekkimisest võtsid osa nii vees vabalt hõljuvad mikroorganismid kui ka veekegu põhjas elunevad loomad ja taimed. Mere põhja sadestus elusorganismide jääk, mis eelnevalt oli oluliselt lagunenu. Niisugune ladestunud muda, mis oli rikas orgaanilise aine sisaldusest, tihenes ja moodustaski miljonte aastate vältel põlevkivi ladeštuse.

Põlevkivi kasutatakse energetiisteks vajadusteks — soojusenergia ja elektrienergia tootmisel ja majapidamisgaasi, õli jt. keemiatööstuse produktide saamiseks.

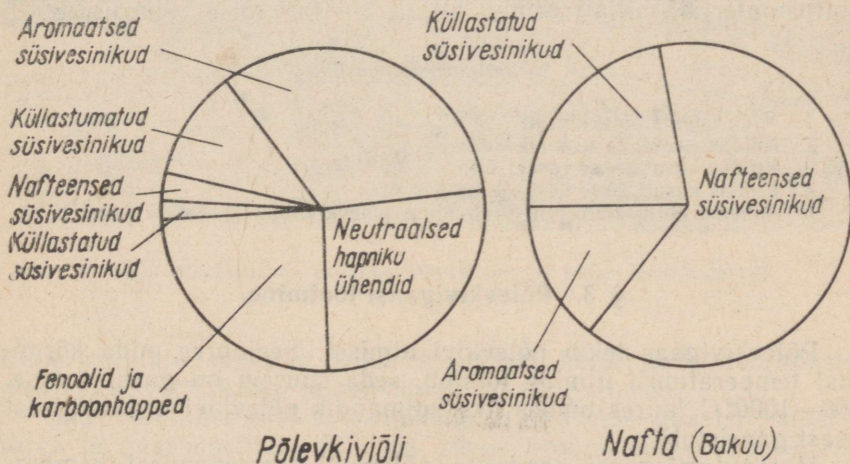
Kordamisküsimusi.

1. Jutustage põlevkivi leiduvusest looduses.
2. Näidake kaardil tähtsamad põlevkivileiukohad.
3. Kuidas tekkiis põlevkivi?
4. Millised on põlevkivitööstuse arenguperspektiivid meie vabariigis?

§ 2. Põlevkivi utmine.

Põlevkiviõli tootmiseks lagundatakse põlevkivi 500° C juures ilma õhu juurdepääsuta, seejuures põlevkivi orgaaniline osa — kerogeen laguneb. Niisugust protsessi nimetatakse utmiseks. Utmisel saadakse põlevkiviõli, -gaas ja -koks. Utmist võib teostada kolmel eri viisil. Ühel juhul juhitakse põlevkivist läbi kuuma gaasi, sellisel töötavad uttegeneraatorid ja tunnelahjud. Teisel juhul kõetakse väljastpoolt suurt metalltrumlit — retorti, milles asub põlevkivi. Viimaseks mooduseks on käesoleval ajal katsetatav meetod — utmine tahke soojuskandjaga, mida käsitleme allpool.

Põlevkivi termilisel töötlemisel saadakse rohkem õli ja gaasi kui ükskõik millise teise tahke kütuse puhul, pealegi sisaldab põlevkiviõli selliseid ühendite rühmi nagu fenoolid ja küllastumata süsivesinikud, milliseid naftas ei leidu. Nimetatud rühmad kujutavad aga endast põhiliselt moodsa keemiatööstuse baasi ja nende saamiseks naftaproduktidest või looduslikust gaasist on vaja viimaseid allutada reale lisaoperatsioonidele, mis tõstavad saaduste omahinda.



Joonis 44. Põlevkiviõli ja nafta keemiline koostis.

Põlevkivi töötlemisel saadakse rida toorõlised, mis erinevad üksteisest erikaalu ja keemispriiride poolest, ning praktikas nimetatakse neid raskeks, keskmiseks ja kergeks õliks.

Raskeõli kasutatakse kütteõlina, samuti toodetakse sellest bituumenit, mida kasutatakse teekatte ja katusepapi valmistamisel.

Kesk- ja kergeõli on tooraineks mootorikütuse — bensiini ja diiselõli saamisel.

Võrreldes naftaga sisaldab põlevkiviõli peaaegu kümme korda rohkem hapnikku. Ligi kolmandik põlevkiviõlist lahustub leelistes, nendeks on fenoolid ja karboonhapped.

Fenoolide sisalduse tõttu võib põlevkiviõli kasutada immutusõlina, immutatud puit säilib rõskes mullas kuni 30 aastat, s. o. 6—7 korda kauem kui immutamata. Fenoolide olemasolu tõttu saab põlevkiviõlist valmistada värnitsa aseainet — kukersooli, samuti ka põlevkivikarbolineumi — viljapuid ja marjapõõsaid taimekahjurite vastu kaitsvat vahendit. Fenoolid on lähteaineks ka plastmasside tootmisel.

Põlevkiviõlide töötlemisel väävelhappega saadakse sünteetilisi pesemisvahendeid, mis oma omadustelt ületavad tavalisi seepe. Sünteetilised pesemisvahendid on kasutatavad ka karedas vees ning isegi merevees pesemiseks.

Põlevkivi utmise jäagiks on põlevkivituhk ja -koks. Tavaline põlevkivituhk on nõrk sideaine, ent sellest valmistatakse siiski tsementi — kukermiiti. Kui põlevkivi põletamise temperatuuri tõsta ja lisada veidi lubjakivi, saadakse põlevkivituhast täisväärtuslik portland-tsement.

Põlevkivikoksi põletamisel kuni mineraalosa vedeldumiseni ja saadud massi läbijuhkimisel peentest avadest saadakse peened kiud — šlakkvatt. Šlakkvatt on kerge ja hästi soojapidav ehitusmaterjal, mille tootmist hiljuti alustati meie vabariigis.

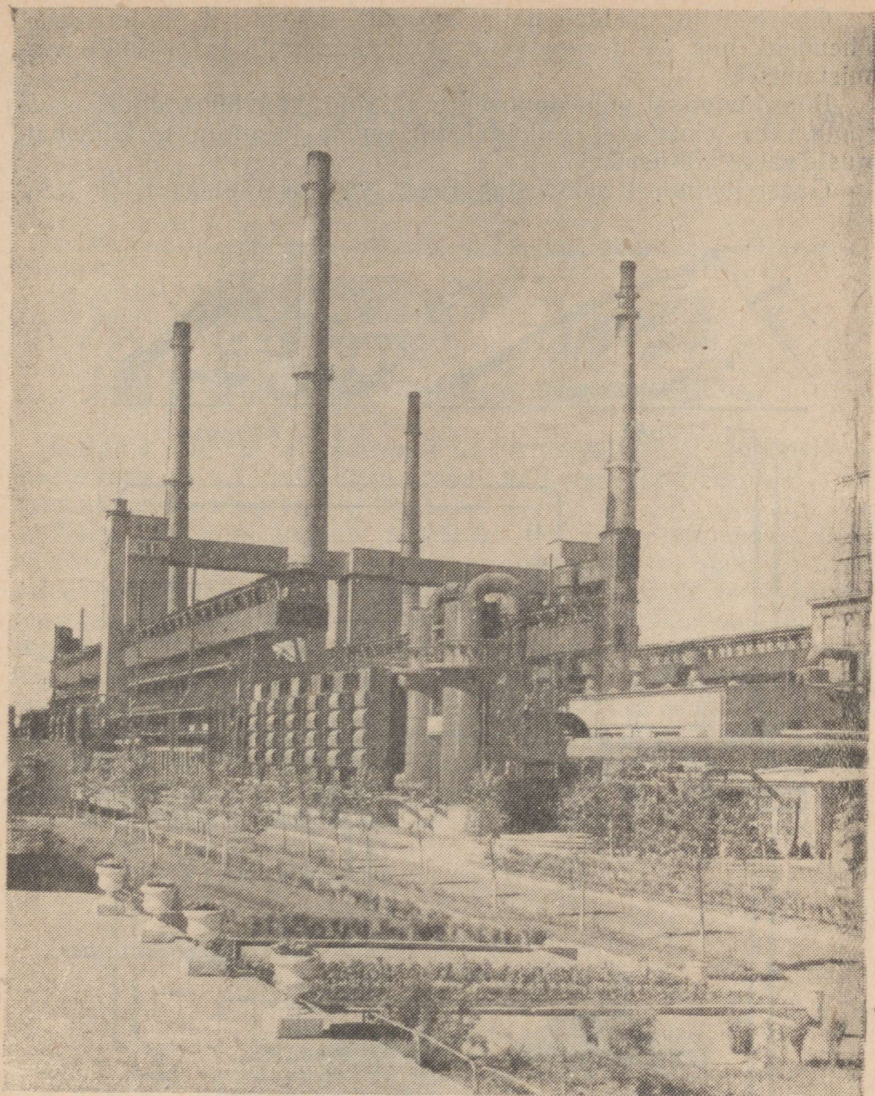
Kordamisküsimusi.

1. Mida mõista põlevkivi utmise all?
2. Kuidas kasutada utmisjääke?
3. Kuidas kasutatakse rasket õli?
4. Kuidas kasutatakse kesk- ja kerge õli?
5. Miliseid ehitusmaterjale saab toota põlevkivituha ja -koksi baasil?

§ 3. Põlevkivigaasi tootmine.

Põlevkivigaas tekib põlevkivi utmisel. Seejuures mida kõrgemal temperatuuril utmine toimub, seda suurem on gaasi saagis. 800—1000° C juures umbes üks kolmandik põlevkivi orgaanilisest osast gaasistub.

Majapidamisgaasi saadakse põlevkivi lagundamisel kamberrahjudes. Niiviisi saadud gaasis leidub aga kahjulikke lisandeid.



Joonis 45. Maailma esimene põlevkivigaasi tehas Kohtla-Järvel.

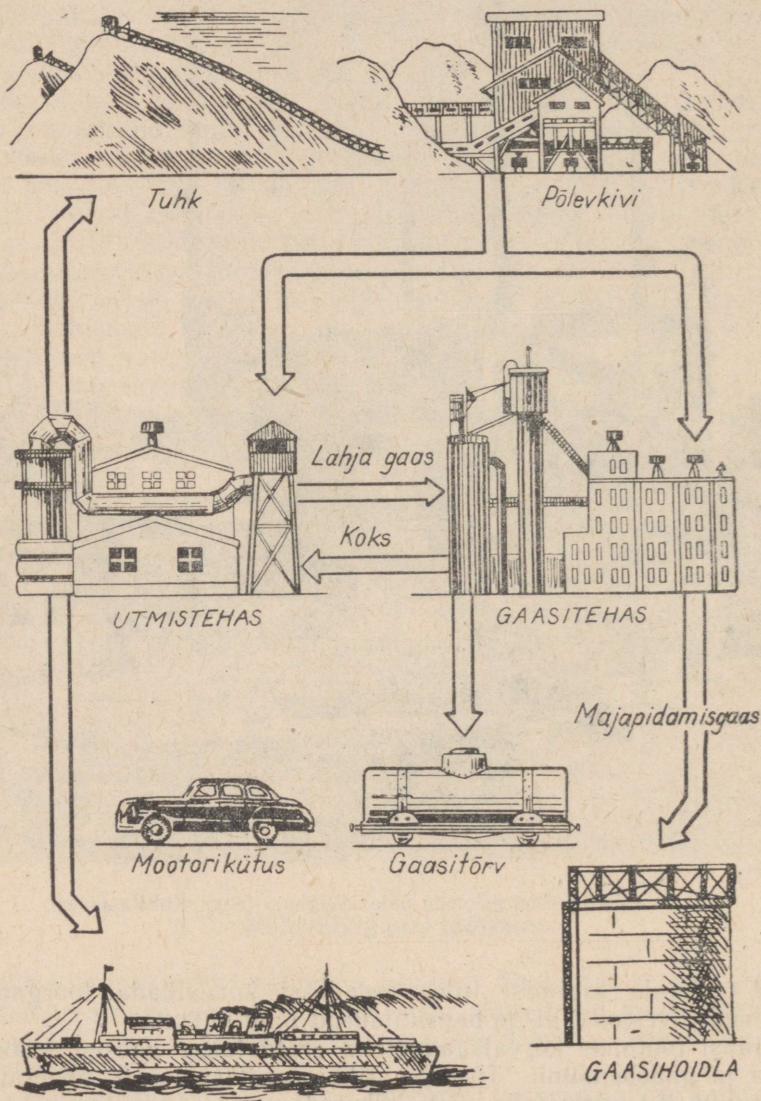
Enne tarbijale saatmist tuleb seepärast kõrvaldada toorgaasis olev väävelvesinik, õli- ja bensiiniaurud ning niiskus.

Gaasi tootmise kõrvalsaadustena eraldatakse gaasist väävlit, tõrva ja gaasbensiini. Tõrv on rikas aromaatsetest ühenditest (naftaliin jt.) ning teda võib kasutada puidu immutamiseks ja katusetõrva valmistamiseks.

Gaasbensiin sisaldab palju bensooli, toluooli jt. aroomaatseid ühendeid, mis on heaks lähteaineks värvainete ja ravimite valmistamisel.

Põlevkivigaasi puhastamisel eraldatud väävliühenditest saab toota vees lahustuvat kolloidväävlit, mida kasutatakse taimehaiguste vastu võitlemisel.

Gaasi tootmisel moodustab Eesti NSV osatähtsus 1,4% NSV



Joonis 46. Utmistehase-gaasitehase produktsiooni skeem.

Liidu gaasi üldtoodangust. Kuid arvestatuna iga elaniku kohta on Eesti NSV gaasi tootmises teiste liiduvabariikide hulgas esikohal.

Põlevkivigaasi osas annab Eesti NSV põlevkivitööstus peaaegu 70% selle gaasiliigi toodangust NSV Liidus.

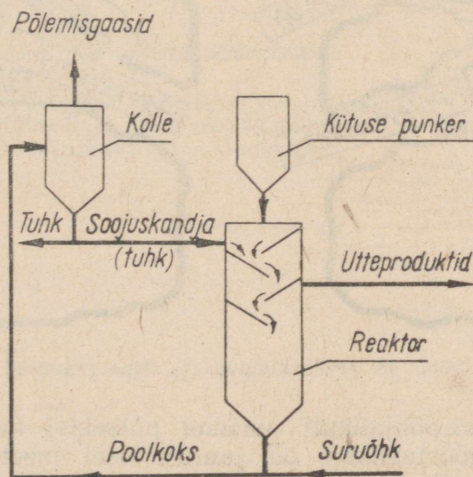
Kordamisküsimusi.

1. Millised lisandid tuleb põlevkivigaasist kõrvaldada majapidamisgaasi tootmisel?
2. Kuidas kasutatakse kamberahjude tõrva?
3. Kuidas kasutatakse gaasbenssiini?

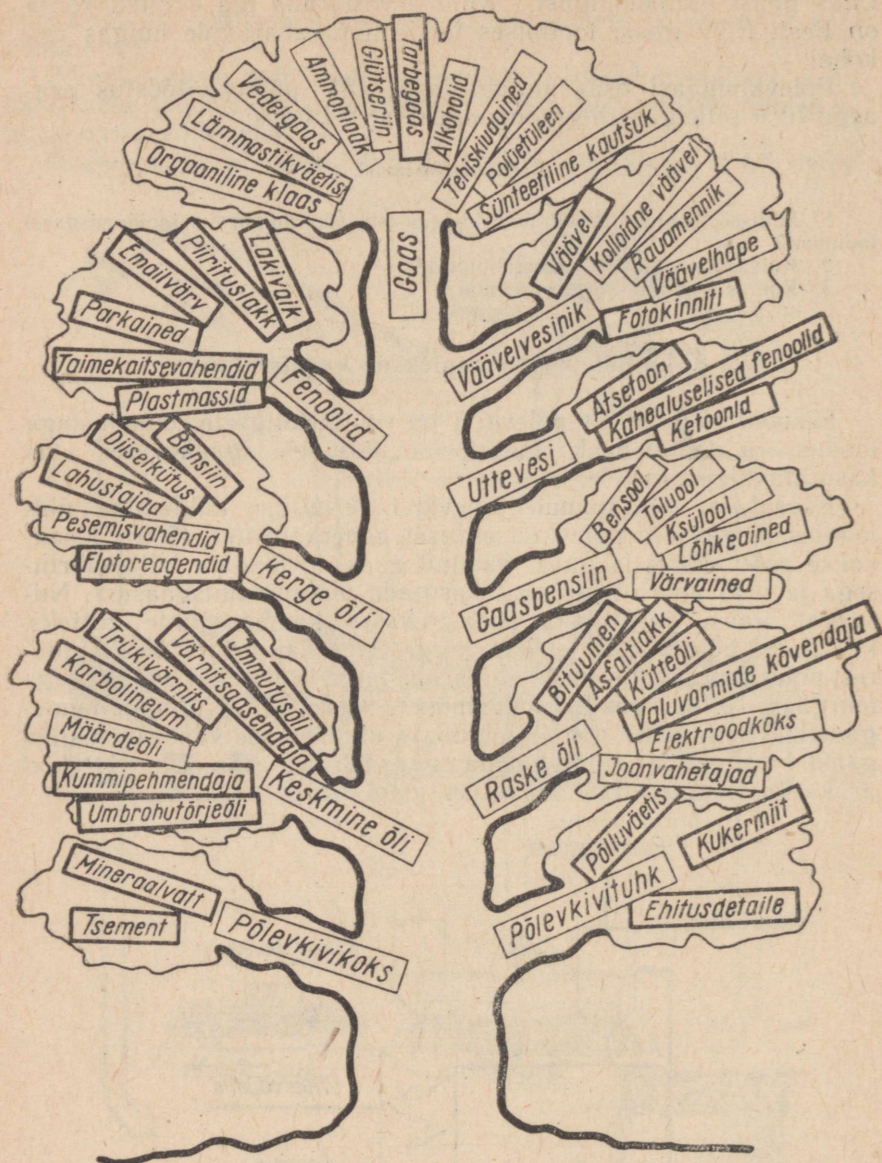
§ 4. Põlevkivi kompleksne kasutamine.

Eespool nägime, et põlevkivi on mitmekülgsete omadustega loodusvara, ta on heaks tooraineks paljudele igapäevases elus kasutatavatele ainetele.

Käesoleval ajal toimub põlevkivi termiline töötlemine üldjoontes järgmiselt: põlevkivi utmisel generaatorites (500°C) saadakse põlevkiviõli ja gaas. Saadud gaas on madala kütteväärtusega ja teda pole otstarbekas kasutada majapidamisgaasina. Nii-sugust gaasi kasutatakse gaasitehases kamberahjude kütteks, kus gaasi põletamisel tekkiva kõrge temperatuuri (1000°C) juures põlevkivi laguneb, seejuures saadakse suure kütteväärtusega toorgaas, mida peale puhastamist kasutatakse majapidamisgaasina. Selle näite põhjal selgub, et utmistehase väheväärtusliku gaasi kasutamine küttegaasina gaasitehases muudab põlevkivi ärakasutamise terviklikumaks (vt. joonis 46).



Joonis 47. Tahke soojuskandjaga põlevkivi termilise töötlemise skeem.



Joonis 48. «Põlevkivipuu» ja tema saadused.

Teadlased on põhjalikult uurinud põlevkivi kasutamisevõimalusi ning pooltööstuslikult on juurutamisel meetod — utmine tahke soojuskandjaga, mille alusel saab põlevkivi kasutada täielikult.

Menetlus põlevkivi termiliseks töötlemiseks tahke soojuskandja abil seisab selles, et põlevkivi lagundamiseks vajalik soojus juhitakse reaktorisse töödeldava kütuse kuuma tuha abil.

Protsessi käik on lühidalt järgmine (joonis 47): kuni 800—850° C kuumutatud põlevkivituhka segatakse reaktoris peenpõlevkiviga, mille tulemusel see soojeneb vajaliku temperatuurini. Seejuures tekkivad õliaurud kondenseeritakse ja gaas puhastatakse, oma soojuse ära andnud tuhk ja koksiks muutunud põlevkivi aga juhitakse küttekoldesse, milles koksi orgaaniline osa ära põleb. Koksi põlemisel eralduva soojuse arvel kuumeneb tuhk uuesti nõutava temperatuurini ja suunatakse jällegi reaktorisse, nii et protsess kulgeb katkestamatult.

Sel meetodil saab ära kasutada peenpõlevkivi, mille kasutamine varem oli piiratud, protsess kestab vaid mõni minut praeguse mitme tunni asemel. Saadavas õlis on rohkem fenooli ja aromaatsid süsivesinikke ja põlevkivituhka saab kasutada tsemendi tootmiseks. Utmisgaas aga on heaks lähteaineks sünteetilise ammoniaagi ja küllastumata ühendite saamisel. Sünteetilise ammoniaagi baasil saab toota meie vabariigis lämmastikväetisi, küllastumata ühendite (etüleen, propüleen) alusel aga kelmelisi ja kiudmaterjale (pakkimismaterjalid, galanteriitooted, tehiskiud).

Meie põlevkivibassein oma tagavarade suuruse ja põlevkivi omaduste poolest lubab luua keemia suurtööstust, kusjuures peamiste sihtproduktidena võivad esineda orgaanilise sünteesi produktid, nagu fenoolformaldehüüdvaigud, polüetüleen, polüpropüleen, polüamiid (kaproon) ja vastavad sünteetilised kiud, samuti sünteetilised pesemisvahendid, lämmastikväetised ja rida teisi keemiatööstuse saadusi.

Põlevkivist toodetavaid aineid iseloomustab nn. põlevkivipuu (joonis 48).

Kordamisküsimusi.

1. Mida mõista põlevkivi kompleksse kasutamise all?
2. Kuidas toimub utmine tahke soojuskandjaga?
3. Iseloomustada «põlevkivipuu» saadusi.

VIII peatükk.

ALKOHOLID. FENOOLID.

Eelmistes peatükkides me tutvusime niisuguste orgaaniliste ühenditega, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust.

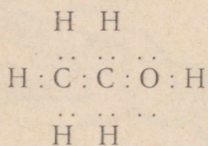
Tuntakse aga ka selliseid orgaanilisi aineid, kus peale süsiniku ja vesiniku on veel hapnik. Niisuguste ühendite hulka kuuluvad alkoholid ja fenoolid.

§ 1. Etüülalkohol.

1. Etüülalkoholi omadused. Etüülalkohol C_2H_5OH ehk viinpiiritus on värvuseta, omapärase lõhnaga vedelik, erikaaluga 0,8. Ta keeb temperatuuril $78,3^\circ C$ ja hangub temperatuuril $-114^\circ C$. Ta seguneb veega igas vahekorras. Puhast etüülalkoholi nimetatakse «rektifikaadiks», ta sisaldab 96% alkoholi ja 4% vett. Etüülalkoholis lahustuvad paljud orgaanilised ained. Katsete abil on kindlaks tehtud etüülalkoholi koostis ja molekuli ehitus.

Molekuli struktuuri võib kujutada järgmiselt:

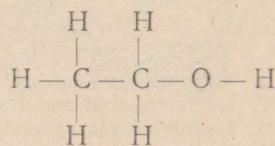
C_2H_5OH
molekulaarne valem



elektronvalem

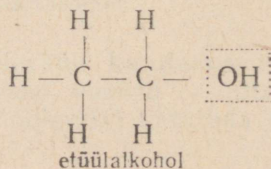
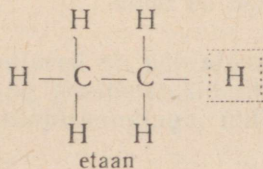
ehk

$CH_3 - CH_2 - OH$
lihtsustatud struktuurvalem



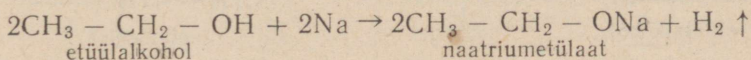
täielik struktuurvalem

Kui kõrvutada etüülalkoholi ja etaani molekulide valemeid, siis võime järeldada, et etüülalkoholi võib vaadelda kui küllastatud süsivesiniku — etaani derivaati, milles üks vesiniku aatom on asendatud hüdroksüülrühmaga — OH. Näiteks:



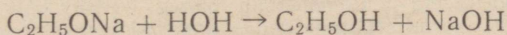
Etüülalkohol on neutraalne aine, ta ei muuda indikaatorite — lakmuse ja fenoolftaleiini värvust.

Etüülalkoholi keemilised omadused sõltuvad temas olevast hüdroksüülrühmast. Näiteks reageerib etüülalkohol metallilise naatriumiga, kusjuures eraldub vesinik ja tekib tahke aine — naatriumetülaat:



Etüülalkoholi molekuli kõikidest vesiniku aatomitest asendub naatriumiga ainult üks, ja nimelt see, mis on seotud hapniku aatomiga hüdroksüülks.

Naatriumetülaat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ on ebapüsiv aine, vee toimel ta laguneb etüülalkoholiks ja leeliseks:

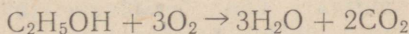


Etüülalkoholi molekulis võib hüdroksüülrühma asendada halogeenvesinikhapete toimel halogeenidega:



Sarnasel viisil võivad reageerida etüülalkoholiga ka teised happed.

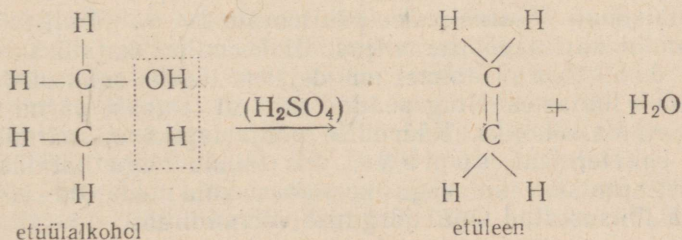
Etüülalkohol on kergesti süttiv aine. Ta põleb nõrga sinaka leegiga süsihappegaasiks ja veeauruks:



Soojendades etüülalkoholi koos kontsentreeritud väävelhappega, toimub alkoholi dehüdratiseerimine, s. t. vee eraldumine.

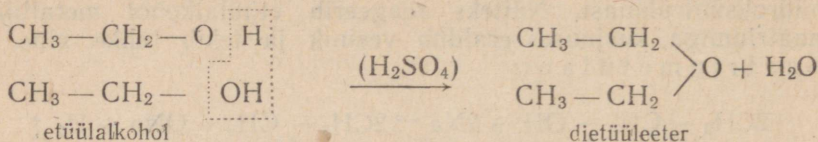
Alkoholi dehüdratsioon võib kulgeda mitmeti olenevalt temperatuurist:

1) igast alkoholi molekulist eraldub üks vee molekul.



Seejuures moodustub küllastumata süsivesinik — etüleen (C_2H_4).

2) Iga kahe molekuli alkoholi kohta moodustub üks molekul vett. Ühest alkoholi molekulist eraldub hüdroksüülrühmitus ja teisest vesinik.



Käesoleval juhtumil dehüdratiseerumise tulemusena saadakse dietüüleeter.

Eetrid on orgaanilised ained, mis koosnevad kahest teineteisega hapniku aatomi kaudu ühendatud süsivesiniku radikaalist.

Dietüüleeter $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt eetriks, on kergesti lenduv, värvusetu ja iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb juba temperatuuril $34,6^\circ$. Eetriaurud segatuna õhuga annavad tugevasti plahvatava segu, mis kergesti süttib isegi sädemest. Seepärast peab eetrit lahtisest leegist alati eemal hoidma.

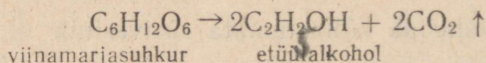
Eeter on tunduvalt mürgisem alkoholist. Eetriaurude sissehingamine tekitab sügavat narkoosi.

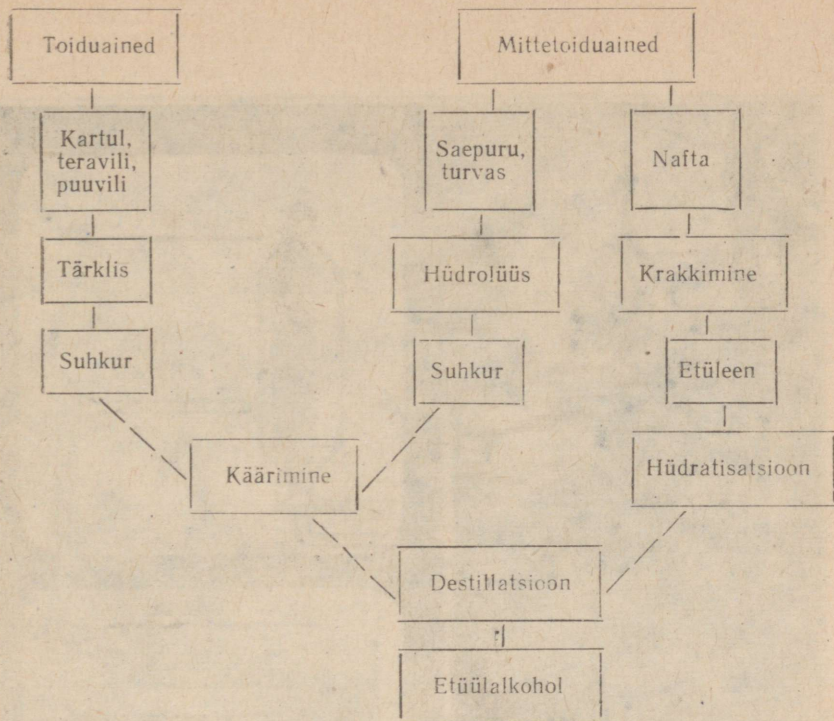
Eeter leiab laialdast kasutamist arstiteaduses uinutina ning külmutina ja laboratoorses praktikas suurepärase lahustina. Eetri kasutamine tööstuses on piiratud tema väga suure tulekardetavuse tõttu.

2. Etüülalkoholi tööstuslik saamine. Juba kauges minevikus leidis inimene katselisel teel, et viinamarja mahlas sisalduvad suhkrained võivad muutuda käärimise tulemusel aineks, mis joobnustab. See aine eraldati puhtal kujul XI sajandil ja nimetati piirituseks (ladinakeelse sõna «spiritus vini» järgi, mis tähendab tõlkes «viina vaim»). Oma lenduvuse ja kerge süttivuse tõttu nimetati teda veel alkoholiks (araabiakeelse sõna järgi, mis tähendab lenduvust üldse).

Tööstuslikus ulatuses toodetakse käesoleval ajal etüülalkoholi väga suurtes kogustes. Etüülalkoholi aastatoodang ulatub miljonitesse tonnidesse. Toorainena kasutatakse kas toiduaineid (teravili, kartul, puuvili, marjad) või siis toiduks mittekasutatavaid aineid (puidujäätmed, nafta jne.). Etüülalkoholi tootmisest annab ülevaate joonis 49.

Etüülalkoholi tööstuslikuks põhitooraineks on tärklistsisalduvad ühendid kartul või teraviljad. Biokeemilise katalüsaatori — ferment *diastasi* toimel muudetakse tärkliis suhkruks. Diastasi leidub linnastes. Ning saadud suhkrul lastakse pärmi toimel käärida etüülalkoholiks. Käärimise põhjustajaks on pärmiseente ensüüm ehk ferment *sümaas*, mis toimib nagu katalüsaator. Käärimise protsess on väga keerukas, kuid teda on võimalik avaldada lihtsustatud kujul järgmise võrrandi abil:





Joonis 49 Etüülalkoholi saamine.

Sellest võrrandist nähtub, et peale etüülalkoholi tekib käärimisel veel süsihappegaas. Viimase eraldumise lakkamine lahusest viitab käärimisprotsessi lõppemisele.

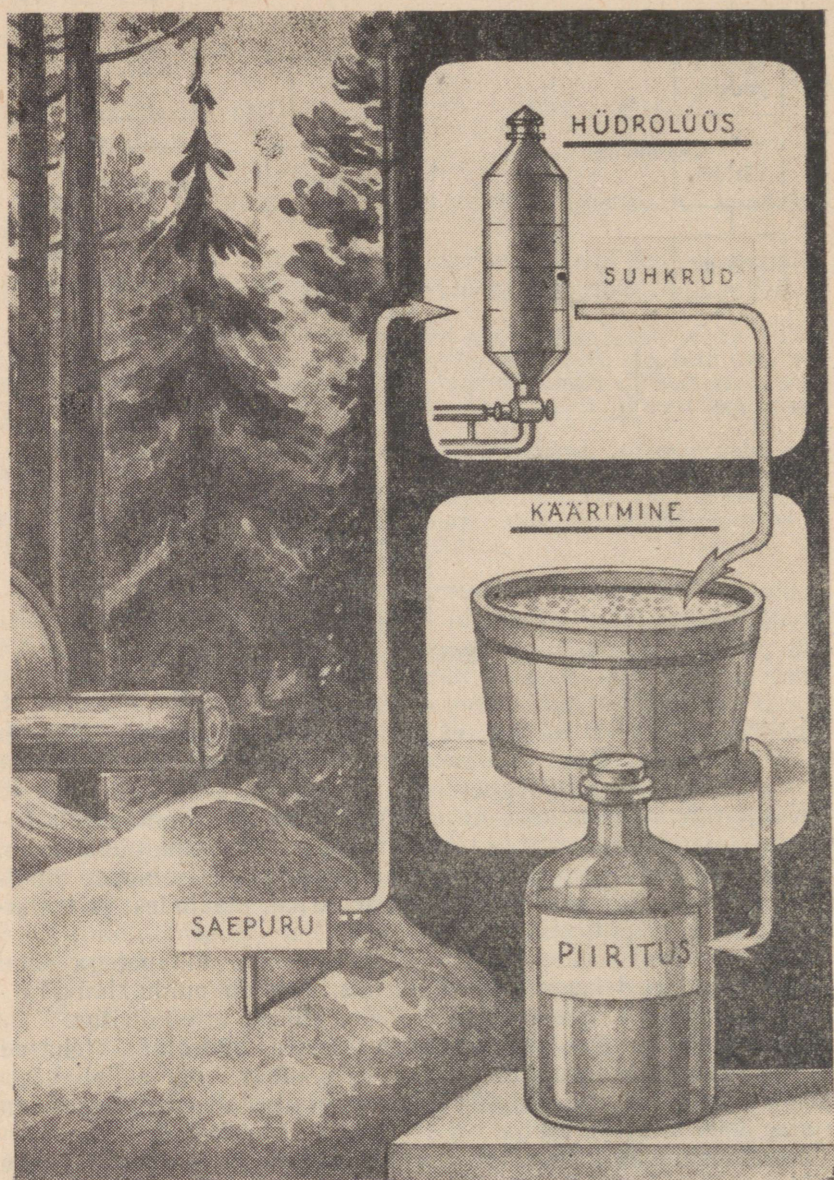
Kuna rahvamajanduses vajati üha enam ja enam etüülalkoholi, tuli asendada kartul ja teraviljad odavama mittetoiduainega. Nüüd saadaksegi enamus tehnilisteks vajadusteks minevat etüülalkoholi puidutöötlemise jääkidest: saepurust, laastudest ja tselluloosi tootmise jääkidest.

Puidutöötlemisjääkide keetmisel koos mineraalhapetega rõhu all muutuvad nad keemiliselt suhkruks. Toimub puidu hüdrofüüs. Suhkru alkohoolisel käärimisel saadakse etüülpiiritus.

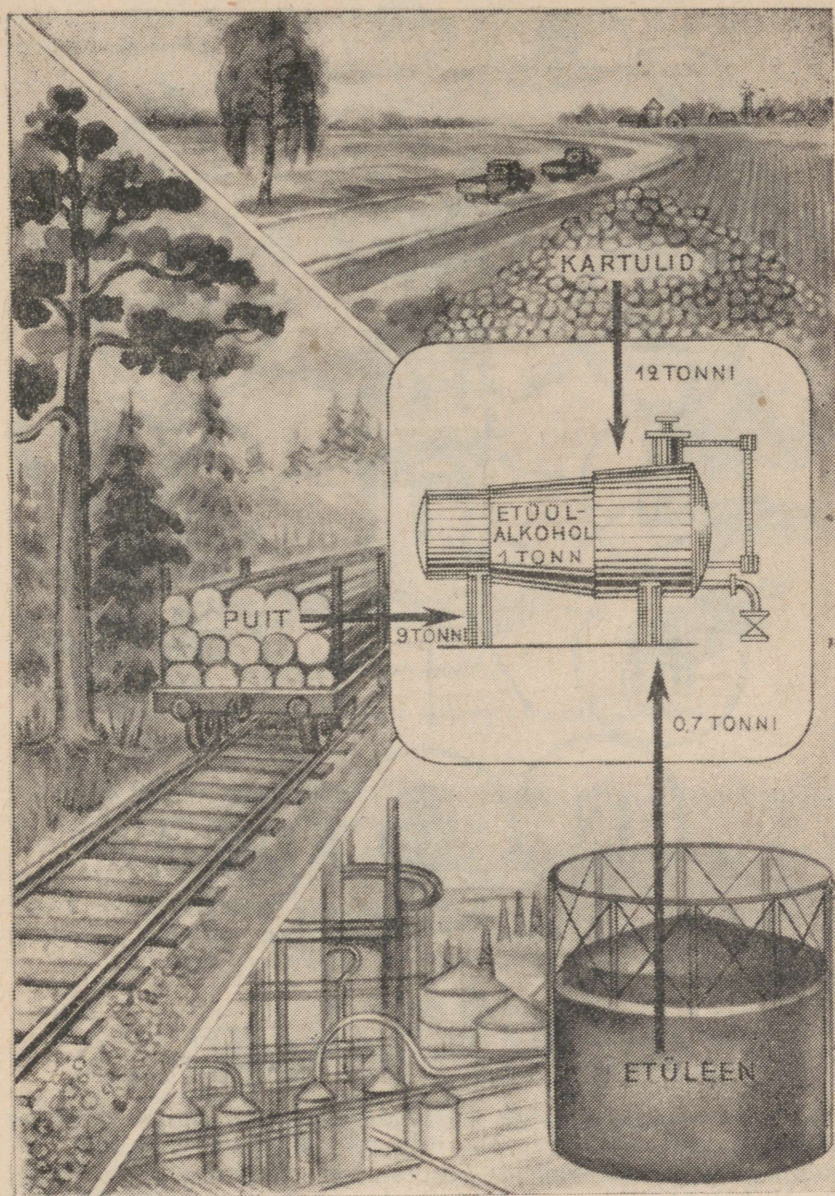
Nõukogude Liidus lasti käiku esimesed hüdrofüüsi tehased 1938. aastal. Rahvamajanduslikust seisukohast oli sellel väga suur tähtsus, sest iga miljoni liitri etüülalkoholi tootmiseks on vajalik 3000 tonni teravilja või 10 000 tonni kartuleid.

Suurtööstuslikult toodetakse etüülalkoholi ka naftast. Nafta krakkgaasides leidub kaalu järgi kuni 20% etüleen (C₂H₄).

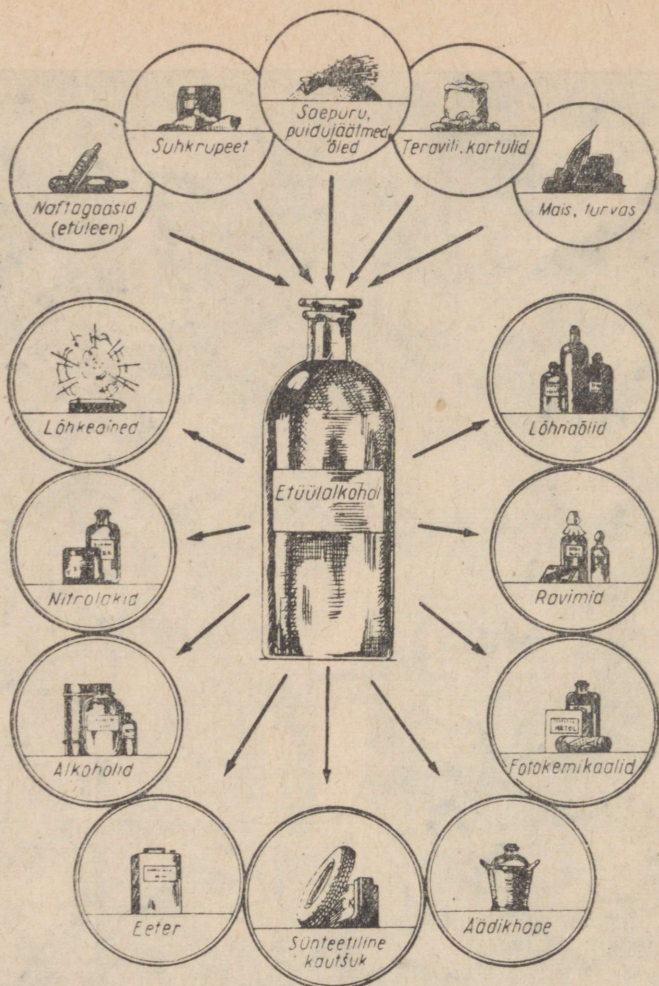
Etüleen hüdratiseerimisel (s. t. veega liitumisel) katalüsaatori juuresolekul kõrge temperatuuri ja rõhu juures saadakse etüülalkohol. Selle reaktsiooni avastas 1873. aastal Butlerov.



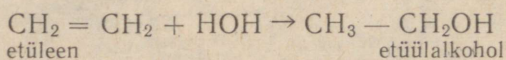
Joonis 50. Alkoholi saamine puidu hüdrolüüsil.



Joonis 51. Kartuli, puidu ja etüleeni kulu 1 tonni etüülalkoholi tootmiseks

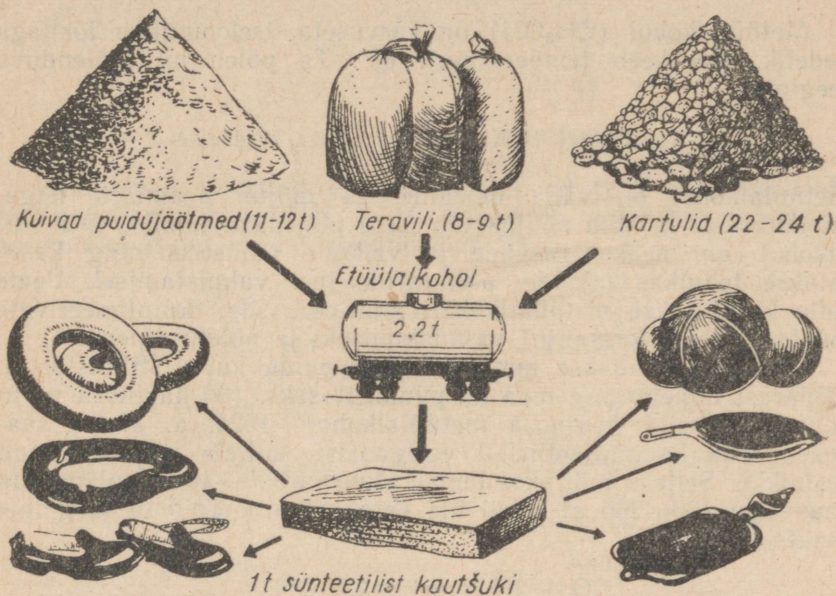


Joonis 52. Etüülalkoholi saamine ja kasutamine.



Lähematel aastatel läheb meie maa tehnilisi vajadusi rahuldav piiritusetööstus täielikult üle mittetoiduaineliste toorainete — puidujääkide ja naftagaaside kasutamisele. See eesmärk püstitati juba NLKP XX kongressi direktiivides, mille kohaselt meie tööstus peab saavutama tehnilisteks eesmärkideks minevate toiduainete asendamise sünteetilise toorainega, et 1961. aastast alates lõpetada toiduainete kulutamine nendeks eesmärkideks.

3. **Etüülalkoholi kasutamine.** Etüülalkohol leiab laialdast kasutamist. Teda tarvitatakse lahustina lakitööstuses ja parfümeeria-tööstuses ning äädikhappe, eetri, jodoformi, mõnede värvainete, suitsuta püssirohu, farmatseutiliste preparaatide ja paljude teiste ainete saamiseks.



Joonis 53. Tooraine kulu 1 tonni kautšuki saamiseks.

Etüülalkoholi kasutatakse NSV Liidus sünteetilise kautšuki saamiseks akadeemik Lebedevi meetodil.

Etüülalkohol kuulub ka alkoholiliste jookide koostisse. Tehniliseks otstarbeks kasutatav denaturaat on tehniline etüülalkohol, millele on lisandatud puhastamata puupiiritust, mürkaineid ja värvaineid, et teda eraldada puhtast viinpiiritusest.

Kordamisküsimusi.

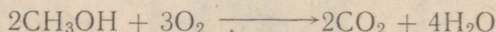
1. Millised on etüülalkoholi füüsikalised omadused?
2. Millised on etüülalkoholi keemilised omadused?
3. Selgitage alkoholi dehüdratsiooni nähet.
4. Millised ained moodustuvad alkoholi dehüdratiseerimisel?
5. Selgitage eetri mõistet.
6. Mitu liitrit vesinikku tekib, kui toimida metallilise naatriumiga 59 g etüülalkoholis?
7. Mitu liitrit õhku kulub 1 mooli etüülalkoholi põlemiseks? Kui palju tekib seejuures süsihappegaasi?
8. Nimetage etüülalkoholi tootmise tööstuslikud toorained.
9. Kuidas saadakse toiduainetest etüülalkoholi?

10. Millised tööstuslikud etüülalkoholi tootmise menetlused on levinumad ja mispärast?

11. Milleks kasutatakse etüülalkoholi?

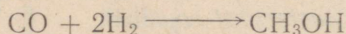
§ 2. Metüülalkohol.

Metüülalkohol (CH_3OH) on värvuseta, iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 65° . Ta põleb mittehələnduva leegiga:



Metüülalkohol on väga mürgine: ta mõjub peamiselt nägemisnärvidele ja võib põhjustada isegi pimedaksjäämist. Metüülalkohol on heaks rasvade ja vaikude lahustiks ning kasutatakse tehnikas lakkide, polituuride jne. valmistamisel. Peale selle kasutatakse metüülalkoholi aniliinvärvide, desinfitseerivate ainete (näiteks formaliin) valmistamiseks ja põletusainena.

Tööstuses saadakse metüülalkoholi puidu kuivdestillatsioonil, seepärast nimetatakse teda ka puupiirituseks. 100 kaaluosa puitu annab umbes 1 kaaluosa metüülalkoholi. 1924. a. alates saadakse teda ka sünteetiliselt vesigaasist, millele on lisandatud vesinikku. Selleks juhitakse temperatuurini $300\text{--}400^\circ$ soojendatud gaasisegu $150\text{--}250$ at rõhul üle katalüsaatori. Toimub järgmine reaktsioon:



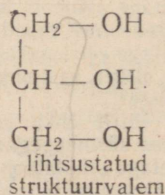
§ 3. Glütseriin.

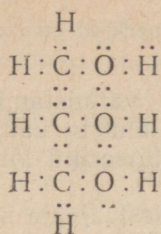
Glütseriin [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] on magusamaiseline, siirupitaoline värvitu vedelik, erikaaluga 1,26. Tema keemistemperatuur on 290° . Glütseriin seguneb veega igas vahekorras ja on väga hügrokoopiline.

Glütseriini molekuli ehitust tõestavad järgmised asjaolud: 1) kolme hüdroksüüli olemasolu glütseriini molekulis kinnitab kolme vesiniku aatomi asendatavus metalliga; 2) et glütseriin lagunemata keeb, siis võib ühe süsiniku aatomi küljes olla ainult üks hüdroksüül. Seega on kolme süsiniku aatomit sisaldaval glütseriini molekulil järgmine struktuurvalem:

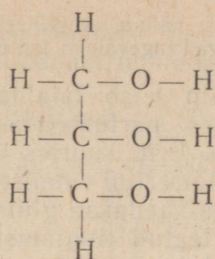
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
molekulaarne valem

ehk



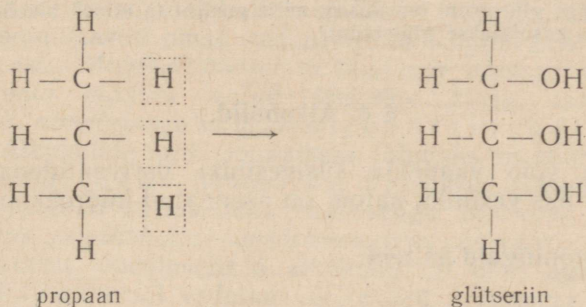


elektronvalem

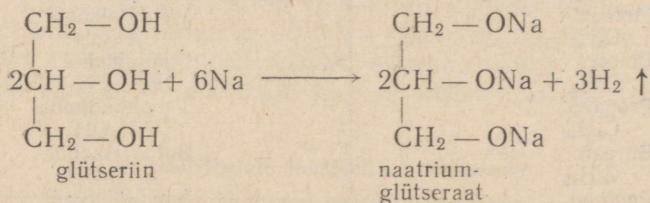


struktuurvalem

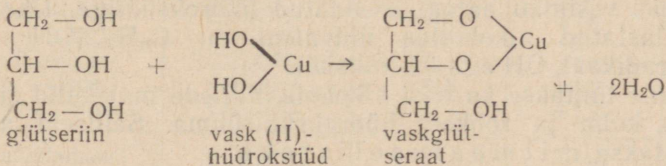
Glütseriini struktuurvalemist selgub, et teda võib vaadelda kui propaani $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ derivaati, mille kolm vesiniku aatomit on asendatud hüdroksüülrühmadega.



Glütseriin, nagu teisedki alkoholid, reageerib leelismetallidega, näiteks metallilise naatriumiga, moodustades glütseraate (mis sarnanevad alkoholaatidega):



Kuid samal ajal võib glütseriini keemilistes omadustes märgata teatud erinevusi võrreldes üheaatomiliste alkoholidega, mis on tingitud suurest arvust hüdroksüülide olemasolust tema molekulis. See iseärasus avaldub vesiniku aatomite suurema liikuvusega hüdroksüülis, mistõttu glütseriin, nagu happedki, reageerib mõnede raskete metallide hüdroksüüdiga.



See reaktsioon näitab, et glütseriini on teatud ulatuses happelised omadused, mis väljenduvad tugevamini kui üheaatomilistel alkoholidel.

Glütseriin leiab laialdast kasutamist värvide valmistamisel, arstiteaduses, parfümeerias, nn. mittekülmuvate lahuste valmistamisel jne. Eriti suurtes kogustes kasutatakse glütseriini lõhkeaine nitroglütseriini valmistamisel.

Tehnikas saadakse glütseriini peamiselt rasvadest. Peale selle tekib teda teatud tingimustel suhkru alkohoolisel käärimisel. Viimastel aastatel saadakse glütseriini ka sünteetiliselt, kasutades lähteainena nafta krakkgaasides leiduvat propüleeni (C_3H_6).

Kordamisküsimusi.

1. Kirjutada glütseriini valem.
2. Nimetage glütseriini omadused, mille poolest ta erineb alkoholist.
3. Milleks kasutatakse glütseriini?

§ 4. Alkoholid.

Alkohole võib vaadelda süsivesinike derivaatidena, millede molekulides üks vesiniku aatom on asendatud hüdroksüülrühmaga ($-OH$).

Toome mõningaid näiteid:

Tabel 14.

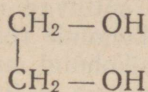
Süsivesinikud	Alkoholid
CH_4 Metaan	CH_3OH Metüülalkohol
C_2H_6 Etaan	C_2H_5OH Etüülalkohol
C_3H_8 Propaan	C_3H_7OH Propüülalkohol
C_4H_{10} Butaan	C_4H_9OH Butüülalkohol
C_5H_{12} Pentaan	C_5H_{11OH} Amüülalkohol

Nimetatud alkoholid on kõik üheaaluselised küllastatud alkoholid. Üheaaluselisteks nimetatakse neid seepärast, et nendes on ainult üks vesiniku aatom asendatud hüdroksüüliga. Üheaaluseliste küllastatud alkoholide üldvalem on $C_nH_{2n+1}OH$, kus C_nH_{2n+1} on radikaal, OH aga hüdroksüül.

Peale selle tuntakse ka teisi alkohole, millede molekulid sisaldavad kaks, kolm ja rohkem hüdroksüülrühma. Selliseid alkohole nimetatakse mitmealuselisteks.

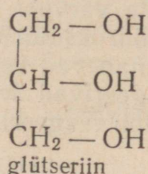
Mitmealuselised alkoholid on süsivesinike derivaadid, kus vesiniku aatomid on asendatud hüdroksüülrühmadega. Näiteks:

Kahealuseline alkohol



etüleenglükool

Kolmealuseline alkohol



glütseriin

Alkoholi omaduste tundmaõppimisel veendusime, et nende omadused sõltuvad molekulide ehitusest. Näiteks sõltuvad alkohole iseloomustavad omadused nende molekulides olevast hüdroksüülrühmast. Molekuli koosseisu kuuluvat aatomit või aatomite rühma, mis määrab antud ühendite klassi iseloomustavad omadused, nimetatakse selle klassi funktsionaalseks rühmaks. Alkoholid funktsionaalseks rühmaks on hüdroksüülrühm.

Alkoholideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid sisaldavad süsivesiniku radikaaliga seostatud hüdroksüülrühma, mis on alkoholide funktsionaalseks rühmaks.

Küllastatud ühealuselised alkoholid on oma agregaatolekult tavalistel tingimustel vedelad või tahked. Väiksema molekulkaaluga on vedelikud ja suurema molekulkaaluga tahked ained. Alkoholid keemistemperatuurid võrreldes süsivesinike keemistemperatuuridega on suhteliselt kõrged, seejuures molekulkaalu suurenemisega keemistemperatuur tõuseb. Kõik alkoholid on veest kergemad, s. t. nende erikaal on vähem kui 1 g/cm^3 . Väikese molekulkaaluga alkoholid lahustuvad hästi vees (igasuguses vahekorras) ja teistes vedelikes, molekulkaalu suurenemisega aga lahustuvus väheneb. Kõrgemad alkoholid vees praktiliselt ei lahustu.

Alkoholide füüsikalised omadused

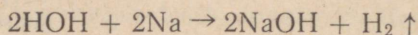
Tabel 15.

Nimetus	Valem	Sulamis- temperatuur °C	Keemis- temperatuur °C	Erikaal
Metüülalkohol	CH_3OH	-97	+65	0,812
Etüülalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-114	+78	0,806
Propüülalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-127	+97	0,817
Butüülalkohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-80	+117	0,823
Amüülalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	-78,5	+138	0,829
Heksüülalkohol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	-51	+156	0,820
Tsetüülalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	+50	+190	0,818

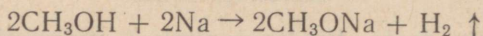
Madalamad alkoholid omavad n. ö. «viina lõhna», keskmise molekulaaluga alkoholidel on ebameeldiv lõhn, kõrgemad aga on lõhnata.

Alkoholid nagu vesigi on neutraalsed ained. Nad ei muuda indikaatorite värvust. Nende keemilised omadused sõltuvad neis olevatest hüdroksüülrühmadest. Seepärast paljud alkoholide reaktsioonid sarnanevad vee reaktsioonidega. Näiteks alkoholid, nagu vesigi, reageerivad leelismetallidega, kusjuures eraldub vesinik.

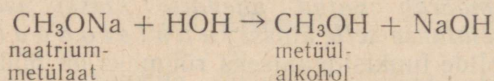
Naatriumi reageerimine veega:



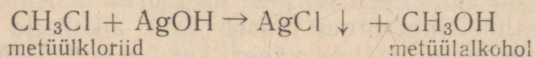
Naatriumi reageerimine metüülalkoholiga:



Leelismetallide reageerimisel alkoholidega tekivad tahked ained, mida nimetatakse *alkoholaatideks*. Alkoholaa did on ebapüsivad ained, mis vees lagunevad alkoholiks ja leeliseks:

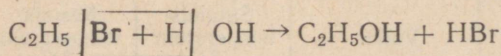


Alkohole pole võimalik saada süsivesiniku molekuli ühe vesiniku aatomi vahetel asendamisel hüdroksüüliga. Alkoholide üheks üldisemaks saamisviisiks on küllastatud süsivesinike halogeenderivaatide reageerimine värskelt valmistatud hõbehüdroksüüdiga. Selle reaktsiooni olemus seisneb selles, et hõbe ühineb halogeeniga, süsivesinik-radikaal ühineb aga hüdroksüüliga:

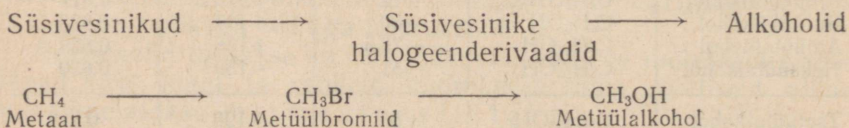


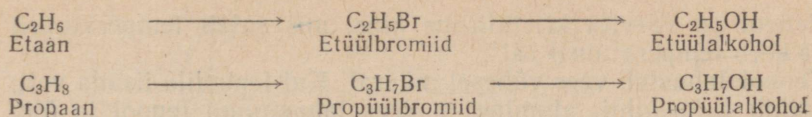
Nimetatud reaktsioon ei ole aga alkoholide tavaliseks saamisviisiks, vaid seda kasutatakse ainult alkoholide valemi kindlakstegemisel.

Sageli kasutatakse alkoholide saamiseks vee toimet (leelise juuresolekul) küllastatud süsivesinike halogeenderivaatidesse. Sel viisil võib näiteks etüülbromiidist saada etüülalkoholi:



Reaktsioonist nähtub küllastatud süsivesinike seos alkoholidega. Üldiselt on küllastatud süsivesinike, nende halogeenderivaatide ja alkoholide vahel geneetiline seos. Näiteks:





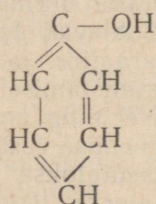
Kordamisküsimusi.

1. Mida kujutavad endast alkoholid?
2. Missuguseid aineid nimetatakse ühe-, kahe- ja kolmealuselisteks alkoholideks?
3. Mida nimetatakse funktsionaalseks rühmaks?
4. Missuguseid orgaanilisi aineid nimetatakse alkoholideks?
5. Nimetage alkoholide üldisi omadusi.
6. Mis tekib alkoholide reageerimisel leelismetallidega?
7. Mis tekib vee toimel alkoholaatidesse?
8. Nimetage alkoholide üldisi saamisviise.
9. Lähtudes propaanist saage propüülalkohol. Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

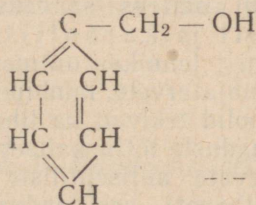
§ 5. Fenool.

Fenoolideks nimetatakse aromaatsete süsivesinike derivaate, milles üks või mitu vesiniku aatomit bensoolituumas on asendatud hüdroksüülrühmaga.

Fenoolid erinevad tunduvalt omaduste poolest sellistest aromaatsetest ühenditest, mis sisaldavad hüdroksüüli külghelas. Viimased sarnanevad omadustelt alkoholidega ja nimetatakse seetõttu aromaatseteks alkoholideks.

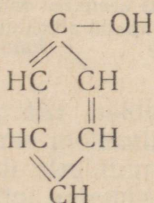


fencol (hüdroksüül on tuumas)

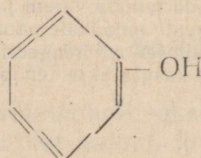


bensüülalkohol (hüdroksüül on külghelas)

Lihtsaim fenoolide esindaja on fenool ehk karboolhape (C_6H_5OH), mille struktuurvalem on



ehk

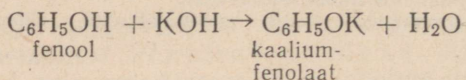


Fenool on värvitu kristalliline aine, mis sulab temperatuuril 41° ja keeb temperatuuril 181° .

Fenool lahustub vees vähesel määral. Kui fenoolile lisada vett, siis tekib kaks kihti: alumine — vees lahustunud fenool ja ülemine — fenoolis lahustunud vesi. Soojendamisel suureneb fenooli ja vee vastastikune lahustuvus; 68° -st kõrgemal temperatuuril lahustuvad nad teineteises igas vahekorras.

Keemilistes omadustes fenool erineb alkoholidest ja läheneb nendes hapetele. Alkoholid annavad ainult vaba metalli toimet nendesse alkoholaate, fenoolides aga võib hüdroksüülis olev vesinik asenduda metalliga nii vaba metalli kui ka leeliste toimet. Seejuures saadavaid ühendeid nimetatakse fenolaatideks.

Leeliste toimet fenoolisse saadakse vees lahustuv fenolaat:



Et fenool on nõrkade happeliste omadustega, siis lagunevad tema soolad — fenolaadid isegi sellise nõrga happe toimet, nagu on seda süsihape, kusjuures fenolaadist vabaneb fenool uuesti.

Fenooli saadakse kivisöetõrva keskõli fraktsioonist ja bensoolist. Fenooli leidub põlevkiviõlis.

Fenoolist valmistatakse rida väärtuslikke arstimeid (salitsüülhape, aspiriin, fenatsetiin, salool jt.) ning pikriinhapet, mida kasutatakse lõhkeainete saamiseks (meliniit jt.).

Suurtes kogustes kasutatakse fenooli plastmasside valmistamiseks; nii näiteks saadakse fenooli reageerimisel formaliiniga bakeliit ja karboliit. Need kunstvaigud leiavad laialdast kasutamist tehnikas mitmesuguste esemete, aparaatide ja nende osade, majatarvete, lambipesade, nõövide jne. valmistamisel.

Fenoolid tekivad ka liha ja kala suitsutamisel ning antiseptiliste omaduste tõttu kaitsevad neid aineid mädanemise eest.

Tugevate antiseptiliste omaduste tõttu kasutatakse fenooli (karboolhapet) arstiteaduses desinfitseeriva ainenä (tavaliselt 3% lahuse nä «karbooli» nime all).

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid aineid nimetatakse fenoolideks?
2. Kirjutada fenooli valem ja nimetada tema keemilisi omadusi.
3. Missuguste omaduste poolest erinevad fenoolid alkoholidest?
4. Mis tekib fenooli reageerimisel leelise nä?
5. Milleks kasutatakse fenooli?

IX peatükk.

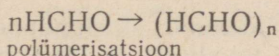
ALDEHÜÜDID.

Teiseks hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite klassiks on aldehüüdid. Aldehüüdid on alkoholide hapendussaadused. Aldehüüdide esindajatest tutvume formaldehüüdiga.

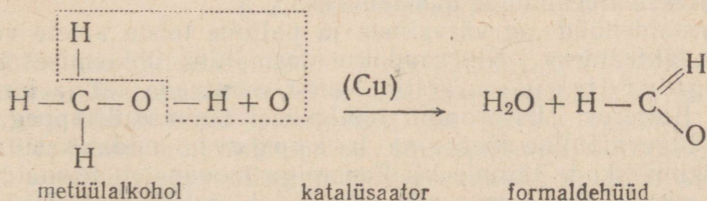
§ 1. Formaldehüüd.

Formaldehüüd (HCHO) on terava lõhnatava lõhnaga gaas. Tema nimetus on tuletatud ladinakeelsest sõnast *formica*, mis tähendab «sipelgas», kuna ta edasisel oksüdeerimisel muutub sipelghappeks. Formaldehüüdi sünteesis esmakordselt Butlerov.

Formaldehüüd lahustub vees. Tema 30—40% vesilahust nimetatakse formaliiniks. Formaldehüüdi vesilahus ei ole püsiv, vaid polümeriseerub aegamööda. Soojendamisel läheb aga polümerisatsioon kiirelt ja tekib valge kristalliline aine, mida nimetatakse paraformaldehüüdiks (HCHO)_n



Formaldehüüdi saadakse metüülalkoholi oksüdeerimisel katalüsaatori toimel:



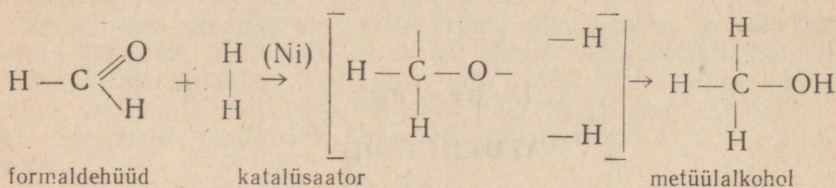
Sellest võrrandist nähtub, et metüülalkoholi oksüdeerimise olemus seisab tema molekulist kahe vesiniku aatomi äravõtmises.

Formaldehüüdi struktuurvalem näitab, et hapniku aatom on ühendatud süsiniku aatomiga kaksikseose abil. Igal teistsugusel

süsiniku, vesiniku ja hapniku ühendusviisil poleks nende valentsid küllastatud.

Formaldehüüdi iseloomustavad järgmised keemilised omadused:

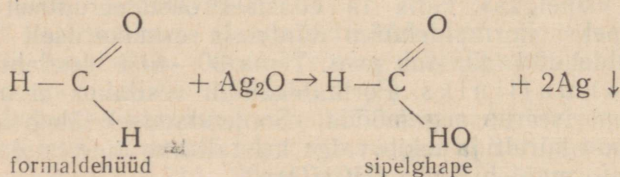
1) Formaldehüüd liitub soojendamisel (katalüsaatori juuresolekul) vesinikuga, muutudes seejuures uuesti metüülalkoholiks:



Vesiniku liitumine formaldehüüdiga toimub kaksikseose katkemisega.

Liites vesinikku redutseerub formaldehüüd metüülalkoholiks.

2) Formaldehüüd oksüdeerub väga kergesti. Ta on võimeline ühinema paljude ainete hapnikuga, nende hulgas ka metall-oksüüdide hapnikuga. Näiteks formaldehüüdi soojendamisel ammoniakaalse hõbeoksüüdilahusega toimub järgmine reaktsioon:



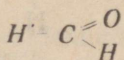
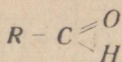
Antud juhul hapendub formaldehüüd sipelghappeks ja hõbe taandub. Eraldub hõbe sadestub tavaliselt reaktsiooninõu (katseklaasi) seintele ilusa läikiva kihina. Seepärast nimetatakse seda reaktsiooni «hõbepeegli reaktsiooniks». See reaktsioon on iseloomustav kõikidele aldehüüdidele. Seda reaktsiooni kasutatakse aldehüüdide avastamiseks.

Formaldehüüd on värvainete ja paljude teiste ainete valmistamise lähteaineks. Nii saadakse formaliini ühinemisel ammoniaagiga urotropiin, arstim, mida esimesena sai ja kirjeldas A. M. Butlerov. Urotropiini töötlemisel lämmastikhappega saadakse tugevajõuline lõhkeaine heksogeen, mida kasutatakse suurtükimürskude täitmiseks. Fenooliga moodustab formaldehüüd kunstvaike ja plastmasse, mis asendavad edukalt portselani, kummit ja metalli.

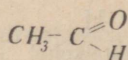
Formaliini kasutatakse desinfitseerimiseks ja põllunduses seemnevilja puhtimiseks parasiitseente hävitamise otstarbel.

Tööstuses saadakse formaldehüüdi metüülalkoholi oksüdeerumisel. Selleks juhatakse metüülalkoholi aurude ja õhu segu üle

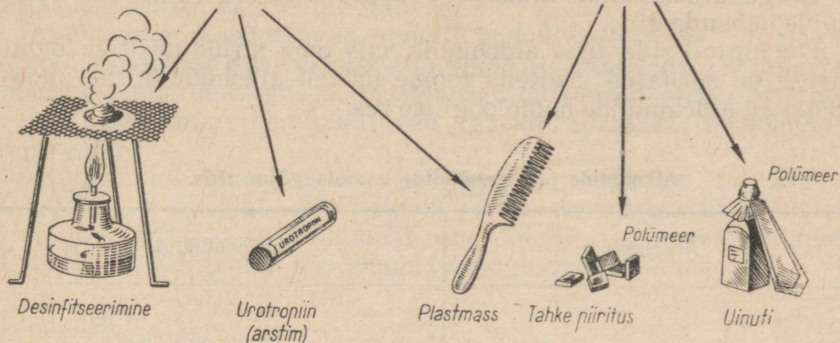
ALDEHÜÜDID



Formaldehüüd



Atsetetaldehüüd



Joonis 54. Formaldehüüdi ja atsetetaldehüüdi peamine kasutamine.

hõõguva katalüsaatori (vask, hõbe, plaatina). Oksüdeerumisel vabaneb nii palju soojust, et sellest jätkub katalüsaatori hõõgvel hoidmiseks.

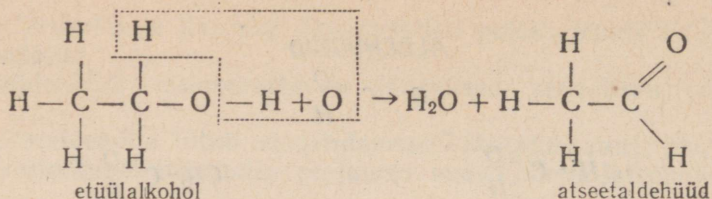
Kõrdamisküsimusi.

1. Nimetage formaldehüüdi füüsikalisi omadusi.
2. Nimetage formaldehüüdi keemilisi omadusi.
3. Kuidas saadakse formaldehüüdi?
4. Milles seisab «hõbepeegli reaktsiooni» olemus?
5. Kuidas saadakse formaldehüüdi tööstuses ja milleks teda kasutatakse?

§ 2. Aldehüüdid.

Kõikide alkoholide iseloomustavaks omaduseks on nende oksüdeeritavus. Oksüdeerumise all mõistetakse protsessi, mille puhul mingi aine liidab hapniku aatomeid või kaotab vesiniku aatomeid. Oksüdeerumine toimub kas õhuhapnikuga või oksüdeerijatega, s. t. ainetega, mille molekulid annavad kergesti hapniku aatomeid ära. Oksüdeerimisel kaotab alkoholi molekul kaks vesiniku aatomit ja nimelt hüdroksüüliga ühendatud süsiniku aatomi juurest, mille tulemusena tekib aldehüüdiks nimetatud aine.

Nii saadakse, alkoholide oksüdeerimisel paljud aldehüüdid. Näiteks etüülalkoholi oksüdeerimisel saadakse atsetetaldehüüd:



Seega aldehüüdide üldiseks saamisviisiks on vastavate alkoholide hapendamine.

On tuntud rida teisi aldehüüde, mis oma struktuurilt ja omadustelt on sarnased. Näitena toome mõned aldehüüdid, mis moodustavad aldehüüdide homoloogilise rea.

Tabel 16.

Alkoholide ja aldehüüdide homoloogiline rida.

Alkoholid	Aldehüüdid
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Metüülalkohol	Formaldehüüd
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Etüülalkohol	Atsetetaldehüüd
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Propüülalkohol	Propioonaldehüüd
$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Butüülalkohol	Võialdehüüd
$\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Amüülalkohol	Paldernaldehyüd

Aldehüüdide struktuurivalemist selgub, et nad kõik sisaldavad üht ja sama rühma $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, mis on aldehüüdide funktsionaalseks

rühmaks. Seega on aldehüüdidel järgmine üldvalem: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$

Aldehüüdideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulis sisaldub funktsionaalne rühm — $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$.

Nimetus «aldehüüd» on tuletatud ladinakeelsetest sõnadest «alkohol dehydrogenatus», mis tähendab «alkohol, millelt on vesinik ära võetud», sest aldehüüdi võib saada alkoholi molekulist kahe vesiniku aatomi eraldamisel.

Aldehüüdid moodustavad samuti homoloogilise rea, nii nagu eespool vaadeldud süsivesinikud ja alkoholid. Keemiliste omaduste poolest on nad ühesugused, füüsikalised omadused (agregaatolek, keemistemperatuur jne.) muutuvad aga korrapäraselt homoloogilises reas.

Aldehüüdide homoloogilise rea esimene liige on formaldehüüd — HCHO. Formaldehüüd on tavalistel tingimustel gaas. Järgmiseks rea liikmeks on vedelik — atseetaldehüüd (CH₃CHO). Kõrgemad rea liikmed on aga tahked ained.

Tabel 17.

Aldehüüdide füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Keemistemperatuur	Erikaal
Formaldehüüd	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-21	0,815
Atseetaldehüüd	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	+20,2	0,780
Propioonaldehüüd	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	+48,8	0,807
Võialdehüüd	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	+75,7	0,817

Sellest järgneb, et aldehüüdide agregaatolek oleneb aldehüüdi molekulaalust, täpsemalt süsiniku aatomite arvust molekulis. Ka keemistemperatuur suureneb koos süsiniku aatomite arvu kasvuga. Aldehüüdid on veest kergemad.

Keemiliste omaduste poolest on aldehüüdid väga reaktsioonivõimelised ühendid. Neile on iseloomulikud eriti järgmised reaktsioonid:

1) ühinemisreaktsioonid: katalüsaatorite toimel liidavad vesinikku taandudes alkoholiks.

2) hapendumisreaktsioonid: hapendumisel liidavad hapniku, muutudes orgaaniliseks happeks.

Kordamisküsimusi.

1. Kirjutada metüül-, etüül-, propüül- ja butüülalkoholi oksüdeerimisreaktsioonide võrrandid.
2. Kirjutada aldehüüdide homoloogilise rea ühendite struktuurvalemid.
3. Nimetada aldehüüdide iseloomustavaid füüsikalisi ja keemilisi omadusi.

X peatükk.

KARBOONHAPPED.

Eelmistes peatükkides tutvusime hapnikku sisaldavate orgaaniliste ainete — alkoholide ja aldehyüdidega. Kolmandaks hapnikku sisaldavate ainete rühmaks on karboonhapped.

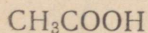
Karboonhapped on aldehyüdide hapendussaadused. Kõige tähtsamaks karboonhappeks on äädikhape. Äädikhapet kasutatakse laialdaselt nii tööstuses kui ka igapäevases majapidamises.

§ 1. Äädikhape.

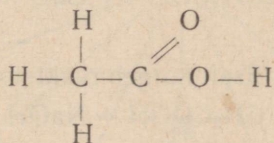
1. **Äädikhappe omadused.** Äädikhapet (CH_3COOH) tunti juba kauges minevikus veiniäädika kujul, mida saadi veini käärimisel. Looduses leidub teda mõnede taimede mahlas.

Puhas veevaba äädikhape on tavalisel temperatuuril ($18-20^\circ$) värvitu, terava lõhnatava lõhnaga vedelik, mis keeb 118° juures. Madalamate temperatuuride (alla $+16,5^\circ$) juures on äädikhape kristallilisel kujul ja väliselt sarnaneb jääga. Sellist äädikhapet nimetatakse jää-äädikhappeks.

Äädikhappe molekuli ehitus on järgmine:



molekulvalem



struktuurvalem

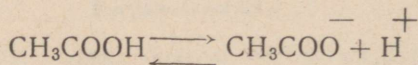
Äädikhappe omadused on tingitud tema molekuli ehitusest, peamiselt karboksüülrühma $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ehk $-\text{COOH}$

olemasolu tõttu molekulis. Valemist nähtub, et karboksüülrühma koostisse kuulub ka hüdroksüülrühm $-\text{OH}$. Sellest on tingitud

ka karboksüülrühma omadused, sest vesinik eraldub viimasest kergesti.

Äädikhappe vesilahus omabki happelist reaktsiooni: muudab sinise lakmuse punaseks ja omab hapukat maitset.

Äädikhape on elektrolüüt. Vesilahuses dissotsieerub ta ioonideks.

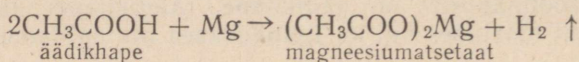


Kuid äädikhappe dissotsiatsiooniaseme on väike; ta on nõrk hape, tunduvalt nõrgem kui enamik mineraalhappeid.

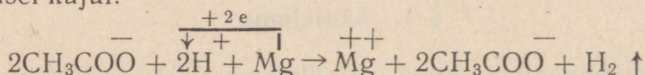
Dissotsiatsioonivõrrandist nähtub, et ainult üks vesinik eraldub äädikhappe molekulist, seega on äädikhape ühealuse n e h a p e.

Äädikhape reageerib metallidega, alustega, hapenditega ja sooladega.

Reageerimisel metallidega eraldub vesinik ja moodustub sool:



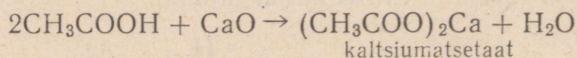
Ioonsel kujul:



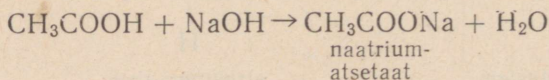
Metalli aatomid asendavad ainult hüdroksüülrühmadesse kuuluvaid vesiniku aatomeid, mitte aga neid vesiniku aatomeid, mis on seotud otseselt süsinikuga.

Kuna äädikhape on nõrk hape, siis kulgeb vesiniku eraldumine metallide toimel aeglaselt.

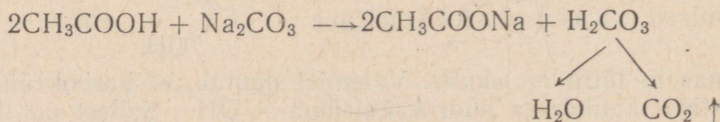
Äädikhappe reageerimisel aluseliste hapenditega moodustub vastav sool ja vesi:



Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka alustega:

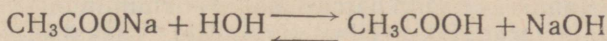


Äädikhappe reageerimisel sooladega tekivad äädikhappesoolad, seejuures tõrjutakse välja nõrgem või lenduvam hape. Näiteks reageerimisel karbonaatidega eraldub süsihappe anhüdriid:

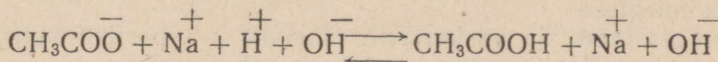


Äädikhappe sooli nimetatakse atsetaateideks.

Atsetaadid kui nõrga happe soolad on hüdrolüüsuvad, s. t. osaliselt lõhustuvad vee toimel:



ioonsel kujul:



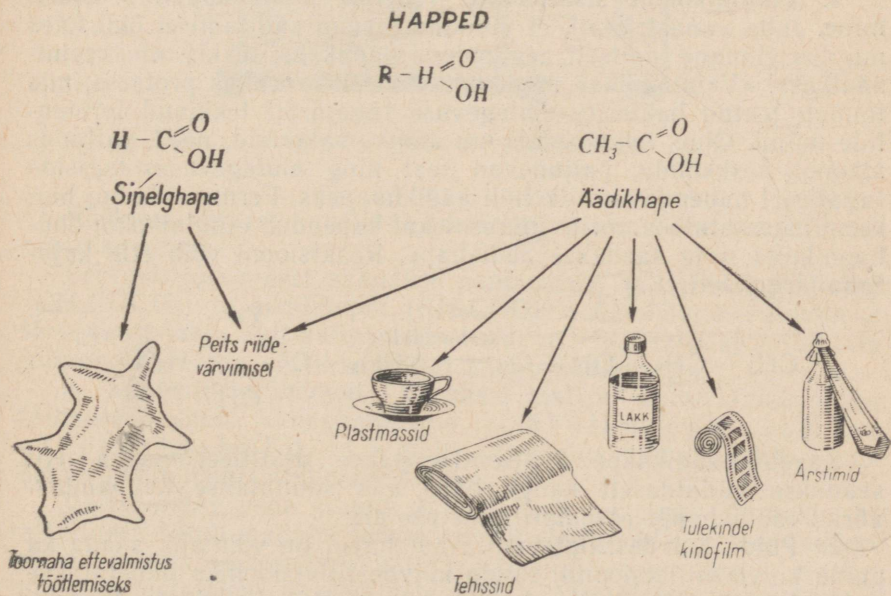
Atsetaatide hüdrolüüsi saab kindlaks teha indikaatoritega. Paljude atsetaatide hüdrolüüsil tekivad aluselised soolad.

2. Äädikhappe kasutamine. Äädikhappe ja tema soolad leiavad laialdast kasutamist majapidamises ja tööstuses.

Keemiliselt puhast ja kontsentreeritud äädikhapet (umbes 80%-ne) kaubastatakse nn. «äädika essentsi» nimetuse all. Lahjat äädikhapet kasutatakse maitseainena toiduvalmistamisel ja toiduainete konserveerimisel (marineerimine).

Suures koguses vajatakse äädikhapet mitmetes keemiatööstuse harudes. Äädikhapet vajatakse parimate tehisiidi sortide, mitte-süttiva filmi, lõhnaainete, värvide (indigo), lakkide, ravimite (aspiriin) jne. valmistamiseks (joonis 49).

Äädikhappe soolad — atsetaadid leiavad samuti laialdast kasutamist tehnikas, põllumajanduses ja arstiteaduses. Nii kasutatakse



Joonis 55. Sipelghappe ja äädikhappe peamised kasutamisalad.

näiteks pliiatsetaati $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ehk nn. «plii-suhkrut» valge värvi valmistamisel. Pliiatsetaat on väga mürgine aine. Aluselist pliiatsetaati $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ehk $\text{CH}_3\text{COOPb}(\text{OH})$ kasutatakse arstiteaduses ravimina ja valge värvi valmistamisel. Äädikhappe sooli — alumiinium-, raud- ja kroomatsetaate tarvitatakse riide värvimisel. Vaskatsetaati kasutatakse roheliste ja siniste maalrivärvide valmistamisel, viimased on aga mürgised.

Vaskatsetaadi ja vaskarseniti ühendit — «pariisirohelist» — tarvitatakse põllumajanduses putukamürgina.

Kordamisküsimusi.

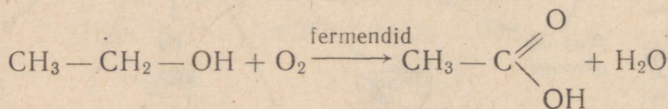
1. Millised on äädikhappe füüsikalised omadused?
2. Kirjutada äädikhappe struktuurvalemit.
3. Nimetada äädikhappe keemilised omadused.
4. Millega võib tõestada, et äädikhape on nõrk hape?
5. Kirjutage mingi a) ühevalentse, b) kahevalentse ja c) kolmevalentse metalli reageerimisel äädikhappega tekkinud soola struktuurvalemit.
6. Milleks kasutatakse äädikhapet?
7. Missugust tähtsust omavad atsetaadid?

§ 2. Äädikhappe tootmine.

Äädikhappe suure tarbimise tõttu toodetakse teda suurtes kogustes tööstuslikult.

Tähtsamad on järgmised tootmismeetodid:

1. Etüülalkoholi sisaldavate vedelike äädikhappeline käärimine. Juba vanasti teati, et viinamarjaveini säilitamisel õhu käes muutus viimane maitselt aegamööda hapukaks, tekkis nn. «veini-äädikas». «Veiniäädika» moodustumine on keerukas protsess, mis toimub teatud bakterite elutegevuse tagajärjel tekkinud fermentide mõjul. Ohus leidub alati nn. äädika-baktereid, need, sattudes alkoholi keskkonda, paljunevad seal ning elutegevusprotsesside tagajärjel hapendavad alkoholi äädikhappeks. Fermentide kui biokeemiliste katalüsaatorite juuresolekul hapendub etüülalkohol õhuhapnikuga ning saadakse äädikhape. Reaktsiooni võib ette kujutada järgmiselt:

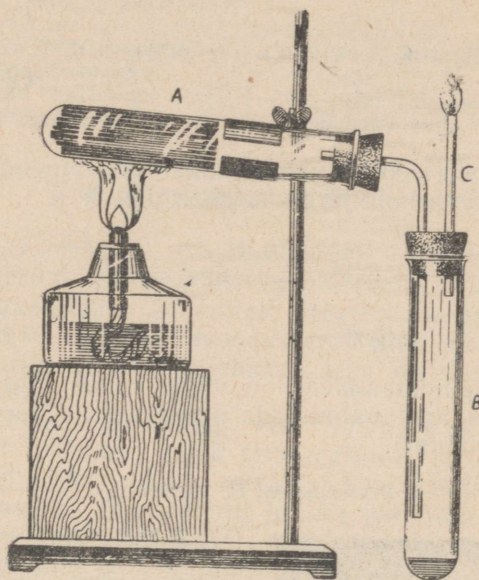


Saadud äädikhape kontsentreeritakse destilleerimisega. Nii saadakse küllaldaselt kange hape, mis suunatakse kaubandusvõrku «äädikhappe essentsi» nimetuse all.

2. Puidu kuivdestillatsioon. Äädikhapet on võimalik saada ka puidu kuivdestillatsioonil. Puidu kuivdestillatsiooniks nimetatakse puidu koostisse kuuluvate keerukate orgaaniliste ainete lagunemist õhu kuumutamisel juurdepääsuta.

Laboratoorsetes tingimustes võib seda katset teostada joonisel 56 kujutatud seadise abil.

Puidu kuivdestillatsioonil tekivad põlevad gaasid, vedelad ained ja süsi. Saadud vedelad ained kihituvad õlitaoliseks aineks (tõrv, tõkat) ja tõrvaveeks. Tõrva ja tõrvavee koostis on muutuv ja sõltub puu liigist. Okaspuu tõrvast saadakse tärpentiini, mida kasutatakse lakkide valmistamisel hea vaikude lahustina.



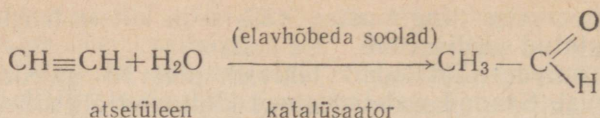
Joonis 56. Puidu kuivdestillatsioon.

Pöökpuu tõrvast saadakse kreosooti, mida kasutatakse anti-septilise aineana.

Lehtpuu tõrvaveest saadakse puupiiritust (CH_3OH), atsetooni (CH_3COCH_3) ja äädikhapet (CH_3COOH). Äädikhape eraldatakse tõrvaveest lubja abil kaltsiumatsetaadi [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$] kujul, mis mineraalhapetega destilleerimisel annab äädikhappe.

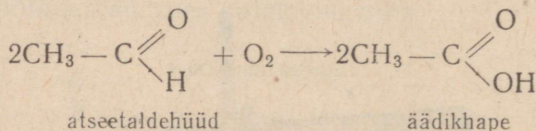
3. Sünteetiline meetod. Viimasel ajal on omandanud suure tähtsuse kolmas valmistamisviis — äädikhappe saamine atsetetaldehüüdist. Vajalik atsetetaldehüüd saadakse «Kutšerovi reaktsiooni» abil atsetüleenist.

Väljapaistev vene keemik M. G. Kutšerov tegi kindlaks, et atsetüleen liitub madalal temperatuuril elavhõbeda soolade juuresolekul (viimased toimivad katalüsaatorina) veega uueks aineks, mida nimetatakse atsetetaldehüüdiks. Atsetüleeni reageerimist veega kujutab järgmine reaktsiooni võrrand:

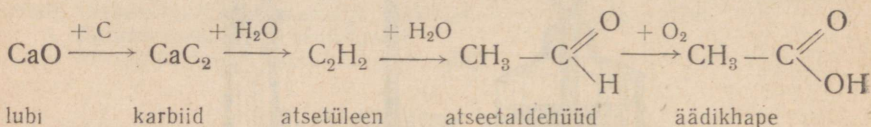


Seda tähtsat reaktsiooni nimetatakse «Kutšerovi reaktsiooniks».

Atsetetaldehüüdi oksüdeerimisel õhuhapnikuga saadakse äädikhape järgmise võrrandi kohaselt:



Äädikhappe sünteetilist valmistamist lähteaineist kuni valmis-
saadusteni võib kujutada järgmise skeemi abil:



Nimetatud valmistamisviis on väga suure tähtsusega, kuna võimaldab äädikhapet valmistada odavatest toorainetest — söest ja kustutamata lubjast.

Professor M. G. Kutšerov.



M. G. Kutšerov (1850—1911).

Mihhail Grigorjevitš Kutšerov sündis 1850. a. Lõpetanud Peterburi Põllumajanduse Instituudi 1871. a., töötas ta esmalt prof. N. N. Sokolovi keemialaboratooriumis ja hiljem erakorralise professorina Peterburi Põllumajanduse Instituudis. Seoses Kutšerovi osavõtuga üliõpilaste revolutsioonilise ringi tegevusest ja reaktsiooniliste õpetlaste pealekäämise ning politseirežiimi tõttu ei antud Kutšerovile, tema suurtele teaduslikele teenetele vaatamata, mingeid teaduslikke kraade ega kinnitatud korraliseks professoriks. Samadel põhjustel ei hinnanud bürokraatlik tsariaegne Venemaa tema teaduslikke töid ega rakanud tema silmapaistvaid avastusi.

Kutšerov oli üheks väljapaistvaks uurijaks orgaanilise sünteesi alal. Temale kuulub rida algupäraseid uurimusi küllastumata süsivesinike valdkonnas, eriti atsetüleeni tehnilise kasutamise alal lähteainena mitmesuguste toodete saamiseks. Oma erakordsele tähtsusele vaatamata ei kasutatud «Kutšerovi reaktsiooni» tsaari-

aegsel Venemaal vajalikul määral tööstuslikuks otstarbeks. Kutšerovi teaduslikud avastused leidsid laialdast kasutamist aga välismaal ning võimaldasid rikastada välismaistel kapitalistidel.

Kodumaal hinnati Kutšerovi avastusi väärikalt alles pärast Suurt Oktoobri-revolutsiooni ning kasutatakse nüüd NSV Liidu keemiatööstuse arendamisel. Seega võlgneb ülemaailmne keemiatööstus orgaanilise sünteesi alal palju kuulsa vene keemiku Kutšerovi silmapaistvatele avastustele.

Kordamisküsimusi.

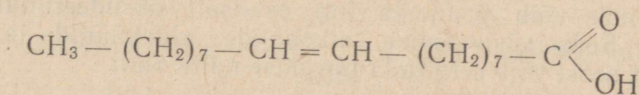
1. Kuidas saadakse äädikhapet?
2. Missugust tähtsust omab «Kutšerovi reaktsioon»?
3. Lähtudes kaltsiumoksüüdist ja süsinikust, kirjutada reaktsioonide võrrandid äädikhappe saamiseks.
4. Kirjutada reaktsiooni võrrand äädikhappe saamise kohta etaanist, etüleenist ja atsetüleenist, võttes seejuures arvesse ka vahepealsed produktid.

§ 3. Rasvhapped ja nende soolad.

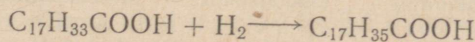
Palmitiinhape ($C_{15}H_{31}COOH$) ja steariinhape ($C_{17}H_{35}COOH$) on vees lahustumatud tahked ained, mis lahustuvad aga orgaanilistes lahustites. Steariin- ja palmitiinhape koostiste kõrgemate hapetega moodustavad glütseriiniga $[C_3H_5(OH)_3]$ rasvu. Steariin- ja palmitiinhappe segu on steariin, millest valmistatakse küünlaid.

Rasvade koostisse kuulub veel õlihape, mille valem on $C_{17}H_{33}COOH$. Olihape sulab temperatuuril 14° ja on seega toatemperatuuril õline vedelik, mis õhu käes kergesti oksüdeerudes muutub kollaseks. Nii õlihapet kui ka palmitiin- ja steariinhapet saadakse rasvadest. Olihapet kasutatakse seepide ja plaastrite valmistamisel ning villa õlitamiseks enne ketrust.

Steariin- ja palmitiinhape on küllastatud ühendid, õlihape on aga küllastumata ühend, mis nähtub tema struktuurvalemist.



Kaksikseose tõttu võib õlihape liita kaks vesiniku aatomit ja muuta steariinhappeks:



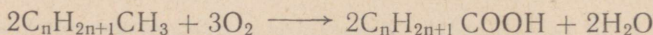
Olihape, nagu kõik etüleenirea küllastumata süsivesinikud, liidab kergesti broomi ja oksüdeerub kergesti.

Eespool nimetatud happeid nimetatakse rasvhapeteks, sest nad kuuluvad loomsete ja taimsete rasvade koostisse. Käesoleval ajal saadakse rasvhappeid sünteetilisel teel — naftast.

On teada, et suure molekulkaaluga küllastumata süsivesinikud teatud tingimustel oksüdeeruvad paljuaatomilisteks küllastatud karboonhapeteks:

Rasvade koostisse kuuluvad happed.

Happe nimetus	Valem	Struktuurvalem	Sulamistemperatuur
Palmitiinhape	$C_{15}H_{21}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+63°
Steariinhape	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+69°
Õlihape	$C_{17}H_{33}COOH$	$CH_3(CH_2)_7CH=$ $=CH(CH_2)_7COOH$	+14°
Linoolhape	$C_{17}H_{31}COOH$	sisaldab kaks kaksik- seost	temperatuuril 0° vedel
Linoleenhape	$C_{17}H_{29}COOH$	sisaldab kolm kaksik- seost	"



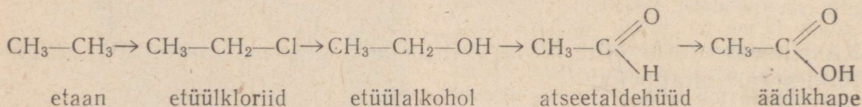
Need naftast saadud sünteetilised rasvhapped ei asenda küll täiel määral steariin-, palmitiin- ja teisi rasvhappeid, kuid nendest ja glütseriinist on võimalik sünteesida toiduks kõlblikke rasvu.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguseid orgaanilisi aineid nimetatakse rasvhapeteks?
2. Kirjutada palmitiin-, steariin- ja õlihape struktuurvalemid.
3. Millised on rasvhapete omadused?
4. Milleks kasutatakse rasvhappeid?

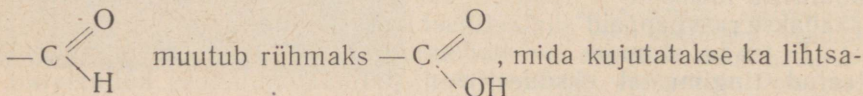
§ 4. Karboonhapped.

Nagu juba teada, tekivad aldehüüdide oksüdeerumisel karboonhapped. Aldehüüdid omakorda tekivad alkoholide oksüdeerumisel ning alkohole võib vaadelda kui osaliselt oksüdeerunud süsivesinikke. Seda süsivesinike, alkoholide, aldehüüdide ja hapete geneetilist seost võib selgitada järgmise näite abil:



Kirjutades ritta üksteise kõrvale ühe ja sama süsiniku aatome arvuga küllastatud süsivesiniku, alkoholi, aldehüüdi ja happe molekuli valemid saame alljärgneva tabeli (vt. tabel 19).

Aldehüüdide oksüdeerumisel nende funktsionaalne rühm



Küllastatud süsivesinikud ja nende hapnikku sisaldavad derivaadid.

Süsivesinikud	Alkoholid	Aldehüüdid	Happed
CH ₄ Metaan	CH ₃ — OH Metüülalkohol	H — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ Formaldehüüd	H — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ Sipelghape
C ₂ H ₆ Etaan	C ₂ H ₅ — OH Etüülalkohol	CH ₃ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ Atseetaldehüüd	CH ₃ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ Äädikhape
C ₃ H ₈ Propaan	C ₃ H ₇ — OH Propüülalkohol	C ₂ H ₅ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ Propioonaldehüüd	C ₂ H ₅ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ Propioonhape
C ₄ H ₁₀ Butaan	C ₄ H ₉ — OH Butüülalkohol	C ₃ H ₇ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ Võialdehüüd	C ₃ H ₇ — C $\begin{matrix} \text{C} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ Võihape
C ₅ H ₁₂ Pentaan	C ₅ H ₁₁ — OH Amüülalkohol	C ₄ H ₉ — C $\begin{matrix} \text{C} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ Palderjanaldehüüd	C ₄ H ₉ — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH} \end{matrix}$ Palderjanhape

malt: —COOH. Rühma —C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ võib vaadelda kui karbo-

nüüli [—C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$] ühendust hüdroksüüluga (—OH), siit

tuleneb ka selle rühma nimi karboksüül (esimene pool sõnast «karbonüül» on liidetud sõna «hüdroksüül» teise poolega).

Karboonhapped on orgaanilised ained, mille molekulid sisalda-

vad funktsionaalse rühmana karboksüüli —C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$

Karboonhapete üldvalem on R — C $\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$

Hapete molekulis olev karboksüülrühm $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ määrab

nende iseloomustavaid omadusi. Karboksüülrühmade arvu järgi orgaaniliste hapete molekulis jagatakse neid ühe-, kahe-, kolme- ja mitmealusesteks hapeteks.

Karboonhapped on värvuseta ained. Sipelghape ja mõned küllastumata ühealusedes happed on vedelikud, kõrgemad küllastatud happed on aga tahked ained. Hapete molekulaalu suurenemisel tõuseb ka nende keemis- ja sulamistemperatuur.

Karboonhapete lahustuvus vees on seotud nende molekulide ehitusega ja sõltub süsiniku aatomite arvust radikaalis ning karboksüülrühmade arvust. Mida rohkem on karboksüülrühmi molekulis, seda suurem on hapete lahustuvus vees; mida rohkem süsiniku aatomeid radikaalis, seda väiksem on hapete lahustuvus vees. Ühealusestest hapetest lahustuvad vees nende madalamad esindajad, näiteks sipelghape, äädikhape, propioonhape jt. Kõrgemad küllastatud happed, näiteks palmitiinhape ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) ja steariinhape ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), on vees lahustumatud. Mitmealused happed lahustuvad vees paremini kui sama süsiniku aatomite arvuga ühealusedes happed. Karboonhapetel on kõik hapete üldised omadused. Vees lahustuvate karboonhapete lahuste toimed värvub lakmus punaseks.

Karboonhapped reageerivad metallidega, metallide oksüüdidega, alustega ja sooladega, tekitades karboonhapete soolasid.

Kõige tugevamaks karboonhappeks on sipelghape. Molekulaalu suurenemisega karboonhapete keemiline aktiivsus väheneb.

Küllastatud ühealuseste karboonhapete homoloogilise rea liikmete omadusi iseloomustab tabel 20.

Küllastatud ühealuseste karboonhapete füüsikalised omadused.

Tabel 20.

Nimetus	Valem	Sulamistemperatuur	Keemistemperatuur	Erikaal
Sipelghape	HCOOH	+8,3	101	1,219
Äädikhape	CH_3-COOH	+16,5	118	1,052
Propioonhape	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ehk $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	-22	141	1,018
Võihape	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ehk $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	-7,9	162	0,978
Palderjanhape	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	-58,5	185	0,956

Kordamisküsimusi.

1. Milles avaldub küllastumata süsivesinike ja karboonhapete vaheline geneetiline seos?
2. Mida nimetatakse karboonhapeteks?
3. Millest oleneb karboonhapete alusus?
4. Nimetage karboonhapete üldisi omadusi.
5. Missuguseid karboonhappeid nimetatakse küllastatud ja missuguseid küllastumata hapeteks?

XI peatükk.

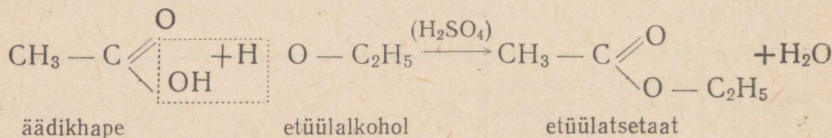
ESTRID.

Eelnevates peatükkides nägime, et keemiliste reaktsioonide abil võib süsivesinikest saada palju erinevaid orgaanilisi ühendeid. Need on alkoholid, aldehyüdid ja happed. Peale selle tuntakse veel teisi hapnikku sisaldavaid orgaanilisi aineid, mis võivad tekkida alkoholide ja karboonhapete omavahelisel reageerimisel. Sellised ühendid on **estrid**.

§ 1. Estrid.

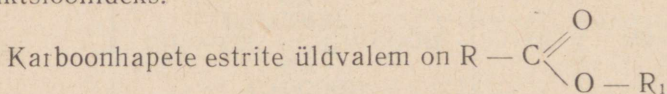
1. Estrite saamine ja nende struktuur. Üheks kõikidele hapetele ühiseks iseloomulikuks omaduseks on nende reageerimine alkoholidega, mille juures eraldub vesi ja tekib uus aine, mida nimetatakse **estriks**.

Paljud estrid tekivad vahetult väävelhappe toimel hapete ja alkoholide segusse. Nii saadakse väävelhappe toimel etüülalkoholi ja äädikhappe segusse ester, mida nimetatakse **etüülatsetaadiks** ehk **äädikhappe etüülestriks**.



Need reaktsioonid toimuvad mitte ainult orgaaniliste hapetega, vaid ka mineraalhapetega.

Kõiki neid reaktsioone nimetatakse **esterifitseerimise** reaktsioonideks.

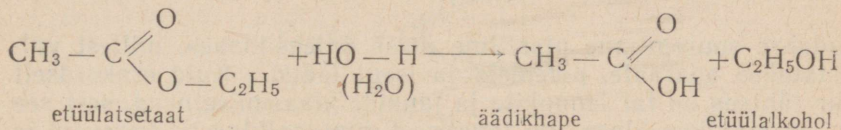


ehk $\text{R} - \text{COO} - \text{R}_1$ (kus R ja R₁ all mõistetakse süsivesiniku radikaale).

Estriteks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulides süsivesiniku radikaal on ühendatud happejäägiga.

Estrid erinevad ehituselt teistest orgaanilistest ühenditest selles, et alkoholi ja happe süsivesiniku ahelad on nendes ühendatud hapniku aatomi ja mitte süsiniku aatomi kaudu. Sellest erinevusest on tingitud ka estrite eriomadused.

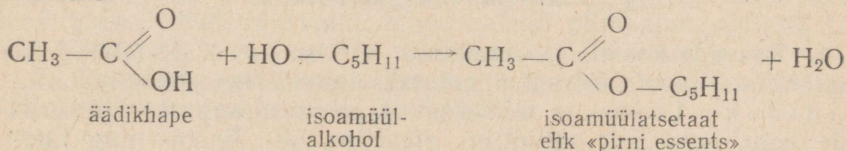
2. Estrite omadused ja kasutamine. Estrid on vähepüsivad ühendid ja nende molekulid lagunevad radikaale ühendava hapniku aatomi kohas. Eriti kergesti lagunevad estrid aga vee toimel, sest ühe vee molekuli liitmisel muutuvad nad jälle happe ja alkoholi molekulideks. Seda esterifitseerimisele vastupidist protsessi nimetatakse seebistumiseks. Näiteks:



Nii esterifitseerimise kui ka seebistumise reaktsioonid toimuvad väga aeglaselt. Mõlemate reaktsioonide kiirused suurenevad aga tugevate hapete juuresolekul, mis toimivad katalüsaatorina. Ka leelised kiirendavad estrite seebistumist.

Paljudel karboonhapete estritel on meeldiv lõhn. Neid leidub looduses sageli taimedel. Lilledel meeldiv lõhn ja puuvilja ning marjade hea aroom on tingitud eeterlikkudest õlidest, mille üheks koostisosaks on estrid.

Kondiitritööstuses, parfümeerias, puuviljajookide tööstuses jne. kasutatavaid puuviljaessentse ei toodeta ainult puuviljadest ja lilledest, vaid peamiselt kunstlikult alkoholidest ja hapetest. Näiteks:



Etüülatsetaati $[\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}]$ kasutatakse «tuuletäädika» nime all parfümeerias ja orgaaniliste ainete lahustina.

Isoamüülatsetaati $[\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} - \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}]$ tuntakse «pirni essentsi» nime all ja kasutatakse laialdaselt tselluloidi lahustina.

Etüülbutüraat ehk võihappe-etüülester $[\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}]$ on tuntud «ananase essentsi» nime all.

Metüülakrülaad ehk akrüülhappemetüülester $[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}]$ on kergesti polümeriseeruv vedelik, mille polümeere kasutatakse läbipaistvate elastsete kilede valmistamiseks.

Metüülmetakrülaadi ehk metakrüülhappemetüülestri $[\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}]$ polümeriseerumisel

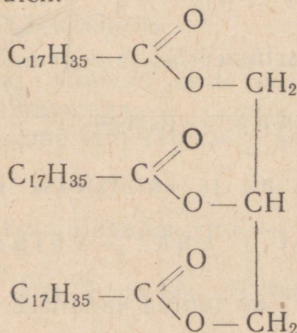
saadakse suurepärase plastiline mass «pleksiklaas», millest valmistatakse aparate, pidemeid ja isegi läätsi. Kuid erakordselt suur tähtsus on tal lennukite ja tankide klaasimisainena, sest see nn. orgaaniline klaas on tavalisest mineraalklaasist tugevam ja kergem.

Kordamisküsimusi.

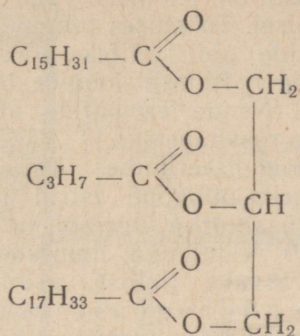
1. Missuguseid ühendeid nimetatakse estriteks?
2. Kuidas saadakse estreid?
3. Mida nimetatakse estrite seebistumiseks?
4. Milleks kasutatakse estreid?
5. Koostage reaktsioonivõrrandid a) sipelghappemetüülestri saamiseks lähtudes metaanist, b) äädikhappeetüülestri saamiseks lähtudes etaanist.

§ 2. Rasvad ehk glütseriidid.

1. Rasvade koostis ja omadused. Glütseriini $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]$ ja orgaaniliste hapete estreid nimetatakse rasvadeks ehk glütseriidideks. Looma- ja taimerasvad on mitmesuguste glütseriidide segu, peamiselt palmitiin-, steariin-, õli-, linool- ning linoleenhappe ja glütseriini estrid. Näitena olgu toodud glütseriidi tristeariini struktuurvalem



Glütseriidi koostisse võivad kuuluda ka isesuguste hapete jäägid, näiteks sisaldab koorevõis olev glütseriid õli-, või- ja palmiinihappe jääke



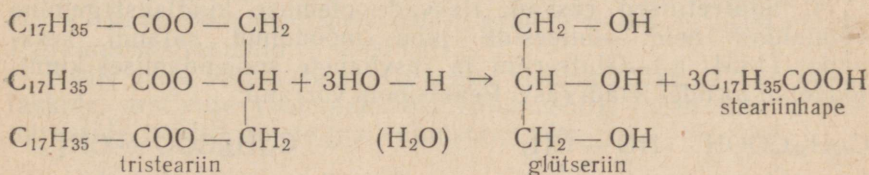
Glütseriidid tripalmiitin ja tristeariin on tahked ained, glütseriid trioleiin on aga vedelik. Mida rohkem on rasvas tristeariini, seda kõvem ta on (looma- ja lambarasv). Pehmes rasvas (sea- ja hanerasv) leidub seevastu rohkem trioleiini.

Kõik rasvad on veest kergemad ja selles lahustumatud, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites, nagu bensiin, eeter, tetrakloorsüsinik (CCl_4), väävelsüsinik (CS_2) jt.

Kauakestval hoidmisel omandavad looduslikud rasvad valguse ja õhu toimel ebameeldiva mörkjja maitse ja lõhna, mis on tingitud rasvade koostisse kuuluvate küllastumata hapete oksüdeerimisest.

Looduslikele rasvadele omane spetsiifiline maitse, lõhn ja värvus on tingitud neis sisalduvaist lisandeist. Nii on koorevõis peale glütseriidide veel valke, piimasuhkrut, piimhapet, soolasid ja teisi lisandeid, mis annavad temale aroomi, maitset ja värvust.

2. Rasvade seebistumine. Rasvad, nagu kõik estrid, seebistuvad, s. t. lagunevad happeks ja alkoholiks:



Seebistumine toimub tavalistes tingimustes äärmiselt aeglaselt, kuid katalüsaatorite (happed ja leelised) juuresolekul suureneb reaktsiooni kiirus tunduvalt. Selliste katalüsaatorite hulka kuulub ka ferment lipaas, mida leidub inimeste ja loomade peensoolte mahlas ning mõnede taimede, näiteks riitsinuspuu ja vereurmarõhu seemnetes.

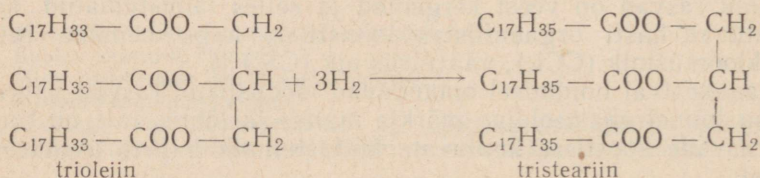
Seedimisprotsessis lagunevad rasvad peensooltes glütseriiniks

ja rasvhapeteks, mis kergesti läbivad soolte seinu. Seda protsessi kiirendab peensoolte mahlas olev ferment lipaas.

Seebistumisprotsessil on tehnikas väga suur tähtsus glütseriini ja steariini saamisel. Tööstuses toimub rasvade seebistumine ka kunstlike fermentide abil, näiteks «Petrovi kontakti» abil, mida saadakse mõnede naftafraktsioonide töötlemisel väävelhapp-ega, või lipaasi abil. Nende fermentide abil muudetakse 90% rasvast glütseriini ja rasvhapeteks.

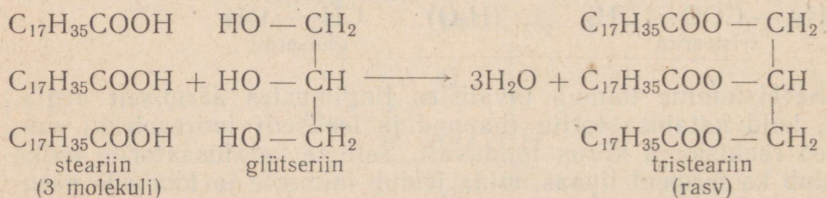
3. Rasvade hüdrogeniseerimine. Taimeõlid on küllastumata rasvhapete, näiteks õlihappe estrid ja ei kõlba steariini valmistamiseks. Katalüsaatorite juuresolekul ühineb küllastumata glütseriidid aga kergesti vesinikuga, muutudes küllastatud glütseriidiks, s. t. tahkeks rasvaks. Sellist vesiniku liitmist vedelaile rasvadele nimetatakse hüdrogeniseerimiseks.

Küllastumata glütseriidide hüdrogeniseerimine teostub spetsiaalses autoklaavides, mis täidetakse taimeõliga ja kus seda soojendatakse temperatuurini 190—220°. Autoklaavidesse lisatakse katalüsaatorina hästi peenestatud niklit ja pumbatakse sealt läbi kokkusurutud vesinikku (joon. 57). Protsessi tulemusena saadakse küllastatud glütseriidid, näiteks:

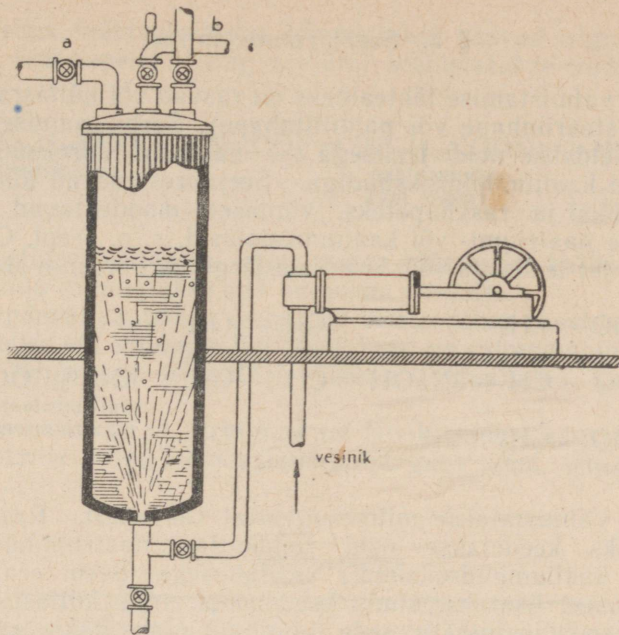


Taimeõlid ja samuti ka vedelad loomsed rasvad, nagu hülgerasv, delfiinirasv, vaalarasv muutuvad hüdrogeniseerimisel koorevõi taolisteks ja seda nimetatakse *salomassiks*, *saloliiniks* jne. Nendest hüdrogeniseeritud rasvadest saadakse steariini ja seepi, mõnedest sortidest aga ka toiduks kasutatavat rasva margariini.

4. Sünteetilised rasvad. Rasvade olemuse kindlakstegemine võimaldas neid sünteesida juba möödunud sajandi keskpaiku (1854. a.). Glütseriini ja rasvhapete soojendamisel kinnijoodetud torudes saadi rasv. Reaktsiooni võrrand:



Suurest teoreetilisest tähtsusest hoolimata ei olnud rasva sünteetilisel tänapäevani mingit praktilist tähtsust sünteetilise rasva



Joonis 57. Rasvade hüdrogeniseerimise seadis: *a* — õli sisselasketoru, *b* — katalüsaatori juurdelisamise toru, *c* — liigse vesiniku äravoolu toru. Vesinik pumbatakse autoklaavi alt.

kõrge hinna tõttu. Käesoleval ajal, kus naftast sünteesitakse rasvhappeid ja krakkgaasidest saadavast propüleenist (C_3H_6) valmistatakse glütseriini, on olukord muutunud. Võib kindlalt öelda, et meie seisame naftast valmistatud ja toiduks kõlbliku rasva sünteesi lävel.

5. Rasvade tähtsus. Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena. Rasvadel on võrreldes valkudega ja süsivesikutega (suhkur ja tärklis) umbes kaks korda suurem põlemisväärtus (üks gramm rasva annab põlemisel 9500 cal, 1 gramm valku — 5500 cal ja 1 gramm süsivesikuid — 4000 cal).

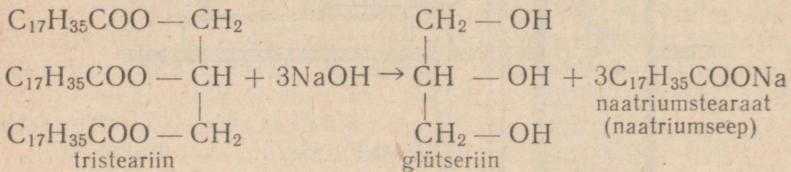
Peale selle vajatakse rasvu seebi, steariinküünalde, värnitsa, lakkide, arstimite (kalamaksaõli, riitsinusõli), kosmeetiliste preparaate, määrdeainete jne. valmistamiseks.

Kordamisküsimusi.

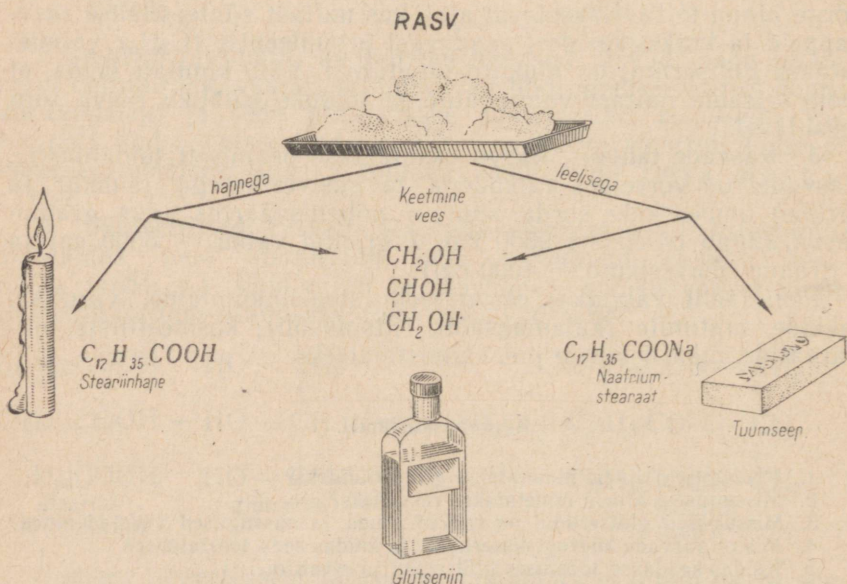
1. Missuguseid aineid nimetatakse glütseriidideks?
2. Missuguseid aineid nimetatakse rasvadeks?
3. Missugused glütseriidid on tahked ained ja missugused vedelad ained?
4. Mis on rasvade hüdrogeniseerimine ja kuidas seda teostatakse?
5. Kuidas saadakse tööstuses glütseriini ja steariini?
6. Kuidas saadakse sünteetilist rasva?

§ 3. Seebi valmistamine.

Seebi valmistamise lähteaineks on rasvad või küllastatud rasvhapped (steariinhape või palmitiinhape). Seebi saamiseks rasvadest töödeldakse neid leelisega — naatriumhüdroksüüdiga või harvemini kaaliumhüdroksüüdiga. Seejuures rasvad lõhustatakse glütseriiniks ja rasvhapeteks, viimased moodustavad leelisega rasvhappe naatriumi- või kaaliumisoolasid, s. o. seepi. Glütseriidi reageerimist leelisega võib kujutada järgmise võrrandi abil:

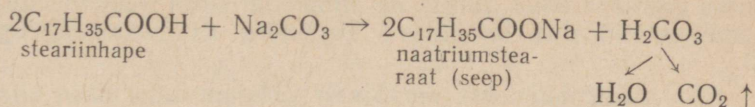


Seepi valmistatakse mitmesugustest rasvadest. Rasvade seebistamiseks keedetakse need raudkatlas naatriumhüdroksüüdi (harvem kaaliumhüdroksüüdi) vesilahusega. Seebi eraldamiseks keedulahusest lisatakse sinna keedusoola, mille küllastatud lahuses on seep lahustumatu; seda toimingut nimetatakse seebi väljasoolamiseks. Seep kerkib lahuse pinnale ja tardub kõvaks seebimassiks, mida nimetatakse tuumseebiks (joon. 58).



Joonis 58. Rasvade töötlemine steariiniks ja seebiks.

Mõnedes seebivabrikutes lõhustatakse rasvad algul glütseriiniks ja rasvhapeteks ning seejärel seebistatakse viimaseid soodaga:



Sel menetlusel saadakse väga puhas glütseriin, kallis naatriumhüdroksüüd asendatakse aga odavama soodaga.

Tänapäeval saadakse seepi veel sünteetiliste rasvhapete töötlemisel leelise või soodaga. Sel menetlusel on rahvamajanduses suur tähtsus, kuna see võimaldab säästa toiduainena kasutatavaid rasvu.

Seebi tootmine ja tarbimine on Nõukogude Liidus väga suur. Seebitootmise kasvu iseloomustab alljärgnev tabel.

Tabel 21.

Seebitoodang.

Aastad	1913. a.	1917. a.	1928. a.	1940. a.	1945. a.	1956. a.
40%-lise seebi toodang tuhandetes tonnides	128	87	311	700	229	1266

Kordamisküsimusi.

1. Millest koosneb seep?
2. Kuidas saadakse seepi tööstuses?

XII peatükk.

SÜSIVESIKUD.

Süsivesikud kujutavad endast looduses väga levinud ja inimese elus väga tähtsat osa etendavaid aineid. Süsivesikud on näiteks viinamarjasuhkur, peedi- ehk roosuhkur, tärklis ja tselluloos.

Nimetus «süsivesikud» tekkis selle rühma esimeste tuntud esindajate analüüsi tulemuste põhjal. Selgus nimelt, et süsivesikud koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust, kusjuures vesiniku ja hapniku aatomite matemaatiline suhe on neis sama mis veeski, s. t. vesiniku kahe aatomi kohta tuleb üks aatom hapnikku. Sellest tekkiski nimetus «süsivesikud».

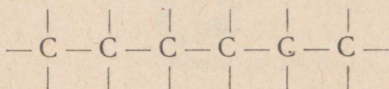
Süsivesikute koostist võib avaldada üldvalemiga $C_mH_{2n}O_n$ ehk $C_m(H_2O)_n$. Hiljem leiti aga rida aineid, mis omaduste ja molekuli ehituse poolest kuuluvad küll süsivesikute hulka, millede koostis aga ei vasta täpselt valemile $C_mH_{2n}O_n$. Sellest hoolimata on vanaenenud nimetus «süsivesikud» säilinud tänapäevani ja üldvalem $C_mH_{2n}O_n$ on kehtiv selle rühma ühendite rõhuva enamiku kohta.

§ 1. Glükoos.

Süsivesikutest käsitleme esimesena viinamarjasuhkrut. *Viinamarjasuhkur* ehk *glükoos* ($C_6H_{12}O_6$) on magusa maitsega ja vees lahustuv valge kristalne aine. Viinamarjasuhkrut leidub looduses näiteks viinamarjade, õunte ja teiste magusate puuviljade mahlas, samuti kuulub ta mee koostisse, edasi sisaldub teda seemnetes, lihastes jm.

Glükoosi struktuur selgub paljude katseliselt kindlaks tehtud faktide põhjal, millest vaatleme järgmisi:

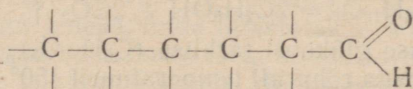
1. Glükoosi molekulis moodustuvad süsiniku aatomid normaalse ehk hargnemata ahela, näiteks:



2. Glükoos oksüdeerub kergesti: ta annab nn. hõbepeegli-reaktsiooni, mis on iseloomustav aldehyüdidele.

Oksüdeerimisel liidab glükoosi molekul ühe hapniku aatomi ja muutub happeks, mille molekulis on samuti kuus süsiniku aatomit nagu glükoosis. Et glükoosis avalduvad aldehyüdid oma-

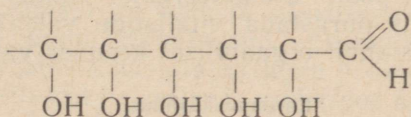
dused, siis peab tema molekul sisaldama aldehyüdrühma $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ mis, omades üht vaba valentsi, võib asetseda ainult ahela lõpul:



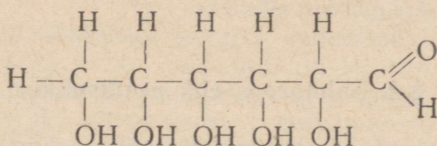
3. Glükoos moodustab hapetega estreid, näiteks võib ta anda estri koostisega $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5$. Metallidega annab glükoos alkoholaate nn. s a h h a r a a t e. Et glükoosil on rida omadusi, mis on omased alkoholidele, siis peab tema molekulis esinema ka hüdrosüülrühm. Teades glükoosi estrite koostist, on kerge leida tema molekuli koostisse kuuluvate hüdrosüülrühmade arvu.

Glükoosi estri $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5$ valemist nähtub, et glükoosi ühe molekuli kohta tuleb viis äädikhappe happejääki $\left[\frac{1}{(\text{CH}_3\text{COO})} \right]$ ning et selle estri seebistumisel saadakse glükoosi ühe molekuli kohta viis äädikhappe molekuli (CH_3COOH). Järelikult on glükoosi molekulis viis hüdrosüülrühma ja ta on seega vieaatomiline alkohol.

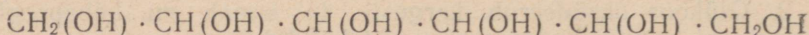
Süsiniku ühe aatomiga võib, nagu on reegel, ühineda ainult üks hüdrosüülrühm. Seetõttu peavad glükoosi molekulis olema aatomid seostatud omavahel järgmiselt:



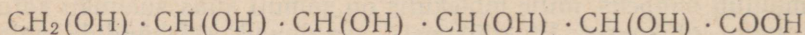
Küllastades süsiniku aatomite vabu valentse vesiniku aatomitega, saame glükoosi struktuurvalemi:



Glükoosi sellist ehitust kinnitab veel asjaolu, et glükoosi redutseerimisel saadakse normaalse ahelaga paljuaatomiline alkohol:

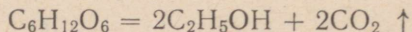


ning et glükoosi oksüdeerimissaaduseks on hape:

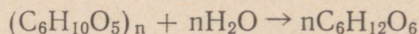


Seega on glükoosid samaaegselt nii alkoholid kui ka aldehüüdid, s. t. nad on aldehüüdalkoholid.

Glükoos on võimeline käärima, s. t. teatud mikroorganismide (pärmiseente, bakterite jt.) toimel laguneb ta alkoholiks ja süsihappegaasiks:



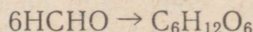
Tööstuses saadakse glükoosi tärglise ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n keetmisel lahjendatud väävelhappega rõhu all temperatuuril 150°.



Sõltuvalt keetmise tingimustest (kestusest) saadakse kas siirupit (32 kuni 40% glükoosi sisaldav kollakaspruun vedelik) või tehnilist glükoosi, mis sisaldab 65 kuni 99% glükoosi. Puhast glükoosi saadakse tehnilise glükoosi puhastamisel.

Glükoosi tarvitatakse kondiitritööstuses, tekstiilitööstuses ja redutseerijana mõnes teises tööstusharus. Arstiteaduses tarvatakse glükoosilahust teatud haiguste puhul verre süstimiseks. Glükoosi tarvitatakse ka tablettide jm. valmistamisel.

Esimese kunstliku suhkru, koostisega $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, sünteesis formaldehüüdist lubjapiima juuresolekul 1861. aastal *A. M. Butlerov*. Selle sünteesiga näitas ta, et kuus formaldehüüdi molekuli võivad üksteisega liitudes muutuda suhkrutaoliseks aineks, koostisega $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Sellel sünteesil oli väga suur teaduslik tähtsus, sest ta aitas süsiniku taimede poolt assimileerimise tundmaõppimist ning võimaldas lõplikult purustada vitalistide valeliku teooria «elujõust», mis XIX sajandil orgaanilises keemias valitses.

Kordamisküsimusi.

1. Missuguse üldvalemiga on võimalik avaldada süsivesikute koostist?
2. Kirjuta glükoosi struktuurvalem.
3. Missuguste katsete abil võib tõestada glükoosi molekuli ehitust?
4. Kirjelda glükoosi omadusi.
5. Kuidas saadakse glükoosi tööstuses?

§ 2. Sahharoos ehk peedisuhkur.

Peedisuhkrut tuntakse roosuhkru, sukroosi ja suhharoosi nime all. Nimetused «peedisuhkur» ja «roosuhkur» on tingitud vaid sellest, kas suhkru saamise lähteaineks oli suhkrupeedi või suhkruroo mahl.

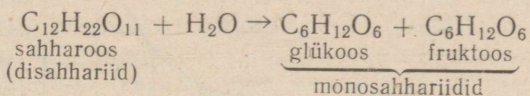
Sahharoos on taimeriigis väga levinud aine, koos glükoosiga leidub teda taimede lehtedes ja viljades. Suuremates kogustes leidus sahharoosi veel vahtras, palmides ja maisis.

Oma füüsikaliste omaduste poolest on sahharoos vees kergesti lahustuv magusa maitsega valge kristalne aine. Ta on glükoosist ligikaudu poolteist korda magusam.

Ettevaatlikul soojendamisel sulab sahharoos temperatuuril 186° ning tardub jahtumisel nn. põletatud suhkruks.

Sahharoosi soojendamisel sulamistemperatuurist veidi kõrgemal temperatuuril värvub ta pruuniks ja muutub jahtumisel kibeda maitsega aineks, mida nimetatakse k a r a m e l l i k s.

Oma keemiliste omaduste tõttu on sahharoos võimeline reageerima veega, s. t. hüdrolüüsuma. Hüdrolüüsimisel lõhustub sahharoosi molekul pärast ühe vee molekuli liitmist kaheks monosahhariidi molekuliks, ja nimelt glükoosi ning selle isomeeri fruktoosi molekulideks:



Puhta veega hüdrolüüsub sahharoos väga aeglaselt (1500 aastat on tarvis selleks, et 50% antud sahharoosikogusest lõhustuks tavalisel temperatuuril monosahharoosideks). Sahharoosi hüdrolüüsumine aga kiireneb miljoneid kordi katalüsaatorite (lahjendatud hapete, eriti fermentide) toimel.

Suhkru valmistamine suhrupeedist toimub järgmiselt. Esmalt lõigatakse suhrupeedid vastava lõikemasina abil peenteks viiludeks, mis seejärel asetatakse spetsiaalsetesse raudnõudesse (difuusoritesse), kus sooja vee abil kogu suhkur neist välja uhetakse.

Saadud suhkrumahl on tumeda värvusega ja sisaldab peale sahharoosi veel palju kõrvalaineid. Lisandite kõrvaldamiseks lisatakse suhkrumahlale kustutatud lupja $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, mille toimel kõrvalained sadestuvad helvestena, sahharoos aga jääb lahusesse. Lubja ülejäägi kõrvaldamiseks juhitakse suhkrumahlasse süsihappegaasi (CO_2), mis kustutatud lubjaga reageerides annab vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi (CaCO_3). Sadestuv kaltsiumkarbonaat võtab enesega kaasa suhkrulahuses olevad helbed ja muu hägu.

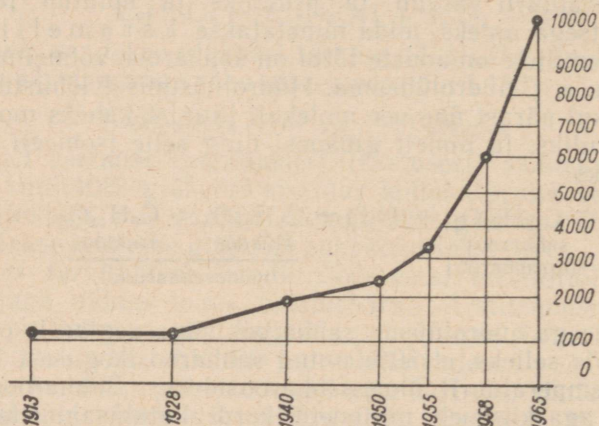
Suhkrumahl eraldatakse seejärel sademest filtreerimise teel, millele järgneb juba puhta suhkrumahla kontsentreerimine spetsiaalsetes vaakuum-aurutajates suhkrusiirupiks. Vaakuum-aurutajates keeb vedelik normaalsest keemistemperatuurist madalamal temperatuuril ning neis pole karta suhkru põhjakõrbemist.

Suhkrusiirupi jahtumisel tekkinud suhkrukristallid eralda-

¹ Müügil olev suhkur sulab temperatuuril 160° .

takse siirupist separaatorite abil. Saadud toorsuhkur, mis sisaldab ligikaudu 97% sahharoosi, allutatakse teistkordsele puhastamisele — rafineerimisele.

Rafinaadi saamiseks soojendatakse toorsuhkrulahust kondiisõega, filtreeritakse ta seejärel ja aurutatakse teda uuesti. Sel viisil puhastatud ja kontsentreeritud suhkru siirup valatakse vormidesse, kus ta kristalliseerub. Tahkunud suhkur kuivatatakse vaakuumkambrites.



Joonis 59. Suhkru tootmine Nõukogude Liidus (tuhandetes tonnides).

Suhkur on suure tähtsusega toiduaine, sest inimese organism omastab seda kiiresti ja kergesti. Suhkrut tarvitatakse peale selle veel arstiteaduses pulbrite, siirupite ja mikstuuride valmistamisel.

Sahharoos on meil hästi tuntud ja väga laialdaselt tarvitatav suhkur, mida toodetakse väga suurtes kogustes. NSV Liidus valmistatakse suhkrut eranditult suhkrupeedist, mis sisaldab 16—20% sahharoosi (suhkruroos on teda seevastu 14—26%).

Suhkru toodangu kasvu Nõukogude Liidus iseloomustab järgmine diagramm (joonis 59).

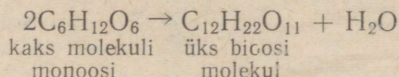
Kordamisküsimusi.

1. Kus esineb sahharoos looduses?
2. Nimetada sahharoosi omadusi.
3. Kuidas saadakse tööstuses sahharoosi?

§ 3. Monosahhariidid ja polüsahhariidid.

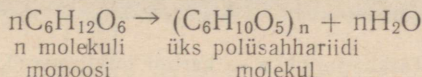
Viinamarjasuhkur ($C_6H_{12}O_6$) on lihtsuhkrute ehk monosahhariidide (ka monooside) tähtsamaid esindajaid. Monosahhariide on väga palju. Tuntakse monosahhariide, mille molekulides on 4, 5 ja 6 süsiniku aatomit. Monosahhariidide molekulid võivad fermentide ja katalüsaatorite toimel liituda üksteisega suuremateks molekulideks, mispuhul muutuvad ka nende füüsikalised ja keemilised omadused.

Nii näiteks eraldub kahe monosahhariidi-molekuli liitumisel üks molekul vett ja tekib uus süsivesinik, nn. kaksiksuhkur ehk disahhariid (ka bioos):



Disahhariidide (biooside) näiteks on roo- ehk peedisuhkur (sahharoos), piimasuhkur (laktoos) ja mitmed teised ained.

Enam kui kahe monosahhariidi-molekuli liitumisel ja vee molekulide eraldumisel tekivad juba keerukama koostisega süsivesikud, nn. polüsahhariidid (ka polüoosid):



Polüsahhariidide näiteks on tärklis, tselluloos ja mitmed teised ained.

Seega näeme, et süsivesikud jagunevad kolme suurde rühma:

- 1) monosahhariidid (monoosid) ehk lihtsuhkrud,
- 2) disahhariidid (bioosid) ehk kaksiksuhkrud,
- 3) polüsahhariidid (polüoosid).

Eesliide «mono-» tähendab kreeka keeles «üksik-», «ühe-», «bi-» tähendab ladina keeles «kaksik-», «kahekordne», «di-» tähendab kreeka keeles «kaksik-», «kaks», «polü-» tähendab kreeka keeles «palju-», «hulk-».

§ 4. Tärklis.

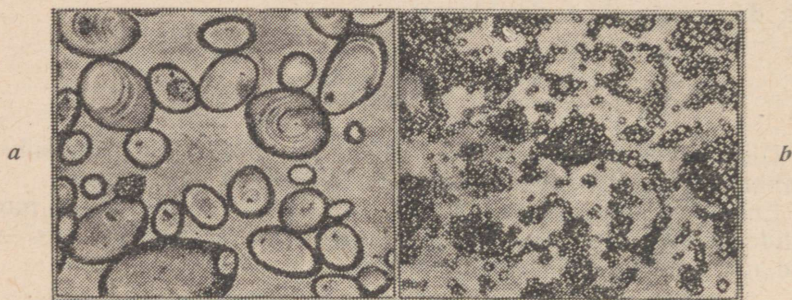
Tärklis kuulub keemiliselt polüsahhariidide hulka. Ta esineb taimerakkudes terakestena, millede kuju ja suurus sõltuvad taime liigist. Nii näiteks on riisi tärkliseterad väga väikesed, kartuli tärkliseterad aga suured ja kihilise ehitusega (joon 54). Mikrooskoobi abil on võimalik määrata tärklise päritolu. Tärklis lades tub taimede seemnetes ja mugulates.

Kartulimugulad sisaldavad ligikaudu 20% tärklist, riisiterad 77%, nisuterad 64—65%. Ka rukki-, kaera-, maisi- ja teiste taimede terad sisaldavad tärklist.

Tärklis on vees lahustumatu valge pulber. Veega soojendamisel tärkliseterad punsvavad ja moodustavad klištri.

Tärklisele iseloomulik on ta omadus värvuda külmas olekus joodilahuse toimel siniseks. Tekkinud värvus kaob soojendamisel, ilmub aga uuesti jahtumisel.

Analüüsi andmete põhjal võib süsinikust, vesinikust ja hapnikust koosneva tärklise keemilist koostist avaldada valemiga $C_6H_{10}O_5$. Sellest valemist ei selgu aga veel tärklise molekuli ehitus ja molekulaal. Paljude teadlaste kauaaegsete uurimiste põhjal on kindlaks tehtud, et tärklise molekulid koosnevad aatomite-



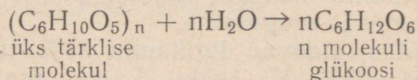
Joonis 60. Tärkliseterad: *a* — kartuli tärkliseterad, *b* — riisi tärkliseterad.

rühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis omavahel on seostatud ahelateks. Samuti pole veel korda läinud määrata tärklise täpset molekulaalu, kuid on teada, et see ulatub sadadesse tuhandettesse. Seetõttu võib tärklise lihtsustatud valemina kasutada järgmist: $(C_6H_{10}O_5)_n$, kus täht «n» pärast sulgusid tähistab sulgudes oleva rühma suurt kordumiste arvu.

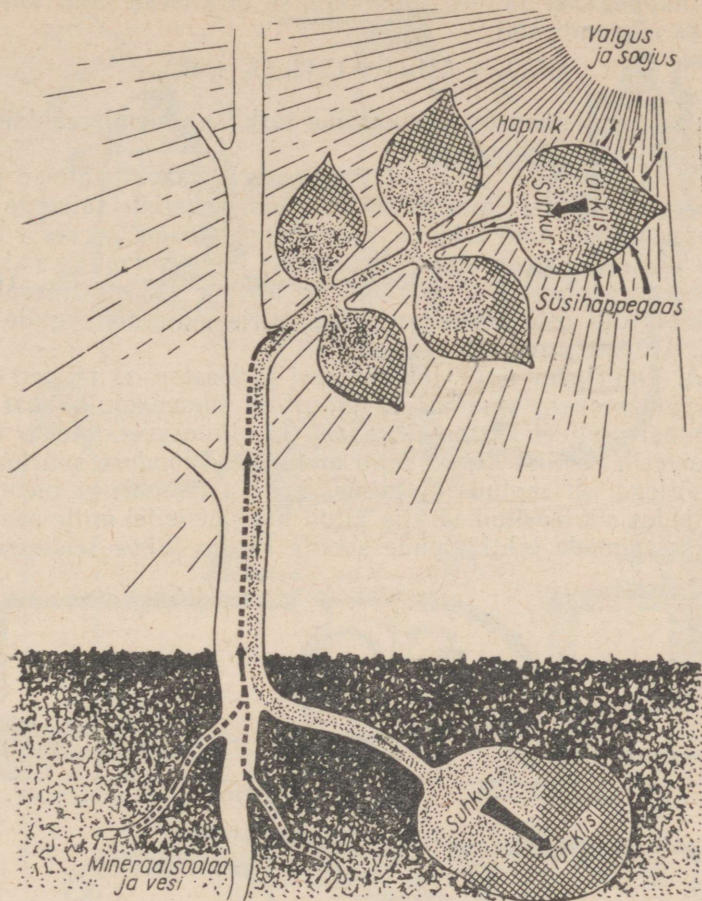
Tärklis, samuti nagu kõik liitsüivesikud, hüdrolyüsib hapete või fermentide juuresolekul, liites seejuures vett. Hüdrolyüsil tekib vees lahustumatust tärklisest algul vees lahustuv tärklis. Seejärel tekivad ikka vähem ja vähem keerukad ained, nn. dekstriinid. Tärklise hüdrolyüsi lõppsaadus on glükoos. Seega toimub tärklise hüdrolyüsi järk-järgult ja seda võib kujutada järgmise skeemi abil:

Tärklis → lahustuv tärklis → dekstriinid → glükoos.

Võttes arvesse ainult lähteaine — tärklise — ja lõppsaaduse — glükoosi, võib tärklise hüdrolyüsi avaldada järgmise reaktsiooni võrrandi abil:



Süivesikute hüdrolyüsi avastas esimesena vene teadlane aka-



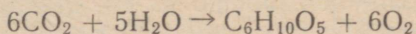
Joonis 61. Suhkru süntees ja tärklise ladestumine rohelistes taimedes.

deemik K. S. Kirhgof (1811), kes tärklise soojendamisel vävelhappega sai glükoosi. Kirhgofi menetlus leidis kiiresti kasutamist tööstuses siirupi ja glükoosi saamisel.

Tärklis tekib taimede rohelistes lehtedes. Tema olemasolu võib avastada valguses kasvavates rohelistes lehtedes. Kui aga asetada taim pimedasse, siis teatud aja pärast tärklis kaob lehtedest.

Taimedes tärklise tekkimise küsimuse selgitamisega on tihti seotud orgaaniliste ainete süntees anorgaanilistest ainetest, sest taimelehtedes muunduvad anorgaanilised ained — süsihappegaas ja vesi — orgaaniliseks aineks — tärkliseks. See protsess teostub taimelehe rakkudes leiduvates klorofülliterakestes.

Süsihappegaasi ja vee muundumist tärgliseks võib kujutada järgmise võrrandi abil:



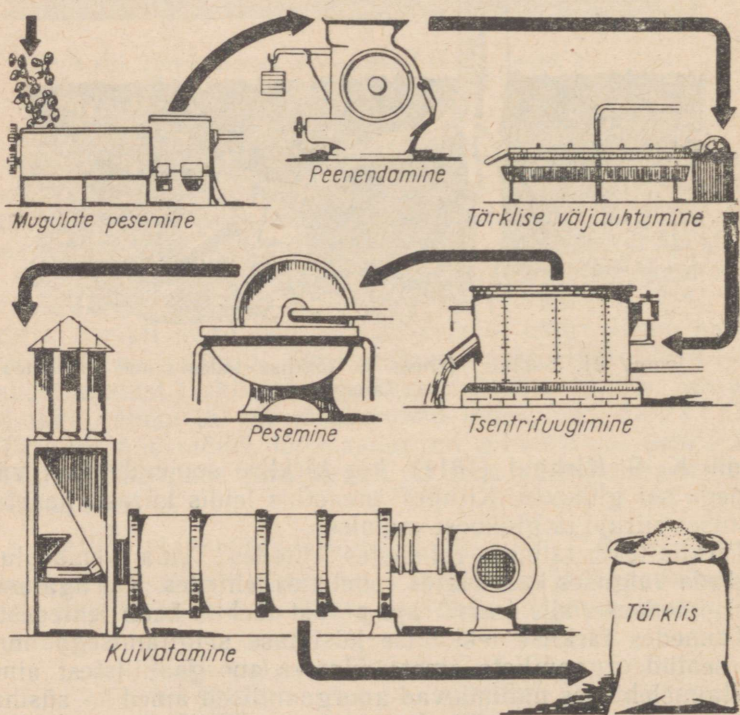
Nimetatud reaktsioon on vastupidine tärglise põlemisreaktsioonile ning on ühtlasi endotermiline.

Tärglise sünteesimiseks vajaliku energia saavad taimed päikeselt. Süsihappegaasi õhust adsorbeerimist roheliste taimede poolt ning orgaanilise aine tekkimist süsihappegaasist ja veest klorofüllil ja päikesevalguse abil nimetatakse fotosünteesiks.

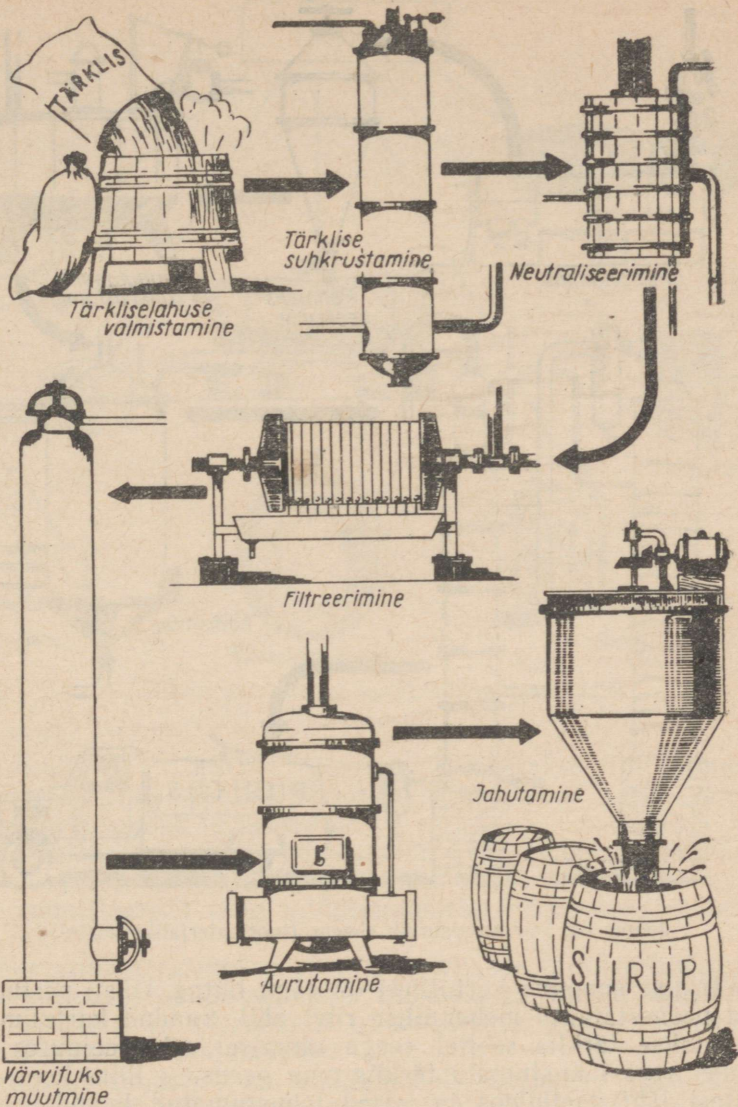
Fotosünteesi-protsessi ja roheliste lehtede klorofüllil-terakestes oleva klorofülliliosa selles protsessis uuris suur nõukogude teadlane K. A. Timirjazev.

K. A. Timirjazev uuris fotosünteesi ja tõestas, et taimed omastavad päikeseenergia mõjul ja klorofüllil olemasolul õhust süsihappegaasi ning et süsihappegaasist ja pinnaseveest tekib taimes süsivesik tärglis. Nii oli lahti mõtestatud looduse suurim protsess, millega on seotud nii taime- kui ka loomariigi olemasolu.

Lehtedes sünteesitud tärglis allub hüdrolüüsile, mille saadused juhitakse taimede juhtkimpude soonte kaudu taime teistesse osa-



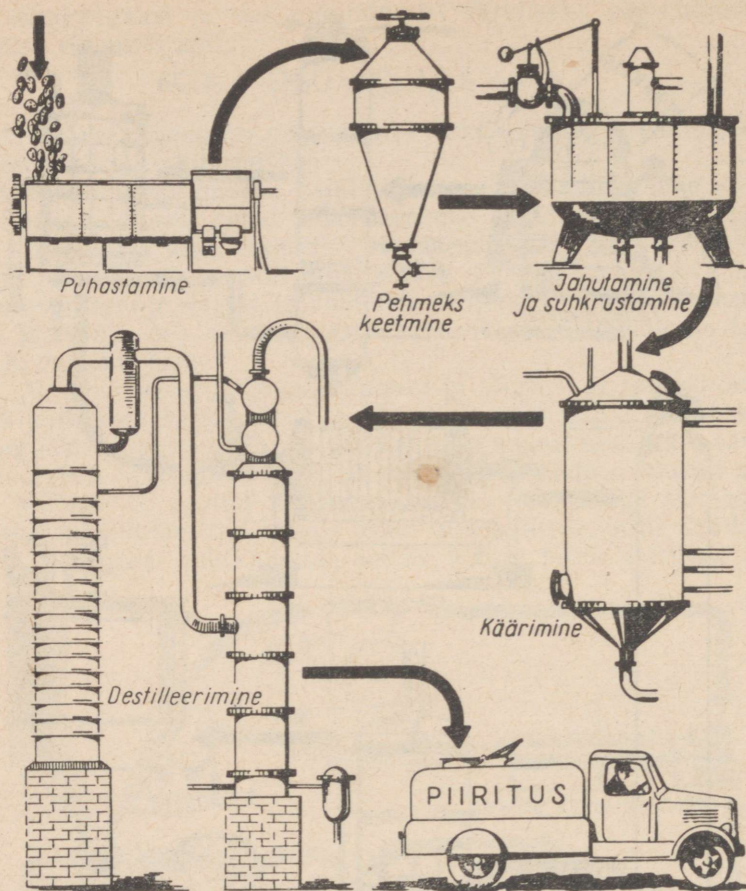
Joonis 62. Tärglise valmistamine kartulitest.



Joonis 63. Siirupivabriku skeem.

desse, kus neid kasutatakse kas uute rakkude ja kudede moodustamiseks vajalike ainetena või energia-allikana, või muudetakse uuesti tärkliseks, mis ladestub varuna taimede mugulates, juurtes, seemnetes ja teistes osades (joon. 61).

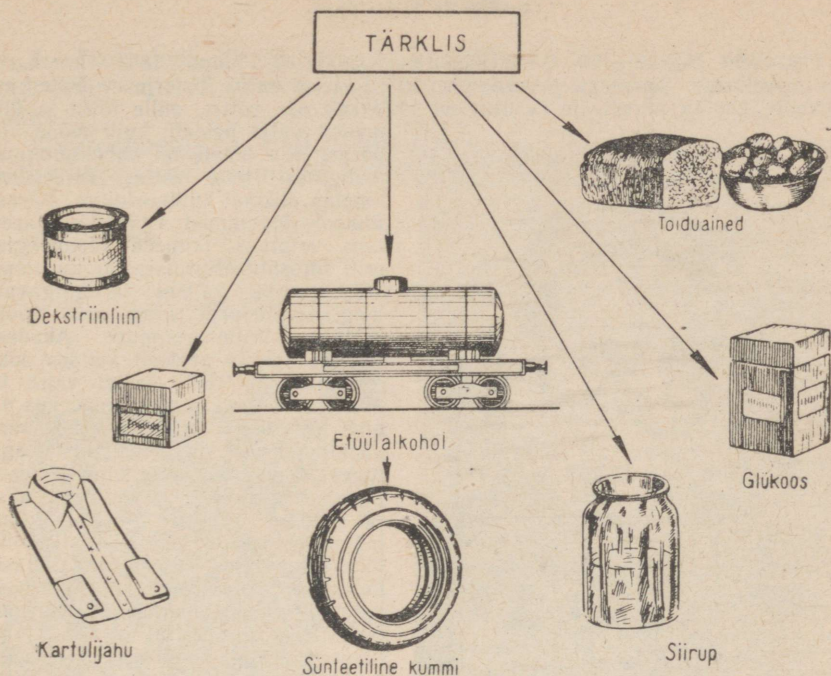
Tärklis on inimesele tähtsamaid toiduaineid.



Joonis 64. Piiritusevabriku skeem (toormaterjaliks kartul).

Tärglise saamine kartulitest on väga lihtne. Hästi pestud kartulid peenestatakse mehaanilise riivi abil. Saadud kartulimassist eraldatakse tärglis sõeltel veega uhtmise teel. Seejuures läheb külmas vees lahustumatu tärglis oma peensuse tõttu koos veega sõeltest läbi, tselluloos ja teised lahustumatud lisandid jäävad aga sõelale. Uhtmisel saadud nn. tärglisepiima lastakse seista anumates, kus tärglis põhja sadestub. Puhastatud ja kuivatatud tärglist nimetatakse tavaliselt kartulijahuks.

Glükoosi valmistamise lähteaineks on tärglis. Selleks keedetakse tärglist mitu tundi koos lahjendatud väävelhappega autoklaavides. Hüdrolüüsi tõttu muutub tärglis osaliselt glükoosiks. Väävelhappe kõrvaldamiseks lisatakse seejärel lahusele kriiti (CaCO_3), mis väävelhappega reageerides annab vees lahustumatu



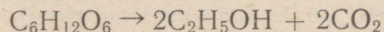
Joonis 65. Tärklise kasutamise skeem.

kaltsiumsulfaadi (CaSO_4). Viimane eraldatakse filtreerimisel, mille järel lahus kontsentreeritakse. Saadakse veniv magus mass — tärklise- ehk kartulisiirup.

Peale glükoosi sisaldab siirup veel rohkesti dekstriine. Siirupit tarvitatakse keediste, kompekkide, küpsiste ja teiste toiduainete valmistamisel ning mitmesugusteks tehnilisteks otstarveteks.

Tahke viinamarjasuhkru saamiseks viiakse tärklise hüdroolüüs lõpuni, seejuures saadakse enam glükoosi ja vähem dekstriine. Neutraliseeritud ja filtreeritud glükoosilahus kontsentreeritakse glükoosi kristallide eraldumiseni.

Tärklisest saadakse ka etüülalkoholi. Seejuures muudetakse tärklis algul glükoosiks ferment *d i a s t a s i* toimel, mis viiakse valmistatud segusse eriti selleks lisandatava linnase (kasvatamäläinud odraterad) koostises. Seejärel muutub tekkinud glükoos ferment *s ü m a a s i* toimel, mida toodavad teatud pärmiseened, etüülalkoholiks ja süsihappegaasiks:



Tärklisel on suur tähtsus rahvamajanduses. Teda kasutatakse paljude ainete valmistamisel.

Kliment Arkadjevitš Timirjazev sündis 3. juunil 1843 Peterburis progressiivsete vaadetega perekonnas. 1861. aastal astus Timirjazev Peterburi ülikooli, kus ta üliõpilaste rahutustest aktiivselt osa võttis, mille tõttu ta ülikoolist välja heideti, kuid mõne aja pärast aga lubati tal vabakuulajana loengutest osa võtta. Timirjazev lõpetas ülikooli kuldmedaliga. Pärast ülikooli lõpetamist valis Timirjazev oma erialaks taimede füsioloogia, eriti fotosünteesiprofesside uurimise.



K. A. Timirjazev (1843—1920).

1872. aastal kaitses ta hiilgavalt magistriväitekirja ning asus tööle Moskva Põllumajanduse Akadeemiasse, kus ta peatselt kaitses doktoriväitekirja. 1877. aastal valiti ta Moskva ülikooli professoriks, kus ta oma loengutega saavutas kohe suure populaarsuse. Tsaarivalitsus aga luges Timirjazevi mõju üliõpilastesse endale kahjulikuks, ja kui 1892. aastal suletud «rahutu» Moskva Põllumajanduse Akadeemia uuesti oma ukсед avas, siis Timirjazevit tagasi-kutsutud professorite hulgas enam polnud. Reaktsioonilise haridusministri tegevuse tõttu oli ta juba haige mehana sunnitud 1911. aastal lahkuma ka Moskva ülikoolist. Sellest hoolimata ei katkestanud ta oma teaduslikku ega ajakirjanduslikku tööd.

Määratu rõõmuga tervitas Timirjazev Suurt Sotsialistlikku Oktoobri-revolutsiooni, mis andis võimu tööliste ja talupoegade kätte. Kaks ja pool aastat, mis Timirjazev nõukogude võimu ajal elas, olid ta teadusliku tegevuse erilise tõusu aastateks. Haigusest hoolimata võttis Timirjazev saadikuna Moskva Nõukogu tööst loovalt osa. Ta pühendas kogu oma hiilgava publitsisti-talendi kodanluse kritiseerimisele ja uue võimu kindlustamisele. Timirjazevi tööd hindas kõrgelt V. I. Lenin, kes temale 1920. aastal saadetud kirjas ütles järgmist: «Suur tänu Teile Teie raamatu ja hea sõna eest. Ma olin otse vaimustuses, lugedes Teie märkusi kodanluse vastu ja nõukogude võimu poolt.»

Timirjazev suri 28. aprillil 1920. Helge mälestus temast säilib kustumatul meie inimeste südamesis.

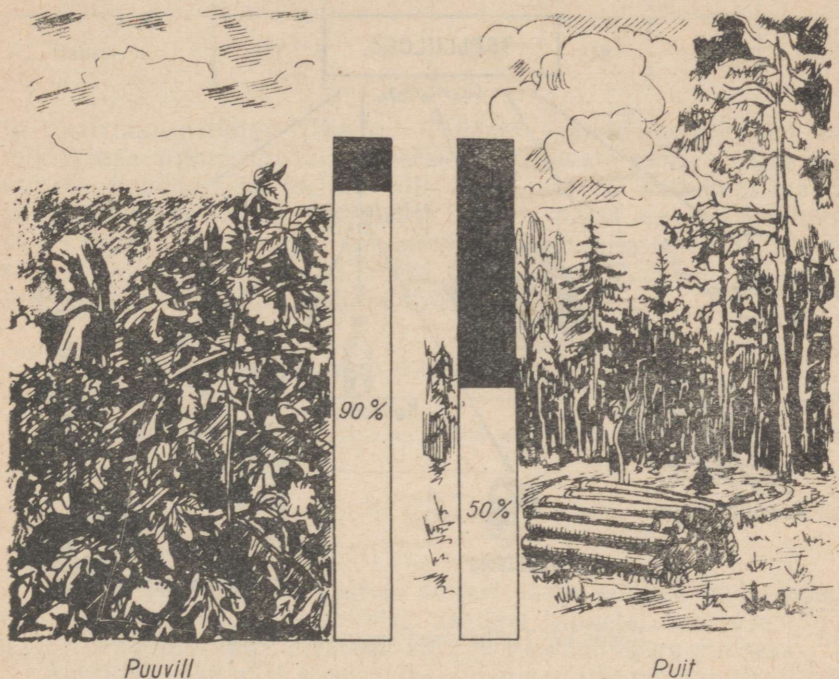
Kordamisküsimusi.

1. Kus esineb tärkelis looduses?
2. Millised on tärkliste omadused?
3. Kuidas tekib tärkelis?
4. Missuguseid aineid võib saada tärkliste hüdrolüüsi?
5. Andke fotosünteesi mõiste. Kes uuris fotosünteesi?
6. Kuidas saadakse ja kus kasutatakse tärklist?

§ 5. Tselluloos.

1. **Tselluloos.** Tselluloos ehk kiudaine on taimeriigis väga levinud aine, millest koosnevad taimerakkude seinad (*cellula* — rakk).

Hügrokoopiline vatt, puuvillased ja linased kangad ning paber koosnevad peamiselt tselluloosist.



Joonis 66. Tselluloosi sisaldus puuvillas ja puidus.

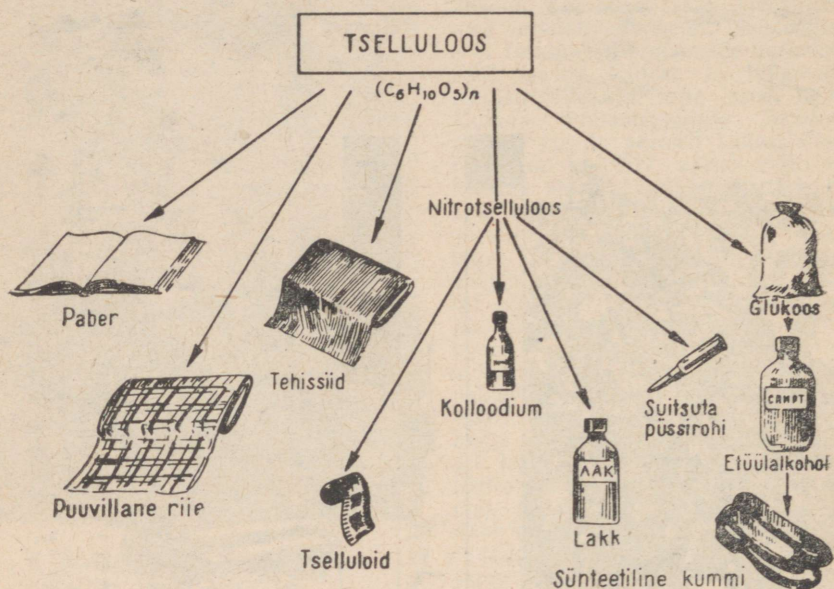
Tselluloosi esineb looduses kõige puhtamal kujul puuvillas, mis sisaldab 85—90% tselluloosi ja 6—8% vett. Okaspuude puidus on ligikaudu 50% tselluloosi, lehtpuudel veidi vähem.

Tselluloosi koostis avaldub sama valemiga mis tärgliselgi — $C_6H_{10}O_5$. Nagu tärglis, nii koosneb ka tselluloos aatomite rühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis üksteisega on ühendatud järjestikku, moodustades seega väga pikki ahelaid või nn. niitmolekule, millede molekulaal on väga suur — 300 000 kuni 500 000 h.-ü. Samuti kui tärglisel, avaldatakse ka tselluloosi koostis lihtsustatud valemi $(C_6H_{10}O_5)_n$ ehk $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ abil. Viimases valemis avaldub katseliselt kindlaks tehtud fakt, et igas $C_6H_{10}O_5$ rühmas on kolm hüdroksüülrühma.

Tselluloos ei lahustu vees, piirituses ega eetris ning on väga

püsiv lahjendatud hapete ja leeliste ning nõrkade oksüdeerijate toimele.

Tselluloos lahustub ainult vähestes lahustites; niisugusteks on: 1) vaskammoniaagilahus, mis saadakse vask(II)hüdrosüüdi $[Cu(OH)_2]$ lahustumisel ammoniumhüdrosüüdis, 2) tsinkkloriidi $(ZnCl_2)$ ja mõne teise soola soolhappelised lahused ja 3) kontsentreeritud väävelhape.



Joonis 67. Tselluloosist saadavad tooted.

Harilikul temperatuuril tselluloosisse ei mõju lahjad happed ega leelised. Soojendamisel lahjade hapete toimel tselluloos hüdrolyüsib, kusjuures lõppsaaduseks on glükoos.

Kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe segu toimel moodustuvad tselluloosi lämmastikhappeestrid — nitrotselluloos.

Tselluloos omab rahvamajanduslikust seisukohast väga suurt tähtsust, kuna ta on lähteaineks paberi, kunstiidi, etüülalkoholi, lõhkeainete, riidekangaste jne. tootmisel.

Revolutsioonieelsel Venemaal oli tselluloosi- ja paberitööstus väga nõrgalt arenenud. Nõukogude võimu aastail aga on sel alal saavutatud suurt edu (tabel 22).

2. Paberi tootmine. Tänapäeval valmistatakse paberit tselluloosist, mida saadakse puidust kas sulfit- või sulfaatmenetlusega. Sulfitmenetlusega töödeldakse puit kaltsiumvesiniksulfitilahusega $[Ca(HSO_3)_2]$, sulfaatmenetlusega aga naatriumhüdrosüüdi $(NaOH)$

Tselluloosi ja paberi tootmise kasv Nõukogude Liidus
(toodang tuhandetes tonnides).

Aastad	1913. a.	1917. a.	1928. a.	1940. a.	1956. a.	1965. a.
Tselluloos	41	26	86	529	1856	4800
Paber	197	155	284	812	1993	3500

ja naatriumsulfiidiga (Na_2S). Puidust saadud tselluloosist valmistatakse mitmesuguseid paberisorte. Odavate paberisortide saamiseks lisandatakse tselluloosile väiksemal või suuremal määral peenestatud puitu, nn. puitmassi. Selline paber aga on tselluloosist valmistatud paberist tunduvalt nõrgem ning muutub seisimisel, eriti valguse käes, kollaseks ja hapraks. Parimad paberisordid, näiteks rahapaber, valmistatakse kaltsudest.

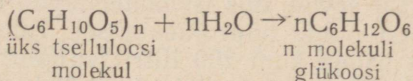
Paberi toodang Eesti NSV-s (tuhandetes tonnides).

Aastad	1940. a.	1945. a.	1950. a.	1955. a.	1956. a.	1965. a.
Paber	21,6	8,1	37,7	51,4	72,3	119,0

Külma väävelhappe kestval toimel tselluloosisse hüdrolüüsib viimane osaliselt. Hüdrolüüsi saadust nimetatakse amüloidiks. Amüloid nagu tärgliski värvub joodilahusega siniseks.

Amüloidi tekkimist kasutatakse tehnikas pärgamentpaberi valmistamiseks. Selleks asetatakse liimistamata paber mõneks sekundiks 80-protsendilisse väävelhappesse ning pestakse seejärel veega ja ammoniumhüdroksüüdilahusega. Paberipinnal tekiv amüloidikiht teeb paberi märgamatuks.

3. Tselluloosi hüdrolüüs ja etüülalkoholi saamine. Sarnaselt tärglilisele hüdrolüüsib tselluloos veega keemisel happe juuresolekul, mille tagajärjel tekib glükoos:

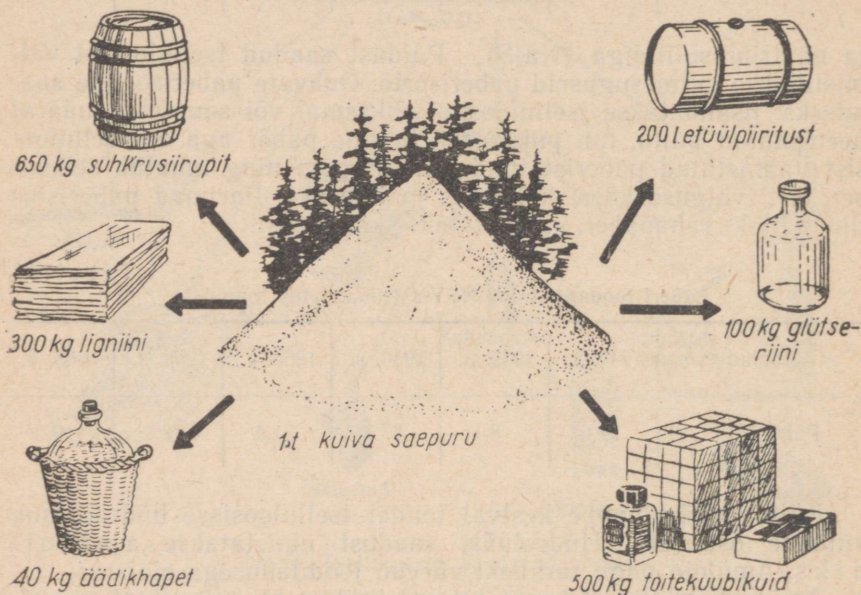


See reaktsioon teostub tänapäeval vabrikutes tööstuslikus ulatuses. Saadud glükoosi kasutatakse kas etüülalkoholi saamiseks või loomatoiduna.

Vaatleme nüüd menetlust, mille eesmärgiks on muuta puidus olev tselluloos täielikult glükoosiks ning viimasest saada etüül-

alkoholi. Puidu hüdrolüüsimeks sojendatakse saepuru autoklaavis lahjendatud väävelhappega 10 at rõhul. Pärast puidu hüdrolüüsimeist neutraliseeritakse väävelhape kaltsiumhüdrosüüdi- $[Ca(OH)_2]$ lahusega ning kõrvaldatakse tekkinud kaltsiumsulfaat ($CaSO_4$) filtreerimise abil. Saadud glükoosilahuse käärmissaaduseks ongi etüülalkohol (vt. joonis 50, lk. 107).

Glükoosi saadakse ka kõrvalsaadusena tselluloosi tootmisel. Puidu keetmisel kaltsiumvesiniksulfitilahusega $[Ca(HSO_3)_2]$ saadakse nn. sulfittselluloos, mis keetmise ajal osaliselt hüdrolüüsib glükoosiks ja sel kujul läheb tselluloosi tootmisel järelejäävasse



Joonis 68. Puidu keemiline töötlemine.

lahusesse nn. sulfiteelisesse. Viimasest saadakse (pärast puhastamist) glükoosi käärimeisel etüülalkoholi. Sel menetlusel võib saada 50—70 liitrit etüülalkoholi ühe tonni õhukuiva tselluloosi kohta.

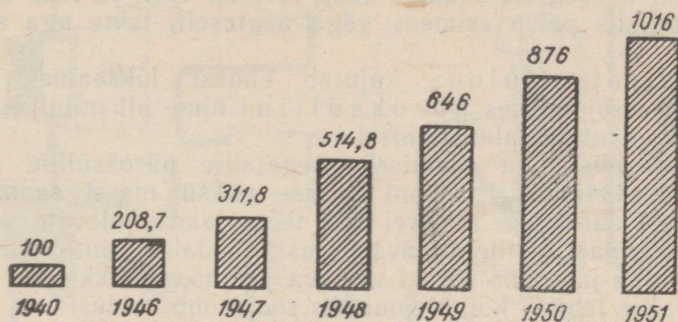
Hämmastavad on arvud, mis iseloomustavad etüülalkoholi ehk viinpiirituse saamist puidu hüdrolüüsimeisel. Tonnist kuivast puidust on võimalik saada kuni 200 liitrit viinpiiritust, s. t. et üks tonn puitu asendab ühe tonni kartuleid või 300 kg teravilja.

Viimasel ajal hakatakse suhkruainete tootmisel kasutama tselluloositööstuse jäätmeid. Teatavasti tekib ühe tonni tselluloosi tootmisel 10—12 tonni tootmisjääke. Uhes tonnis tootmisjääkides leiduvast suhkrust võib saada aga 10 liitrit 96% -list etüülalkoholi.

Tselluloosi hüdrolüüs omab väga suurt rahvamajanduslikku

tähtsust. NSV Liidus toodetakse viinpiiritust tööstuslikus ulatuses puidust juba 1935. aastast alates. Selle tööstuse arengu kasvu iseloomustab alljärgnev joonis (joonis 69).

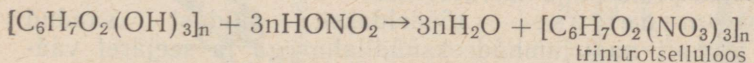
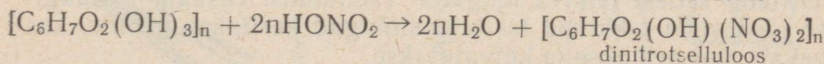
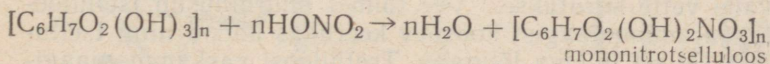
Vastavalt käesoleva seitseaastaku rahvamajanduse arendamise plaanile peab puidu baasil saadava etüülalkoholi tootmine suurenema 1965. aastaks 23 korda võrreldes 1958. aasta toodanguga.



Joonis 69. Puidu töötlemisjääkidest saadud etüülalkoholi tootmise kasv (protsentides).

4. Tselluloosi estrid. Hüdroksüülrühmade olemasolu tselluloosi molekulis võimaldab saada tselluloosi eetreid ja estreid. Mõningad tselluloosi estrid on väga suure praktilise tähtsusega, nii näiteks tselluloosi lämmastik- ja äädikhappe-estrid.

Tselluloosi lämmastikhappe-estrid ehk tselluloosinitraate saadakse tselluloosi töötlemisel kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappe seguga (väävelhape toimib ka siin vett neelava ainenä). Sõltuvalt reaktsiooni tingimustest, võib lämmastikhappe happejäägiga asendada kas üks, kaks või kõik kolm tselluloosi molekulis olevat hüdroksüülrühma. Reaktsiooni saadusi nimetatakse, sõltuvalt asendatud hüdroksüülrühmade arvust, mononitrotselluloosiks, dinitrotselluloosiks ja trinitrotselluloosiks; õigem on neid nimetada tselluloosi mononitraadiks, dinitraadiks ja trinitraadiks:



Mono- ja dinitrotselluloosi segu nimetatakse kolloksüliiniks ehk kolloodiiumvatiks ja ta on suure praktilise tähtsusega. Kolloksüliini lahustumisel etüülalkoholi ja dietüüleetri segus saadakse lahus, mida nimetatakse kolloodiiumiks. Kolloodiiumi kandmisel mingi eseme välispinnale jääb lahusti

aurumisel järele õhuke mono- ja dinitrotselluloosist kile. Viimast kasutatakse arstiteaduses väikeste haavade katmiseks, väikeste sidemete kinnitamiseks jne.

Kolloksüliinist, kamprist ja etüülalkoholist valmistatakse tselluloidi. Kolloksüliini kasutatakse ka nitrotselluloosist lakkide, kilede jm. valmistamiseks. Kolloksüliin on väga tulekar-detav. Kui üheaegselt süüdata tükk tavalist vatti ja tükk kolloo-diumvatti, siis põleb esimene väga aeglaselt, teine aga silma-pilkselt.

Trinitrotselluloos kujutab endast lõhkeainet, mida kasutatakse sõjanduses püroksüliini nime all miinide, pom-mide ja granaatide valmistamisel.

Suitsuta püssirohu saamiseks segatakse püroksüliini etüül-alkoholi ja dietüüleetri-ga kuni ühtlase paksu massi saamiseni. Seda massi surutakse seejärel läbi terasplaadis olevate avade, kusjuures temast, sõltuvalt ava kujust, saadakse linte, vardaid, toruke-si, niite jne., mis pärast vastava pikkusega tükkideks lõika-mist hoitakse lahusti kõrvaldamiseks sooja õhu voolus.

Mono-, di- ja trinitrotselluloosi tekkimise protsessi uuris üksik-asjaliselt vene suur teadlane D. I. Mendelejev.

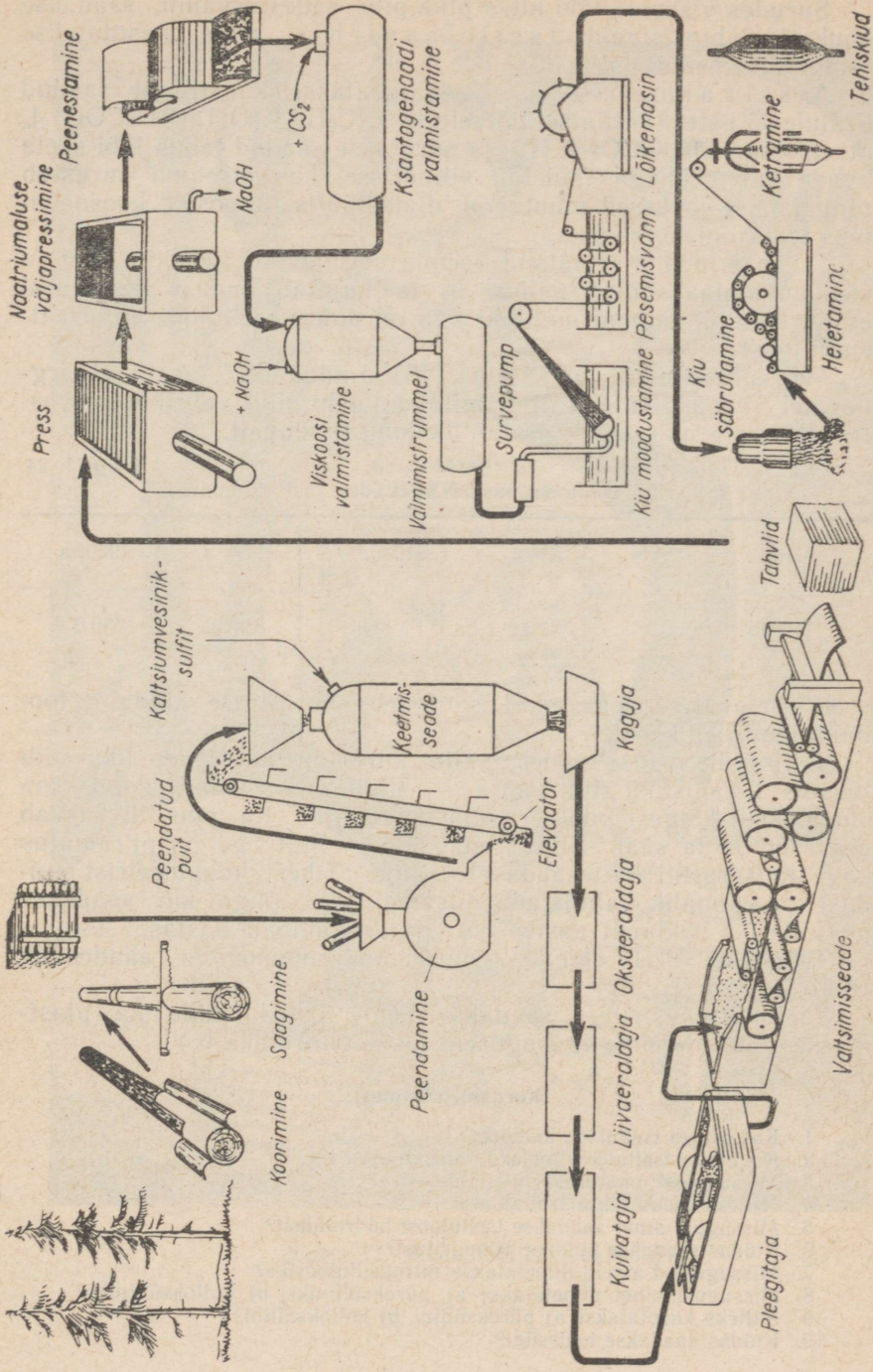
Tselluloosi äädikhappe-estrit ehk atsetüülselluloosi saadakse äädikhappe anhüdrüidi ($\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$), äädikhappe (CH_3COOH) ja katalüsaatori (väike kogus väävelhapet) segu toimet tselluloos-isse. Samuti nagu nitrotselluloosi saamisel lämmastikhappe toi-mel, on ka siin võimalik saada mono-, di- ja triatsetüülselluloosi.

Kõige rohkem levinud on diatsetüülselluloos [$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$]_n, mida kasutatakse tehissiidi, lak-kide jt. ainete valmistamiseks.

5. Tehissiid. Tehissiid on tselluloosist valmistatud lõng, mis oma välimuselt meenutab looduslikku siidi. Tänapäeval kasüta-takse tehissiidi saamiseks vaskammoniaak-, viskoos- ja atsetaat-menetlust.

Vaskammoniaakmenetlusel lahustatakse tselluloos vaskammoniaagi lahuses, mille järel saadud lahus läbi sõela peente avade vette surutakse. Vee toimet hüdrolüüsub tselluloos-ist, vasest ja ammoniaagist koosnev keerukas ühend ning tsellu-loos eraldub sellest läikiva lõngana. Tselluloosi vaskammoniaagi-lahuse joakestest tekkivad tselluloosilõngad keritakse poolile, kus järgnevalt nad pestakse ja kuivatatakse.

Viskoosmenetlusel töödeldakse puidust saadud tselluloosi esmalt naatriumhüdroksüüdilahusega ja seejärel vää-velsüsinikuga (CS_2). Tekkinud aine — ksantogenaadi lahusta-misel lahjendatud naatriumhüdroksüüdilahuses saadakse sitke siidimass, nn. viskoos, mida surutakse läbi sõela avade vää-velhappe- või naatriumvesiniksulfaadilahusesse. Sadestusvannis oleva happe toimet muutuvad viskoosijoakesed puhtast tselluloos-ist koosnevateks lõngadeks (joonis 70).



Joonis 70. Tehiskitudaine tootmine.

Surudes viskoosi läbi kitsa pika pilu sadestusvanni, saadakse õhukesi läbipaistvaid tsellofaanlehti, mida kasutatakse toiduainete pakkimiseks.

Atseta atmenetlusel lahustatakse kunstlikult saadud tselluloosi ester — diatsetüültselluloos $[C_6H_7O_2(OH)(CH_3COO)_2]_n$ atsetoonis $(CH_3-CO-CH_3)$ ja surutakse saadud lahus läbi sõela avade kuiva õhuga täidetud silindrisse, kus atsetoon aurustub ning lahuse joakesed muutuvad diatsetüültselluloosist koosneva tehsiidi lõngadeks.

Seega erineb atsetaatsiid keemia seisukohalt viskoossiidist ja vaskammoniaaksiidist selles, et ta kujutab endast tselluloosi estrit, kaks ülejäänud siidiliiki aga on puhas tselluloos (hüdraat-selluloos).

Tehissiidi hakati valmistama NSV Liidus 1925. aastal. Järgnevatel viisaastakutel ehitati mitu uut tehissiidi vabrikut ja vastavalt sellele suurenes tehissiidi toodang tunduvalt.

Tabel 24.
Tehissiidi toodangu kasv NSV Liidus (tuh. tonnides).

Aastad	1913. a.	1928. a.	1940. a.	1956. a.	1960. a.
Tehissiid	—	0,2	11,1	128,9	330,0

Käesoleval seitseaastakul suureneb sünteetilise kiudaine toodang kuni nei korda.

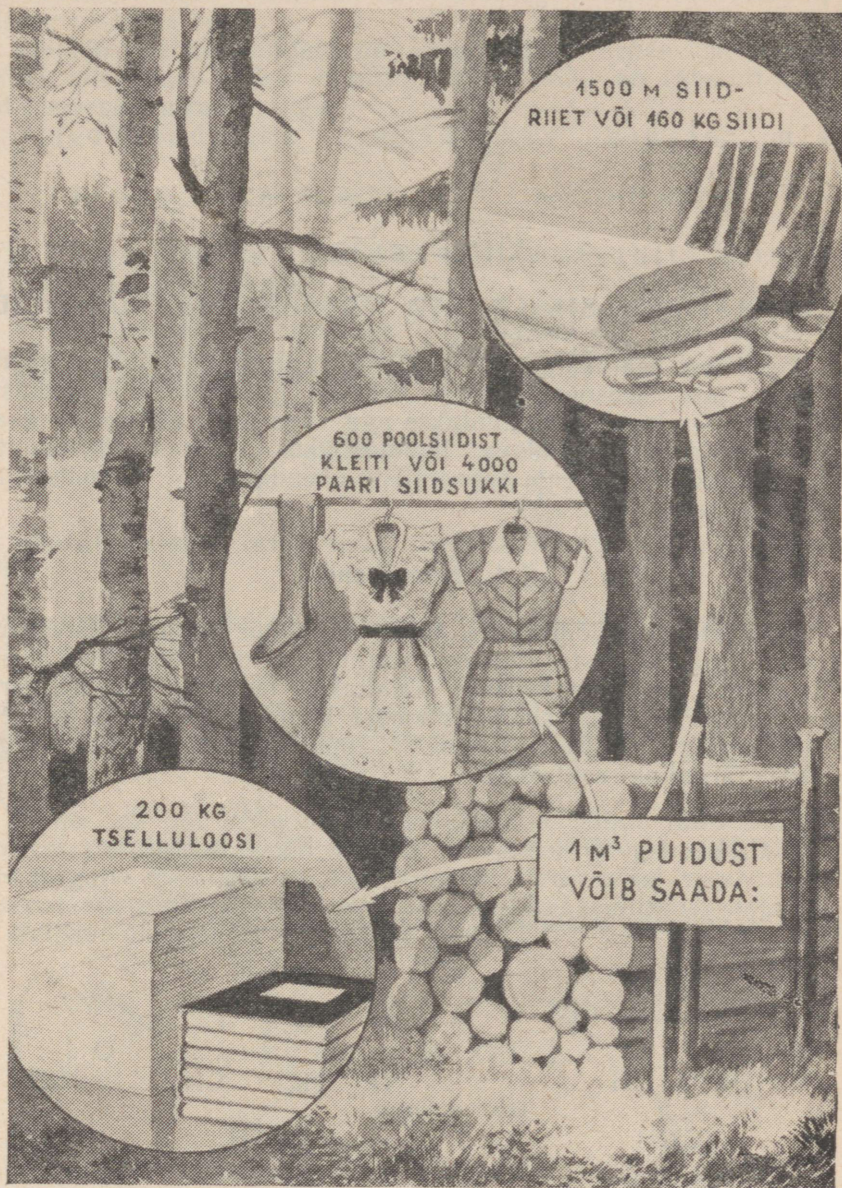
Tehissiiditööstus areneb palju kiiremini kui loodusliku siidi tööstus. Loodusliku siidi tootja — siiduss — annab kogu oma elu jooksul kõigest pool grammi siidilõnga. Ka puuvill kasvab aeglaselt ja ta saak sõltub ilmastikust. Puit aga on piiramatus koguses kergesti kättesaadav tooraine. Ühest kuupmeetrist puidust on võimalik valmistada niisama palju lõnga kui saadakse puuvilla 0,5 hektarilt aastas või villu 30 lambalt aastas.

Tehissiidi alal etendas suurt osa nõukogude akadeemik P. P. Sorõgin.

Tselluloosi estritest saadakse peale tehiskiudude ka plast-masse, fotofilme ning igasuguseid lakke (nitrolakk jt.).

Kordamisküsimusi.

1. Kus esineb tselluloos looduses?
2. Kirjutada tselluloosi molekuli struktuurvaleme.
3. Missugused omadused on tselluloosil?
4. Milleks kasutatakse tselluloosi?
5. Missugust ainet saadakse tselluloosi hüdrolüüsil?
6. Kuidas saadakse puidust viinpiiritust?
7. Missuguseid aineid nimetatakse nitrotselluloosiks?
8. Missugust ainet nimetatakse a) püroksüliiniks, b) kolloksüliiniks?
9. Milleks kasutatakse a) püroksüliini, b) kolloksüliini?
10. Kuidas saadakse tehissiidi?



Joonis 71. Puidu töötlemissaadused.

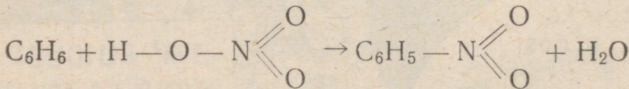
XIII peatükk.

LÄMMASTIKKU SISALDAVAD ORGAANILISED ÜHENDID.

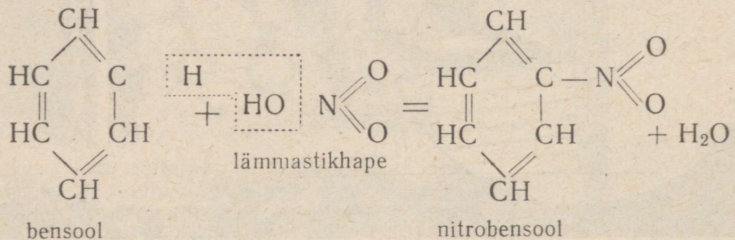
Eelmistes peatükkides tutvusime niisuguste orgaaniliste ühenditega, mis koosnesid ainult kolmest elemendist: süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Tuntakse aga väga palju selliseid orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lämmastikku. Tutvume tähtsamate lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ühenditega — nitroühendite ja amiinidega.

§ 1. Nitroühendid.

Nitroühendeid võib saada lämmastikhappe toimetel süsivesinikesse. Eriti kergesti annavad nitroühendeid aromaatsed süsivesinikud. Nende saamiseks toimitakse tavalisel temperatuuril aromaatsesse süsivesinikesse kange lämmastikhappe ja väävelhappe seguga. Näiteks lämmastikhappe reageerimisel bensooliga kulgeb järgmine reaktsioon:



mida on võimalik avaldada ka struktuursel kujul:



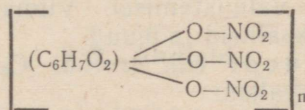
Selle reaktsiooni olemus seisab selles, et bensooli vesiniku aatom ühineb lämmastikhappe hüdroksüülrühmaga vee molekuliks, vabanenud aatomite rühmitused C_6H_5- ja $-\text{NO}_2$ aga liituvad nitrobensooli ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$) molekuliks. Et reaktsioonil tekki-

nud vesi kange lämmastikhappe toimet ei nõrgendaks, tuleb vesi kõrvaldada; selleks otstarbeks lisandatakse kanget väävelhapet, mis seob tekkiva vee.

Kõikidele nitroühenditele on iseloomustav nende ühesugune ehitus, mis seisab selles, et nitrorühm ($-\text{NO}_2$) on vahetult seotud süsivesiniku radikaaliga.

Nitroühenditeks nimetatakse aineid, mis sisaldavad nitrorühma $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$ ($-\text{NO}_2$) ning milles lämmastiku aatom on vahetult seotud süsiniku aatomiga.

Nitroühendite hulka ei kuulu aga nitrotselluloos, sest temas sisalduva nitrorühma lämmastiku aatom on vahetult seotud hapniku aatomiga, mis ilmneb näiteks nitrotselluloosi struktuurvalemist:



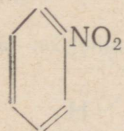
Sel põhjusel kuulub ka nitrotselluloos lämmastikhappe ja tselluloosi estrite hulka.

Reaktsiooni, mille abil saadakse nitroühendeid, nimetatakse nitreerimiseks.

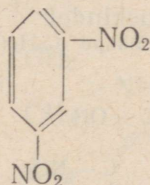
Aromaatsete süsivesinike nitreerimisel on võimalik viia süsivesiniku molekulis üks, kaks või kolm nitrorühma ning sel viisil saada ühendeid, mille molekulides on üks, kaks või kolm nitrorühma ja mida seetõttu nimetatakse mono-, di- või trinitroühenditeks.

Mono-, di- või trinitroühendite tekkimine sõltub täiesti tingimustest, milles reaktsioon toimub. Tavaliselt kulgeb reaktsioon järk-järgult. Nii tekib näiteks bensooli nitreerimisel algul nitrobensool, siis dinitrobensool ning alles seejärel trinitrobensool.

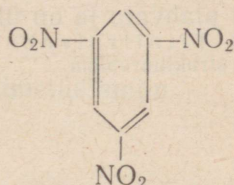
Sellised ühendid on järgmised:



nitrobensool



dinitrobensool



trinitrobensool

Aromaatsete süsivesinike nitroühendid on kas vedelikud või kollase värvusega kristalsed ained, mis ei lahustu ei vees ega hapete või leeliste lahustes. Paljud neist on lõhkeained.

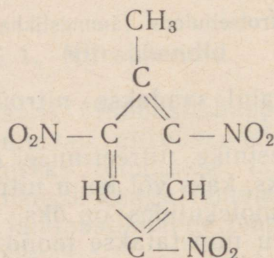
1. Kuidas saadakse nitroühendeid?
2. Missuguseid aineid nimetatakse nitroühenditeks?
3. Kirjutada mono-, di- ja trinitrobensooli struktuurvalemid.

§ 2. Tähtsamad nitroühendid.

1. Nitrobensool ($C_6H_5NO_2$) on värvuseta vedelik, mis vees ei lahustu. Tehniline nitrobensool on kollase värvusega. Nitrobensool keeb temperatuuril 211° , tema aurud on mürgised. Nitrobensoolil on tugev mõrumandli-lõhn, mille tõttu teda mõnikord tarvitatakse parfümeerias ka odava lõhnaainena «mirbani õli» ehk «mirbani essentsi» nime all.

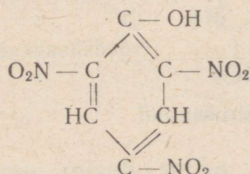
Nitrobensooli toodetakse suurtes kogustes ja tarvitatakse lähteainena aniliini valmistamisel. Viimasest saadakse omakorda värvaineid, lõhkeaineid ja muud.

2. Trinitrotoluool ehk trotüül $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, millel on järgmine struktuurvalem:



Trotüüli saadakse toluooli ($C_6H_5 \cdot CH_3$) nitreerimisel. Trotüül on kollase värvusega kristalne aine, mis sulab temperatuuril 81° . Ta on tugev lõhkeaine ja teda kasutatakse «tol» nime all mürskude ning pommide täitmiseks. Trotüül plahvatab ainult detonaatori mõjul. Põlema süüdatud trotüül põleb tahmava leegiga, ta ei plahvata ja on üldse käsitsuskindel.

3. Trinitrofenool ehk pikriinhape $C_6H_2(NO_2)_3OH$, millel on järgmine struktuurvalem:



Trinitrofenooli saadakse fenooli (C_6H_5OH) nitreerimisel. Trinitrofenool on kollane kristalne aine, mis sulab temperatuuril 122° . Ta on mõru maitsega ning

tugevate happeliste omadustega. Trinitrofenooli ehk pikriinhappe hüdrosüüli vesiniku aatom on asendatav metalli aatomiga, kusjuures saadakse pikriinhappe soolaid, mida nimetatakse pikraatideks. Näiteks naatriumpikraat $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONa$, pliiipikraat $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$.

Pikriinhape on väga tugevajouline lõhkeaine, mida tarvitatakse meliniidi, lüdiidi ehk rahvapärase nime «miinikollane» all suurtükimürskude täitmiseks. Pikriinhappe kui lõhkeaine suurimaks puuduseks on asjaolu, et ta soolad, eriti pliiipikraat, plahvatavad täiesti tühistel põhjustel; on küllalt üsna tühisest pliiipikraadi lisandist, et kogu meliniidimass plahvataks. Seepärast ei tohi tehastes, kus valmistatakse pikriinhapet, leiduda ühtegi pliist eset, mürskude sisemus aga peab olema kaetud lakiga.

Kordamisküsimusi.

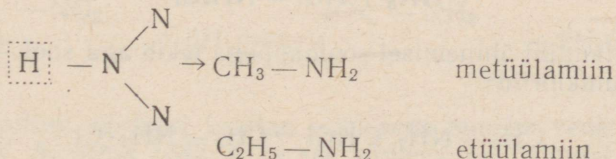
1. Kuidas saadakse nitrobensooli?
2. Nimetada nitrobensooli iseloomustavad omadused.
3. Kuidas saadakse trotüüli ja missugused on tema omadused?
4. Kirjutada trotüüli struktuurvalem.

§ 3. Amiinid.

Amiinideks nimetatakse ammoniaagi derivaate, milles üks või mitu vesiniku aatomit on asendatud süsivesiniku radikaaliga.

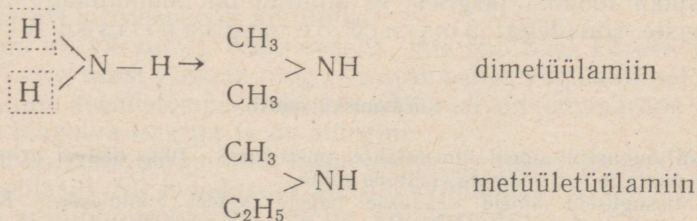
Sõltuvalt asendatud vesiniku aatomite arvust ammoniaagi molekulis eristatakse kolm amiinitüüpi:

1. Primaarsed amiinid:



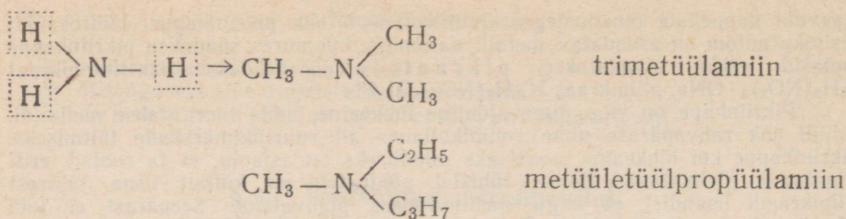
Üks ammoniaagi molekuli vesiniku aatomitest on asendatud süsivesiniku radikaaliga.

2. Sekundaarsed amiinid:



Kaks ammoniaagi molekuli koostisse kuuluvat vesiniku aatomit on asendatud süsivesiniku radikaalidega.

3. Tertsiaarsed amiinid:

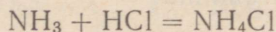


Kolm ammoniaagi molekuli vesiniku aatomit on asendatud süsivesiniku radikaalidega.

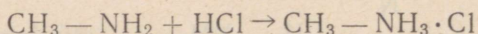
Amiinide funktsionaalseks rühmaks on amiinorühm —NH₂.

Looduses leidub väga laialdaselt amiine, mille koostises on küllastatud süsivesinikke. Nii leidub näiteks trimetüülamiini [(CH₃)₃·N] maltsas ja viirpuu õites, ka sisaldub teda heeringasoolvees. Dimetüülamiin esineb samuti heeringasoolvees, peale selle tekib teda kala mädanemisel. Küllastatud amiinid tekivad valgu sügaval lagunemisel, niihästi normaalse elutegevuse puhul kui ka korjuse lagunemisel.

Oma keemiliste omaduste poolest sarnanevad amiinid väga ammoniaagiga. Nagu ammoniaak annab hapetega ammooniumsoolasid, nii moodustavad ka amiinid hapetega soolasid. Näiteks ammoniaagi ühinemisel soolhappega tekib ammooniumkloriid:



Metüülamiini ühinemisel soolhappega tekib aga sool — metüül-ammooniumkloriid:



Ammoniaagi vesilahuse leeliste omaduste toimet värvub punane lakmus siniseks. Amiinide vesilahused, avaldades veel järsumalt leelisesi omadusi, värvivad punase lakmuse samuti siniseks.

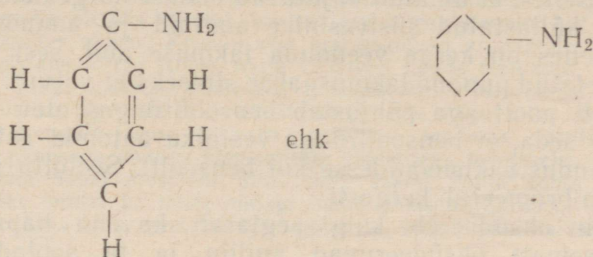
Eespool toodust järgneb, et amiinid on ammoniaagi derivaadid; teiste sõnadega: amiinid on orgaanilised alused.

Kordamisküsimusi.

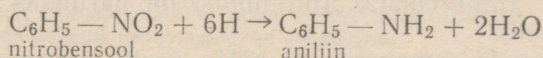
1. Missuguseid aineid nimetatakse amiinideks? Tuua näiteid primaarsete, sekundaarsete ja tertsiarsete amiinide kohta.
2. Missuguseid aineid saadakse hapete toimet amiinidesse? Kirjutada reaktsiooni võrrand.
3. Missugused omadused on amiinidel?

§ 4. Aniliin.

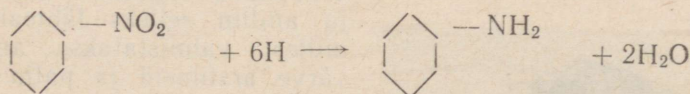
Lihtsaimaks aroomaatseks amiiniks on aniliin ($C_6H_5 \cdot NH_2$), mis kuulub primaarsete amiinide hulka. Aniliini struktuurvalem on



Aniliini kui ka teisi primaarseid aroomaatseid amiine saadakse vastavate nitroühendite redutseerimisel. Näiteks nitrobensooli ($C_6H_5 - NO_2$) redutseerimisel atomaarse vesinikuga saadakse aniliini ($C_6H_5 - NH_2$), seejuures redutseerub nitrorühm $-NO_2$ amiinorühmaks $-NH_2$:



ehk struktuursetl

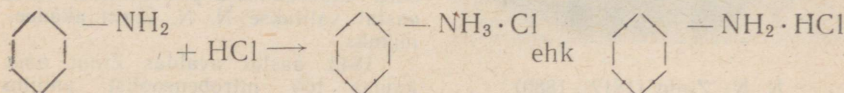


Selle aniliini sünteesi teostas esimesena suurim vene keemik-organik *N. N. Zinin* 1842. a. ja see süntees sai nimeks «Zinini reaktsioon». Zinini avastus pani keemiatööstuses aluse paljude selle harude arengule.

Tööstuses teostub Zinini reaktsioon segistiga varustatud kateldes, kuhu valatakse nitrobensooli ja soolhapet ning paigutatakse raualaaste. Raua reageerimisel soolhapplega tekib vesinik, mis redutseeribki nitrobensooli aniliiniks.

Aniliin on värvuseta õline vedelik, mis õhu käes kiiresti pruunistub. Ta on veest raskem ning lahustub selles väga vähesel määral. Aniliini keemistemperatuur on 184° , tal on omapärane lõhn, ta põleb tahmava leegiga ja on mürgine.

Nagu küllastatud amiinid, liitub aniliin ka hapetega, andes seejuures soolasid. Nii moodustab aniliin soolhapplega valge kristalse soola — aniliinhüdrokloriidi ehk nn. aniliinsoola:



Aniliinsool lahustub hästi vees. Naatriumhüdrosüüdilahuse toimel aniliinsoolalahusesse eraldub aniliin uuesti. Aniliini väikese lahustuvuse tõttu tõuseb suurem osa temast lahuse pinnale.

Aromaatsete amiinide koostises oleva rühma C_6H_5 olemasolu avaldub selles, et amiinid kujutavad endast nõrgemaid aluseid kui on seda küllastatud süsivesinike amiinid ja ammoniaagi vesilahus; selles on kerge veenduda lakmuse abil, sest aniliinilahusesse asetatud punane lakmuspaber siniseks ei värvu.

Teiselt poolt aga põhjustab bensoolirõngas olev amiinorühm ($-NH_2$) seda, et bensoolirõnga vesiniku aatomid astuvad kergemini asendusreaktsioonidesse kui bensoolil. Seetõttu aniliin oksüdeerub ja bromeerub gergesti.

Aniliin oksüdeerub, kuigi aeglaselt, ka õhu hapniku toimel. Energilisemalt oksüdeeruvad aniliin ja ta soolad kloorlubja ($CaOCl_2$) ja kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) toimel.

Aniliini oksüdeerimisel kloorlubjaga tekib lilla värvusega oksüdatsiooni-produkt. Selle reaktsiooni abil on võimalik avastada isegi aniliini jälgi. Aniliini oksüdeerimisel kaaliumdikromaadiga saadakse algul rohelise värvusega aine, mis edasisel oksüdeerumisel ikka rohkem tumeneb ning lõpuks moodustab musta värvaine, nn. aniliinmusta. Aniliinmust on parimaks puuvilla ja naha värvaineks.

Aniliini saadi esmakordselt 1841. aastal vene akadeemiku *Fritšje* poolt indigo destilleerimisel. Aniliinil on väga suur tähtsus tänapäeva keemiatööstuses, on ju aniliin selleks lähteaineks, millest valmistatakse aniliinvärve, arstimeid ja palju teisi aineid.



N. N. Zinin (1812—1880).

Akadeemik Zinin.

Nikolai Nikolajevič Zinin sündis 25. augustil 1812 Taga-Kaukaasias. 1830. aastal lõpetas Zinin Saratovis gümnaasiumi ning astus samal aastal Kaasani ülikooli füüsika-matemaatika teaduskonda. Pärast ülikooli lõpetamist 1833. aastal jäetakse ta õppejõuna ülikooli juurde, kus ta 1836. aastal kaitses magistri-väitekirja. 1840. aastal kaitses Zinin Peterburis oma doktori-väitekirja ja asus seejärel tööle keemilise tehnoloogia professorina Kaasani ülikooli, kus ta jätkas suure entusiasmiga töötamist orgaanilise keemia alal. 1847. aastal kutsutakse Zinin Peterburi Arstiteaduse Akadeemiasse professoriks. 1858. aastal valitakse N. N. Zinin akadeemikuks.

1842. aastal avaldas Zinin oma kuulsa töö nitrobensoolist aniliini

saamise kohta, mis edaspidi sai nimeks «Zinini reaktsioon». Zinini avastus on aluseks, millele rajaneb sünteetiliste värvainete tööstus kogu maailmas ning mis põhjustas ravimite, lõhkeainete ja teiste orgaanilise sünteesi saaduste arengut.

Peale selle teostas Zinin veel kahe aromaatses amiini sünteesi.

Zinin on üks suurimaid keemikuid ülemaailmses teaduses ning hiilgav eksperimentaator. Ta oli üks esimesi, kes sai aru nitroglütseriini kui lõhkeaine tähtsusest ja soovitas viimast Krimmi sõja ajal kasutada granaatide täitmiseks. Seega mitte rootslane Alfred Nobel, nagu väidavad Lääne teadlased, vaid vene teadlane N. N. Zinin soovitas esimesena nitroglütseriini tarvitamist tehnikas.

Zinini teadusliku tegevuse ja avastuste ning tema mõju tõttu vene orgaanilise keemia arengule asus viimane maailma teaduses esiritta. Zinin oma teadusliku panusega muutus ülemaailmse kuulsusega teadlaseks.

Saksa Keemia Seltsi president ütles 1880. aastal Zinini kohta järgmist: «Kui Zinin poleks teinud ka mitte midagi muud peale nitroberstsooli muutmise aniliiniks, siiski jääks tema nimi keemia ajaloosse kirjutatuks kuldsete tähtedega.»

Zinin pani aluse vene keemikute-orgaanikute koolile. Tuleb märkida, et Zinini üks esimesi õpilasi oli A. M. Butlerov, kes koos D. I. Mendelejeviga moodustavad vene teaduse uhkuse ja au.

Kordamisküsimusi.

1. Kuidas saadakse aromaatsesid amiine? Kes sai esimesena aromaatsesid amiini? Kirjutada aromaatsesid amiini saamise reaktsiooni võrrand.
 2. Nimetada aniliini iseloomustavad omadused.
 3. Missugune aine tekib aniliini oksüdeerimisel kaaliumdikromaadiga (väävelhappe keskkonnas) ja milleks saadud ainet kasutatakse?
 4. Kus tarvatakse aniliini?
-

XIV peatükk.

VALGUD.

Valgud on lämmastikku sisaldavad orgaanilised ained, mille molekulide koostis ja ehitus on väga keerukas. Valkude tähtsus on väga suur. Valgud on ained, milleta pole võimalik ei loomade, taimede ega mikroorganismide elu. Veel enam, elu ise on valkude keerukate muunduste protsessiks. «Elu on valkude olemise vormiks,» nii määratles elu mõistet suur loodusteadlane, marksist ja revolutsionäär F. Engels.

§ 1. Valkained.

1. Valkude leidumine looduses. Valgud on kõikide loomsete ja taimsete organismide peakoostisosad.

Valgud kuuluvad kõikides rakkudes oleva protoplasma ja raku-tuuma koostisse. Kuid on olemas ka niisuguseid valke, mis võivad eksisteerida vabalt, väljaspool rakke, sellised on näiteks haigusi tekitavate rakkudeta viiruste valgud. Valkained kuuluvad lihaste, naha, kõhre ja loomsete organismide luustiku koostisse, samuti ka juuste, villa, sarvede, kapjade koostisse. Peale selle leidub valkaineid ka veres, piimas ja süljes. Siidiusside poolt produtseeritud siid on ka valkaine. Valkude sisaldus loomsetes organismides on võrdlemisi suur. Arvestatult kuivaine kaalule on näiteks kehas umbes 45% valke. Mõningates organites on aga valkude sisaldus veel kõrgem (kopsudes — 80%). Taimedes on valkude sisaldus tunduvalt väiksem kui loomsetes organismides. Valgurikkamad on taimede seemned (10—13% valkaineid), väga vähe leidub valke aga lehtedes, kõrtes ja viljades (umbes 0,5—3%).

Valke sünteesivad aga ainult taimed, loomsed organismid saavad valkuseid valmis kujul, kasutades toiduks kas taimi või teisi loomseid organisme.

Valgud ei püsi organismis muutumatutena, vaid nad pidevalt hapenduvad ja lagunevad, seepärast on valgud vajalikkudeks koostisosadeks meie igapäevases toidus. Valgud on organismile vajalikkudeks ehitusmaterjalideks ning energiaallikaks.

2. Valkude koostis ja ehitus. Kuigi valke on väga raske saada puhtal kujul, õnnestus keemikutel tänapäeval siiski eraldada üksikuid valke, näiteks kanamunast — valk albumiin, piimast — kaseiin, verest — hemoglobiin jt.

Valgud koosnevad süsinikust, vesinikust, hapnikust ja lämmastikust; paljud valgud sisaldavad veel väevlit ning üksikud ka fosforit. Mõned valgud sisaldavad veel teisi elemente, näiteks sisaldab hemoglobiin rauda. Kuna erinevate valkude hulk on väga suur, siis on erinev ka nende keemiline koostis.

Loomsetest organismidest pärinevate valkude koostis on esitatud tabelis 25.

Tabel 25

Loomse päritoluga valgu koostis (protsentides).

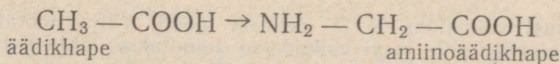
C	H	O	N	S	P
49,5—55	6,4—34,2	19,7—34,2	9,6—18,8	0,3—2,4	0,42—0,85

Valkude molekulkaal on äärmiselt suur. Tänapäeva uurimiste andmeil on valkude molekulkaal 35 000 ja 210 000 hapnikuühiku vahel, küündides mõningatel juhtudel isegi mitme miljonini. Näiteks mõnede viiruste valkude molekulkaal on 15—20 miljonit hapnikuühikut. Sellest järgneb, et valkude molekuli struktuur on väga keerukas. Nii näiteks kuulub kanamuna koostisse valk, mis on eraldatud kristalsel kujul ja mille empiiriline valem on $C_{237}H_{386}N_{58}S_2O_{78}$.

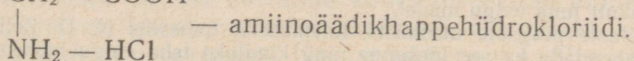
Vaatamata teadlaste jõupingutustele on valkude ehitus veel ebaselge. On siiski selgitatud, et valkude hüdroloüüsi lõppsaadused on amiinohapped.

Amiinohapeteks nimetatakse lämmastikku sisaldavaid ühendeid, mille molekulides on nii amiinorühm ($-NH_2$) kui ka karboksüülrühm ($-COOH$). Amiinhappe näiteks võib olla amiinoäädikhape ehk $glükokoll$ NH_2-CH_2-COOH .

Amiinohappeid võib vaadelda kui happeid, mille süsivesiniku radikaali üks vesiniku aatom on asendatud amiinorühmaga:



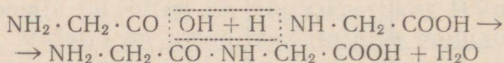
Amiinohapped on tahked, kristalsed ained. Happeliste omaduste tõttu moodustavad amiinohapped leelistega soolasid, näiteks $NH_2-CH_2-COONa$ — naatriumamiinoatsetaat; leelisest omaduste tõttu aga annavad amiinohapped ka hapetega soolasid, näiteks CH_2-COOH



Järelkult on amiinohapped ühendid, millel on samaegselt nii leelised kui ka happelised omadused, s. t. nad on kahesuguste omadustega või, nagu teisiti öeldakse, amfoteersed. Tuleb mainida, et ka valgud avaldavad amfoteerseid omadusi.

Valkude hüdroolüüsi saadustest on eraldatud ja uuritud üle kolmekümne üksiku amiinohappe, millel on tunduvalt keerukam koostis kui eespool nimetatud amiinoäädikhappel. Et amiinohapped on nagu valgu molekulide kildudeks, siis on valgud orgaanilised ained, mille molekulid koosnevad suurest arvust üksteisega ühendatud mitmesuguste amiinohapete jääkidest.

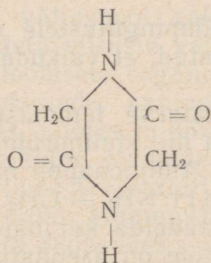
3. Valkude süntees. N. D. Zelinski tööde tähtsus. Orgaanilise keemia saavutused võimaldasid lahendada valkude sünteesi küsimuse. Tehti nimelt kindlaks, et mitmest amiinohappe molekulist on võimalik saada keerukamat molekuli, mis sisaldab endas mitu amiinohappe molekuli, näiteks:



Samal viisil on võimalik saada veel keerukamaid molekule, mis koosnevad juba kolmest, neljast ja enamast amiinohappe jäägist. Selliseid ühendeid nimetatakse polüpeptiidideks.

Teadlastel on õnnestunud sünteesida polüpeptiide, mis sisaldavad 19 amiinohappe jääki. Sellised sünteesitud polüpeptiidid sarnanevad omadustelt peptoonidega, valgu hüdroolüüsi vahepealsete saadustega. Polüpeptiidid annavad sarnaselt peptoonide ja valkudega biureetreaktsiooni, mis tõestab, et valgud on polüpeptiidi tüüpi ehitusega.

Väljapaistva nõukogude teadlase akadeemik N. D. Zelinski töödega tõestati, et valgud koosnevad mitte ainult polüpeptiididest, vaid sisaldavad ka tsüklilisi ahelaid, nn. diketopiperasiine. Diketopiperasiinid on amiinohapete tsüklilised anhüdriidid. Näiteks:



Seda avastust võimaldas N. D. Zelinski poolt välja töötatud valkude uus hüdroolüüsimisviis, mille järgi valkudesse toimitakse lahjendatud hapetega temperatuuril ligikaudu 170° ja kõrgendatud rõhul. Selle avastuse põhjal püstitas N. D. Zelinski juba mitu aastat tagasi nn. diketopiperasiiniteooria, mis algul leidis suurt vastuseisu rea teadlaste, eriti välismaiste poolt.

Oma teooria lõplikuks põhjendamiseks tuli Zelinskil kindlaks teha valgu molekulis olevate diketopiperasiinide tsüklite ja polüpeptiidide ahelate kvantitatiivne suhe, ahelate pikkus, tsüklite ja ahelate iseloomustav seos ning lõpuks püüda kunstlikult luua valgu mudel.

Mitmeaastaste pingsate uurimiste tulemusena õnnestus N. D. Zelinskil ja ta õpilastel lahendada ka see ülesanne ning kindlaks teha valgu molekuli põhi-

lise struktuurse ühiku ehitus. Valgu põhilise struktuurse ühiku kindlakstegemise-ga avaneb võimalus selgitada struktuursete ühikute seost valgu molekulis. Teadus on sellega lähenenud valgu kunstlikule sünteesile.

4. Valkude omadused. Agregaatolekult on valgud kas vedelas või poolvedelas olekus, tihti ka sültjad. Tuntakse ka tahkeid valku-sid. Valgud ei sula ega aurustu, soojendamisel nad koagulee-ruvad, kõrgema temperatuuri juures aga lagunevad.

Järelilikult valkude puhul ei saa rääkida ei sulamis- ega kee-mistemperatuurist.

Mõned valgud lahustuvad vees (kanamunast pärinev valk), teised valgud lahustuvad vees vaid soolade, leeliste või hapete juuresolekul. Peaaegu kõik valgud on alkoholis lahustumatud. Valkude lahustumisel vees tekivad kolloidlahused. See valkudele iseloomustav omadus esineb ka teiste suure molekulkaaluga ainete puhul.

Valgu, samuti ka teiste kolloidainete lahustes olevad suured üksikosakesed pole suutelised läbima nn. poolläbitavaid membraane, nagu seda on pärgament, tsellofaan jt. Seda omadust kasutataksegi valkude puhastamiseks: puhastatav valk asetatakse tsellofaanist kotti ja paigutatakse voolavasse vette. Seejuures läbi-vad mineraalsoolad ja väikeste molekulidega orgaanilised ained tsellofaani poore ja eralduvad veevooluga, valgud aga pole suute-lised tsellofaani poore läbima ja jäävad kotti.

Valgulahusele lisandatud soolalahus, hape või etüülalkohol põhjustavad valgu sadestumist — kalgastumist. Sõltuvalt kalgas-tumist põhjustanud aine-st võib valgu sade olla kas tugevasti või vähe muutunud. Sadestumine sooladega, näiteks keedusoolaga, põhjustab enamikul juhtudel kõige väiksemaid muudatusi valgus, sest keedusoola lisandamisel saadud sademeid on võimalik jälle lahustada ning taas-saadud valgulahusel on jälle endised omadu-sed. Valgu sadestamine raskemetallide (vase, plii jt.) soo-ladega aga põhjustab valgu sügavaid muudatusi, sest sel viisil kalgastunud valk ei lahustu uuesti.

Valkude avastamiseks mingis aines teostatakse tavaliselt esmalt söestumisproov, põletades selleks väike kogus uuritavat ainet. Valkude olemasolul proov söestub ja tekib põletatud sarvele iseloomulik lõhn. Valke avastatakse peamiselt värvusreaktsioo-nide abil, millest nimetame ainult kaks tähtsat.

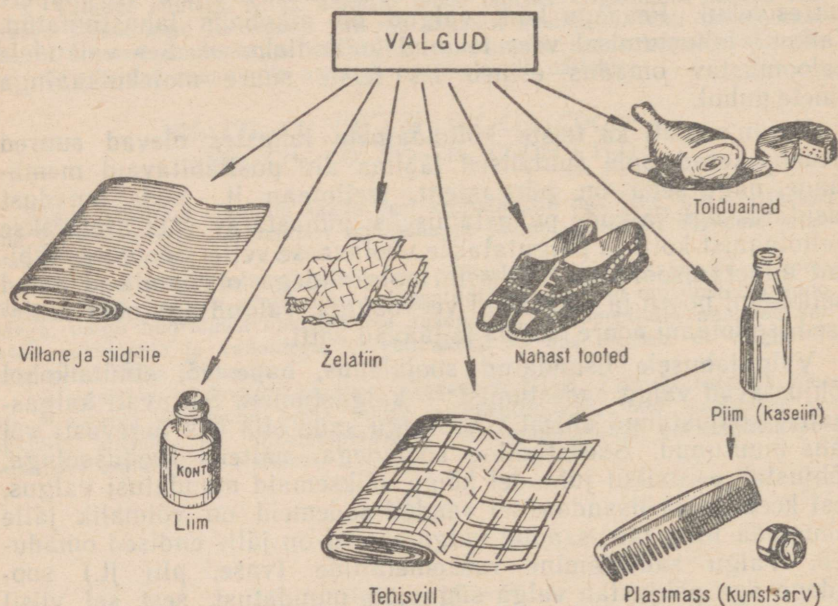
Ksantoproteiinreaktsioon. Valgu soojendamisel kontsentreeritud lämmastikhappega värvub valk kollaseks. Reakt-siooni on võimalik toimetada nii kuivas olekus valguga kui ka valgulahusega. Reaktsiooni kulgemisel valgulahuses valk esmalt kalgastub, värvudes seejärel kollaseks. Ksantoproteiinreakt-sioon teostub ka madalal temperatuuril, kuid aeglaselt. Kollane plekk, mis tekib nahale sattunud kontsentreeritud lämmastikhappe tilga toimel, on ksantoproteiinreaktsiooni tulemuseks, s. t. ta tekib naha valkude reageerimisel lämmastikhappega. Nimi «ksantopro-

tein» on tekkinud kreekakeelsetest sõnadest «xantos» — kollane ja «protein» — valk.

Kui valgusademele, mis tekkis lämmastikhappe toimeel valgulahusesse, lisandada ammonium- või naatriumhüdroksüüdilahust, siis muutub sademe kollane värvus oranžiks.

Biureetreaksioon. Kui lisada valgulahusele naatriumhüdroksüüdilahust ja mõni tilk vasksulfaadilahust, värvub valgulahus lillaks; seda reaktsiooni nimetataksegi biureetreaksiooniks.

Valkude soojendamisel veega, veel parem aga hapetega või leelistega, samuti ka teatud fermentide toimeel, lagunevad valgud



Joonis 72. Valkude kasutamise skeem.

lihtsamateks aineteks. Toimub hüdrolüüs, s. t. valgu keerukate molekulide lõhustamine ja vee molekulidega liitumine. Hüdrolüüsil tekivad valgust esmalt peptoonid. Peptoonid on keeruka ehitusega ained, mis omadustelt sarnanevad küll valkudega, kuid mille molekulkaal on viimaste omast väiksem. Edasisel hüdrolüüsil muutuvad peptoonid ikka vähem ja vähem keerukateks aineteks. Valgu hüdrolüüsi lõppsaaduseks on a m i n o h a p p e d.

Seega valkude hüdrolüüs toimub järkjärguliselt, mida võib kujutada järgmiselt:

valgud → peptoonid → polüpeptiidid → amiinohapped.

5. Valkude kasutamine. Valkudel on suur tööstuslik tähtsus. Villast kui ka siidist valmistatakse juba ammu riidet. Sarvest ja

kilpkonnakilpidest valmistatakse kamme, nõõpe ja teisi pisitoo- teid. Luude, kõhrede ja nahajäätmete keetmisel veega saadud val- gud annavad liimi, näiteks želatiini, mis on puhas, läbipaistev ja värvita liim, mida kasutatakse kondiitritööstuses ning fotopaberi ja filmide valmistamisel.

Piima valgust — kaseiinist valmistatakse formaldehüüdi abil plastmassi, mida nimetatakse kunstsarveks ehk galaliidiks. Vii- mane asendab luud, sarve ja kilpkonnakilpi ning teda kasutatakse nõõpide, kammide, tindipotialuste jne. valmistamiseks. Galaliid- ist valmistatakse ka tehisvilla (joon. 72).

§ 2. Valkude osa eluprotsessides.

Valkude rühm on eranditult suur ja hõlmab mitmesuguseid ained. Valkude rühma kuuluvad näiteks järgmised vees lahustu- matud tahked ained, nagu keratiin ehk sarvaine, mis on sar- vede, juuste, küünte ja sulgede pea-alkaineiks, ning valk fibro- roiin, mis kuulub siidkiu koostisse, jt. Nimetatud vees lahustu- matud valgud on organismi rakkude mehaanilisteks tugedeks (sellest ka nende üldnimi «tugivalgud») ja nad täidavad seega loomorganismi rakkudes sama otstarvet, mida tselluloos taime- rakkudes.

Rakkude rakutuum ja protoplasma koosnevad peamiselt vede- latest ja poolvedelatest valkudest, milledes toimuvad kõige keeru- kamad, elu iseloomustavad muundused.

Elavas organismis leiduvate valkude hulgas on rida katalü- saatorina toimivaid valke, mida nimetatakse fermentideks (vees lahustuvaid fermente nimetatakse ensüümideks). Fer- mendid, mida organismis leidub väga väikestes kogustes, on või- melised kujundama väga suure ainekoguse keemilisi muundumisi, kusjuures fermentid ise ei muutu. Fermentide juuresolekul muu- tuvad keerukad lahustumatud toiduained lihtsamateks ja lahu- tuvateks aineteks, mis imenduvad seejärel läbi sooleseinte verre. Igal fermentil on oma spetsiifiline mõju, nii näiteks ei mõjuta valku lõhestav ferment pepsiin, mida valmistavad maonäärmete pearakud, ei süsivesikuid ega rasva. Sama toimet valgusse avaldab ka soolemahlas leiduv ferment trüpsiin.

Sisesekreetsiooninäärmed eritavad oma sekreedi ehk nõre vahetult verre. Selles sekreedis leidub erilisi aineid, nn. hor- mone, mis avaldavad väga tugevat toimet kogu organismile. Hormoonide hulgas leidub samuti valke, näiteks kõhunäärmes val- miv hormoon insuliin, mis korraldab süsivesikute ainevahe- tust. Insuliini puudusel organismis tekib glükoosi rohkem kui nor- maalselt, mille tõttu liigne glükoos eraldub kusega (suhkruhaigus).

Valkude hulka kuulub ka hemoglobiin, millest on tingi- tud vere punane värvus. Hemoglobiin liitub kergesti hapnikuga ja kannab viimast oksühemoglobiini kujul kopsudest kõikidesse koe- rakkudesse.

Valkude hulka kuuluvad ka antikehad, kaitseollused, mis on vereseerumis juba olemas või tekivad seal nakkushaiguste vältel võitluseks haigusidudega. Antikehad muudavad organismi nakkushaiguste suhtes immuunseks ja neil on arstiteaduses väga suur tähtsus. Raskete haiguste, näiteks difteeria vältimiseks süstitakse organismi antikehasid sisaldavat raviseerumit.

Kordamisküsimusi.

1. Kus leidub valke ja milline on nende osatähtsus?
 2. Milline on valkude suhteline sisaldus loomsetes ja taimsetes organismides?
 3. Missugused elemendid kuuluvad valkude koostisse?
 4. Kui suur on valkude molekulaal?
 5. Milline on valkude koostis ja ehitus?
 6. Missugused on valkude omadused?
 7. Missuguse eriomaduse poolest erinevad valgulahused teistest lahustest?
 8. Missugustes tingimustes valgud kalgastuvad?
 9. Nimetada valkudele iseloomulikke värvusreaktsioone.
 10. Missugused ained on valkude hüdrolyüsi lõppsaadusteks?
 11. Missuguseid aineid nimetatakse amiinohapeteks?
 12. Milleks kasutatakse valkusiid?
 13. Milline on valkude osatähtsus elutegevuse protsessides?
-

LABORATOORSED TÖÖD.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 1. SÜSIVESINIKE SAAMINE JA OMADUSED.

Töö nr. 1. Metaani saamine ja omadused.

Ette valmistada: naatriumatsetaat (CH_3COONa), naatronlubi, uhmer, katseklaasid, kork gaasijuhtetoruga, statiivnäpitsaga, piirituslamp, kauss, klaas veega, silinder, klaaspladike, pIRRud.

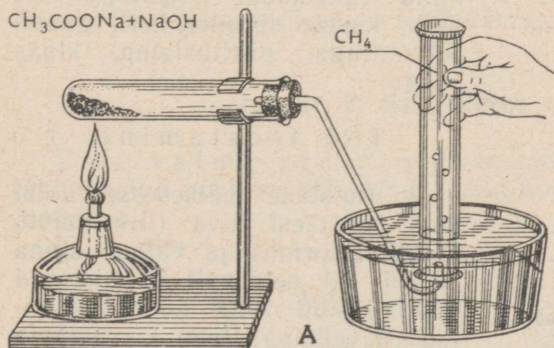
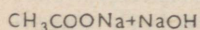
Töö teostamine.

1. Asetage uhmrise $\frac{1}{8}$ katseklaasitäit naatriumatsetaati ja hõõruge teda niisama suure koguse naatronlubjaga peeneks pulbriks.

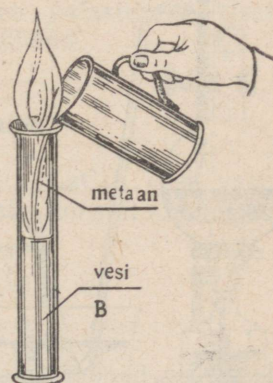
2. Paigutage saadud segu katseklaasi ja sulgege see korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru.

3. Asetage kaussi, milles on vesi, veega täidetud silinder ja koostage seadis, nagu on näidatud joonisel 73.

4. Soojendage ettevaatlikult katseklaasi. Esmalt eraldub õhk,



Joonis 73. Metaani saamine.



Joonis 74. Metaani põlemine.

seejärel alles metaan. Seepärast juhtige esimesed gaasikogused õhku ja viige alles seejärel gaasijuhtetoru ots veega täidetud silindri alla. Kui silinder on metaaniga täitunud, lahutage seadis, katkestage soojendamine ja, sulgenud silindri suudme vee all klaaspladikesega, võtke silinder veest välja ning asetage ta lauale suudmega ülespoole, jättes suudme pladikesega kaetuks.

5. Valage klaasi vett, süüdake pird, avage silinder, süüdake metaan pirruga ja valage klaasist kiiresti silindrisse vett. Vee poolt väljatõrjutud metaan põleb suure vähevalgustava leegiga (joon. 74).

Töö nr. 2. Jodoformi saamine.

Ette valmistada: katseklaas, keeduklaas, etüülalkohol (viinipiiritus), joodilahus kaaliumjodiidis, naatriumhüdroksüüdlahus (NaOH), lehter, filterpaber.

Töö teostamine.

1. Võtke katseklaasi paar milliliitrit etüülalkoholi ja lisage niisama suur kogus joodi lahust kaaliumjodiidis.

2. Soojendage saadud segu kuuma veega, asetades selleks katseklaasi kuuma veega täidetud nõusse.

3. Lisage kuumale lahusele tilkhaaval naatriumhüdroksüüdi lahust kuni joodi värvuse kadumiseni. Lahuse jahtumisel moodustub kollakas jodoformi sade.

4. Filtreerige saadud lahus ja nuusutage sademe lõhna.

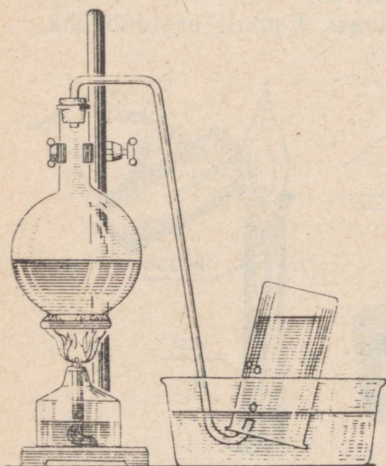
Töö nr. 3. Etüleeni saamine.

Ette valmistada: etüülalkohol (C_2H_5OH), kontsentreeritud väävelhape (H_2SO_4), liiv, kolb, kauss, silinder, kork gaasijuhtetoriga, piirituslamp, klaasveega.

Töö teostamine.

1. Puistake väikesesse kolbi veidi peenikest liiva (liiv toimib katalüsaatorina) ja valage sinna 20–30 ml eelnevalt valmistatud etüülalkoholi ning kontsentreeritud väävelhappe segu (1 ruumala etüülalkoholi ja 3 ruumala väävelhapet).

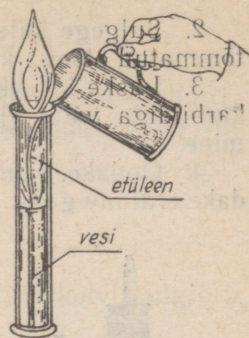
2. Koostage seadis (joon. 75).



Joonis 75. Etüleeni saamine.

Soojendage ettevaatlikult. Oodanud veidi aega, kuni õhk on seadisest välja tõrjutud, koguge eralduvat gaasi vee all silindrisse või väikesesse purki (nii nagu metaani puhul).

3. Süüdake gaas ja valage silindrisse vett, mis tõrjub gaasi silindrist välja (joon. 76). Võrrelge etüleeni leeki metaani leegiga.



Joonis 76. Etüleeni põlemine.

Töö nr. 4. Etüleeni oksüdeerimine.

Ette valmistada: etüleeni saamise seadis, kaaliumpermanganaat (KMnO_4), sooda (Na_2CO_3), katseklaas.

Töö teostamine.

1. Juhtige etüleeni tugevasti lahjendatud kaaliumpermanganaadilahusesse, millele on lisandatud veidi soodat. Lahuse roosa värvus kaob ja ta muutub pruuniks eralduva mangaandioksiidi (MnO_2) tõttu. Seejuures etüleen oksüdeerub.

Töö nr. 5. Etüleeni reageerimine broomveega.

Ette valmistada: etüleeni saamise seadis, broomvesi, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Juhtige etüleeni katseklaasi, milles on $\frac{1}{4}$ katseklaasi mahust broomvett. Pange tähele broomvee valastumist, sest broomi ühinemisel etüleeni-ga tekib värvuseta ühend.

Töö nr. 6. Asetüleeni saamine.

Ette valmistada: kaltsiumkarbiid (CaC_2), vesi, vatt, läbitorgatud põhjaga katseklaas, kooniline kolb, korgid, klaastoru, jootetoru.

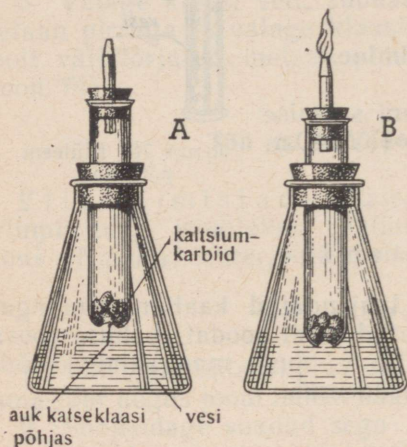
Töö teostamine.

1. Asetage läbitorgatud põhjaga katseklaasi mõned väikesed kaltsiumkarbiidi tükikesed ja paigutage katseklaasi keskkoha väike kohe vatitükk.

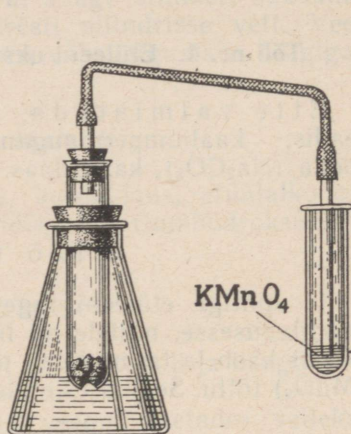
2. Sulgege katseklaasi suue korgiga, mida läbib sirge välja-tõmmatud otsaga klaastoru.

3. Laske katseklaasi põhi koos katseklaasis oleva kaltsiumkarbiidiga vette (joonis 77). Otsekohe algab atsetüleenil eraldumine.

4. Oodake, kuni õhk on katseklaasist välja tõrjutud, ja süüdate eralduv gaas.



Joonis 77. Seadis atsetüleenil saamiseks. *A* — seadis valmis kujul (katseklaas on asetatud vee kohale); *B* — seadis tegevuses (katseklaas on lastud vajaliku sügavuseni).



Joonis 78. Atsetüleenil juhtimine kaaliumpermanganaadil lahusesse.

Atsetüleen põleb tahmava leegiga, kuid reaktsiooni lõpu poole, kui atsetüleenil eraldumine nõrgeneb, muutub leek heledamaks. Puhudes jootetoriga atsetüleenil tahmavasse leeki õhku, muutub leek pimestavalt valgeks. Reaktsiooni katkestamiseks tõstke katseklaas veest välja.

Töö nr. 7. Atsetüleenil omadused.

Ette valmistada: atsetüleenil saamise seadis, kaaliumpermanganaat (KMnO_4), broomvesi, katseklaasid.

Töö teostamine.

1. Juhtige atsetüleenil katseklaasi, milles on $\frac{1}{4}$ mahust lahjendatud kaaliumpermanganaadilahust. Lahus valastub.

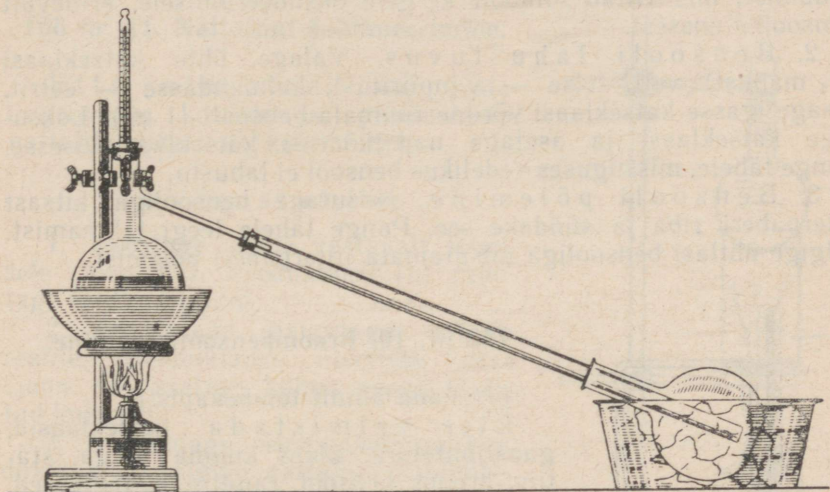
2. Täitke katseklaas temast vee väljatõrjumise meetodil atsetüleeniliga. Lisage sinna veidi broomvett ja loksutage energiliselt. Broomvesi valastub.

Töö nr. 8. Nafta destilleerimine.

Ette valmistada: destilleerimiskolb, klaastoru (jahuti), kolb, kauss, liivavann, statiiv näpitsaga, piirituslamp, pang liivaga, termomeeter (350°), filterpaber.

Töö teostamine.

1. Ühendage väikese (50—75 ml) destilleerimiskolvi külgtoru korgi abil pika klaastoruga (jahutiga).
2. Seadke jahuti ots teise kolbi või katseklaasi, mis asub külma veega või jääga täidetud kausis.



Joonis 79. Nafta destilleerimine.

3. Asetage destilleerimiskolb kuiva liivaga täidetud raudkaussi ja kinnitage statiivile (joon. 79). Liivavanni puudumisel võib destilleerimiskolbi soojendada ka võrgul. Võimalikul naftaga täidetud kolvi lõhkemisel tekkiva leegi kustutamiseks hoida valmis pang liivaga.

4. Velage destilleerimiskolbi umbes pool tema mahust naftat, millele lisandage veidi liiva (et kindlustada vedeliku ühtlast keemist ja et tõukeid ära hoida).

5. Sulgege destilleerimiskolb korgiga, mida läbib termomeeter ($300\text{--}350^{\circ}$). Soojendage naftat piirituslambiga ja koguge bensiini ning petrooleumi fraktsioonid.

6. Tilgutage bensiini ja petrooleumi filterpaberi tükikesele ja jälgige plekkide kadumist. Bensiin aurub petrooleumist kiiremini.

Töö nr. 9. Bensooli ja ta homologide keemilised omadused.

Ette valmistada: bensool, toluool, broomvesi, kaaliumpermanganaadilahus, väävelhape, viinpiiritus, eeter, filterpaber, katseklaasid, katseklaasialus.

Töö teostamine.

1. Bensooli ja selle homologide toime broomveesse. Valage kahte katseklaasi bensooli, 0,5 ml kummasegi. Lisage ühte katseklaasi broomvett, teise väävelhappega hapustatud kaaliumpermanganaadilahust. Loksutage vedelikku katseklaasides. Lahused ei valastu. Korrake sama katse toluooliga. Pange tähele kaaliumpermanganaadilahuse värvuse kiiret kadumist, mis viitab toluooli kergele oksüdeerumisele, erinevalt bensoolist enesest.

2. Bensooli lahustuvus. Valage ühte katseklaasi ($\frac{1}{4}$ mahust) vett, teise — viinpiiritust, kolmandasse — eetrit. Lisage igasse katseklaasi võrdne ruumala bensooli (1 ml). Loksutage katseklaasi ja asetage nad kõrvuti katseklaasialusesse. Pange tähele, missuguses vedelikus bensool ei lahustu.

3. Bensooli põlemine. Niisutage bensooliga kitsast filterpaberi riba ja süüdate see. Pange tähele leegi fahmamist. Jälgige ühtlasi bensooliga niisutamata filterpaberi põlemist.

Töö nr. 10. Broombensooli saamine.

(Töötada ainult tõmbekapis!)

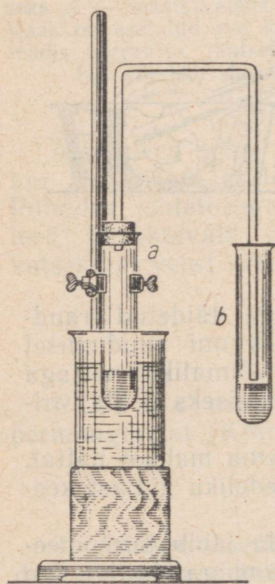
Ette valmistada: katseklaasid, gaasijuhtetoru, klaas kuuma veega, statiiv, broom, bensool, raudtraadi tükikesed, lakmus, hõbenitraadilahus.

Töö teostamine.

1. Koostage seadis, nagu on näidatud joonisel 80. Kinnitage katseklaas (a) statiivi näpitsasse.

2. Soojendage klaas veega.

3. Valage katseklaasi (a) 1 ml broomi (broomi tuleb tema mürgisuse tõttu käsitseda suure ettevaatusega ning temaga töötada tõmbekapis). Lisage katseklaasi 3 ml bensooli ja mõned raudtraadi tükikesed ning sulgege see kohe korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru.



Joonis 80. Broombensooli saamine.

4. Valage katseklaasi (b) veidi vett ja asetage temasse toru teine ots selliselt, et see ei ulatuks vette, vaid oleks vedeliku pinna umbes poole cm kaugusel. Oodake veidi aega. Reaktsiooni mittetoimumisel soojendage seguga katseklaasi sooja veega täidetud klaasis. Reaktsiooni lõpuleviimiseks soojendage seguga katseklaasi keeva veega. Lõpetage katse, kui gaasijuhtetorst lakkab «valge suitsu» eraldumine.

5. Uurige katseklaasis (b) olevat vedelikku lakmusega ja hõbenitraadilahusega. Kollase sademe tekkimine viitab broomvesinikhape olemasolule vedelikus.

6. Valage katseklaasi (a) sisu klaasi, milles on külm vesi. Klaasi põhja koguneb raske vedelik, mis on broomist värvunud tumedaks; see on broombensool.

Töö nr. 11. Naftaliini sublimeerimine.

Ette valmistada: statiiv, statiivirõngas, keeduklaas, piirituslamp, naftaliin, ümarkolb, kolvihoidja.

Töö teostamine.

1. Koostage seade vastavalt joonisele (joon. 81). Keeduklaasi (b) raputage veidi naftaliini.

2. Keeduklaas paigutage asbest-restile. Keeduklaasi ülemisse ossa (joon. 81) asetage külma veega täidetud kolb (a).

3. Soojendage piirituslambiga keeduklaasi ja jälgige naftaliini sublimeerumist ning kondenseerumist külma veega täidetud kolvi välispinnal.

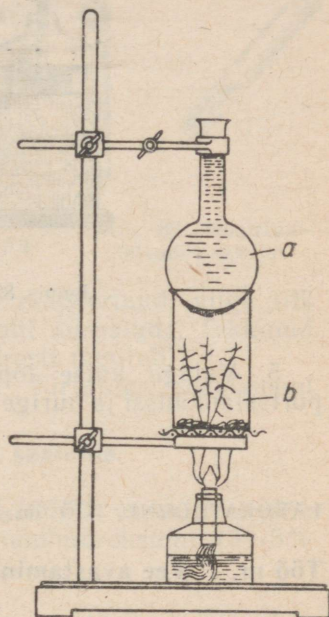
Töö nr. 12. Kivisöe kuivdestillatsioon.

Ette valmistada: raskesti sulavast klaasist katseklaas, kork, klaasitoru, statiiv näpitsaga, piirituslamp, kolb või purgike, kivisüsi, lakmus, kork gaasijuhtetoriga.

Töö teostamine.

1. Asetage raskesti sulavast klaasist katseklaasi peenestatud ja sõelutud kivisütt kuni $\frac{1}{2}$ selle mahust.

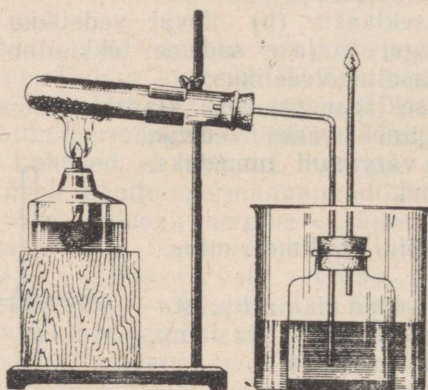
2. Sulgege katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, mille üks otstest ulatugu 3—4 cm katseklaasi, teine aga kolbi (või purgikesse), mis on asetatud külma veega täidetud klaasi. Kolbi sulgevasse korki asetage teine sirge klaasitoru.



Joonis 81. Naftaliini sublimeerimine.

3. Kinnitage katseklaas selliselt statiivi näpitsasse, et tema põhi oleks suudmest veidi kõrgemal (joon. 82).

4. Katseklaasi ettevaatlikku soojendamist alustage tema kinnisest otsast. Süüdake sirgest torust väljuv «suits». Kolbi ja katseklaasi korgi juures kogunevad kivisöe kuivdestillatsioonisaadused.



Joonis 82. Kivisöe kuivdestillatsioon.

5. Valage katse lõpul kivisöe kuivdestillatsioonisaadused portselankaussi ja uurige neid lakmusega.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 2. ALKOHOLIDE SAAMINE JA OMADUSED.

Töö nr. 1. Vee avastamine alkoholis ja alkoholi vabastamine veest.

Ette valmistada: etüülalkohol (C_2H_5OH), vasevtrioli ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) pulber, portselankauss, vasktraat, piirituslamp, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Soojendage portselankaussis 1,5–2 g vasevtrioli, segades teda vasktraadiga kuni sinise värvuse täieliku kadumiseni ja veeaurude eraldumise lakkamiseni.

2. Laske saadud valge pulber jahtuda, puistake teda seejärel kuiva katseklaasi ning lisage 2–3 ml puhast etüülalkoholi.

3. Loksutamisel ja nõrgal soojendamisel värvub valge pulber etüülalkoholis sisalduva vee toimel kiiresti siniseks; sel viisil saadakse veevaba etüülalkohol.

Töö nr., 2. Naatriumetülaadi saamine.

Ette valmistada: veevaba etüülalkohol, metalliline naatrium, katseklaasid, kork gaasijuhtetoruga, filterpaber, uuri-
klaas, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage eelmise töö puhul saadud veevaba etüülalkohol ettevaatlikult sademelt kuiva katseklaasi.

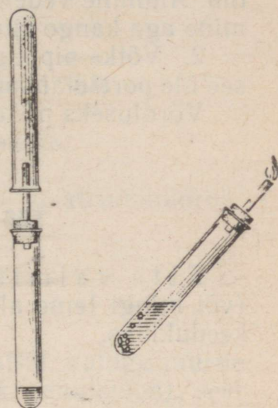
2. Visake sinna väike hernesuurune tükk metallist naatriumi. Naatriumi värskest lõigatud tükk tuleb pärast väljavõtmist petrooleumist, milles teda alal hoitakse, filterpaberi tükikesega petrooleumist hästi kuivatada.

3. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru.

4. Uurige eralduva vesiniku puhtust (kogudes viimast katseklaasi). Süüdake gaasijuhtetorust väljuv vesinik (joon. 83).

5. Kui kogu naatrium on alkoholiga reageerinud, viige tilk saadud lahust uuriklaasile ja laske alkoholil aurustada. Tekkinud jääk on naatriumetülaat, mis õhu käes kiiresti muutub.

6. Lisage tilk punast lakmuselahust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.



Joonis 83. Naatriumetülaadi saamine.

Töö nr. 3. Vaskglütseraadi saamine.

Ette valmistada: glütseriin $C_3H_5(OH)_3$, vasevitriol (5% vesilahus), naatriumhüdrosüüd või kaaliumhüdrosüüd (3–5% vesilahus), katseklaas.

Töö teostamine.

1. Lisage katseklaasis olevale naatrium- või kaaliumhüdrosüüdi vesilahuse väikesele kogusele 3–4 tilka vasevitriolilahust.

2. Valage saadud vask(II)hüdrosüüdile juurde eelnevalt valmistatud glütseriini vesilahust (1 ml vett ja 2–3 tilka glütseriini) ning loksutage kuni sademe lahustumiseni.

3. Pange tähele tekkinud vaskglütseraadi lahuse iseloomulikku värvust. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 4. Alkoholi kontsentreerimine.

Ette valmistada: lahja viinpiirituse lahus (võrdsest kogusest piiritusest ja veest valmistatud lahus), kaaliumkarbonaat (K_2CO_3), pipett, kolb, portselankauss.

Töö teostamine.

1. Lisage alkoholi lahusele niipalju kuiva kaaliumkarbonaadi pulbrit, kuni kaaliumkarbonaat enam ei lahustu ja vedelik kihistub. Alumine vedeliku kiht on kaaliumkarbonaadi vesilahus, ülemine aga kange viinpiiritus.

2. Võtke pipetiga veidi ülemisest viinpiirituse lahusest, kandke see üle portselankaussi ja süüdake tikuga põlema.

Võrdluseks püüdke süüdata ka lahjat viinpiirituse lahust.

Töö nr. 5. Piirituslaki valmistamine.

Ette valmistada: katseklaas, piiritus, šellak või kampo (või mingi teine alkoholis lahustuv vaik), vatt, puidust lauatic, keeduklaas.

Töö teostamine.

1. Võtke katseklaasi 5–10 ml piiritust ja lahustage selles 2–3 g šellakit või kampo. Lahustamise kiirendamiseks võib katseklaasi asetada kuuma veega keeduklaasi.

2. Vatitüki abil kandke veidi lakki siledale lauaticile. Jälgige laki kuivamist.

Töö nr. 6. Alkoholi saamine käärimisel.

Ette valmistada: $\frac{1}{2}$ -liitrine kolb, klaastoru, katseklaas, lubjavesi [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], suhkur, pärm.

Töö teostamine.

1. Valage kolbi 100 g vett ja lahustage selles 20 g suhkrut.

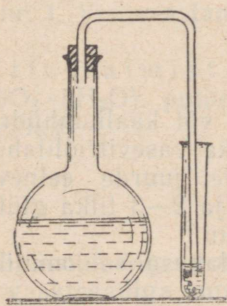
2. Segage keeduklaasis väheses hulgas vees 3–4 g pärimi.

3. Kallake keeduklaasis olev pärmi-lahus suhkrulahusega kokku ja segage.

4. Sulgege kolb korgiga, millest käib läbi gaasi ärajuhtetoru. Klaastoru teine ots asetage lubjaveega täidetud katseklaasi (joon. 84).

5. Soojendage kolbi veevannis 30–35° C. Algab käärimisprotsess. Eralduv

süsihappegaas muudab lubjavee häguseks. Laske reaktsioonil kulgeda mõned päevad.



Joonis 84. Alkoholi saamine käärimisel.

6. Kui süsihappegaasi eraldumine lakkab, ühendage kolb jahutajaga ja destilleerige alkohol. Destilleerimist võib teostada analoogiliselt nafta destilleerimisele (joon. 79), kogudes fraktsiooni, mis keeb 75—90° C piirides.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 3. FENOOLI OMADUSED.

Töö nr. 1. Naatriumfenolaadi saamine.

Ette valmistada: fenool (C_6H_5OH), naatriumhüdrosüüdilahus, soolhape, katseklaasid.

Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi mõned fenooli kristallid, valage juurde veidi vett ja loksutage. Saadakse sogane vedelik (emulsioon), sest fenool vees täielikult ei lahustu.

2. Lisage fenooli vesilahusele tilkhaaval naatriumhüdrosüüdilahust, kuni saadakse selge lahus, mis on naatriumfenolaadi lahus.

3. Lisage saadud naatriumfenolaadilahusele veidi soolhapet. Vedelik sogastub uuesti reaktsioonil eralduva fenooli tõttu.

Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

Töö nr. 2. Fenooli reaktsioon broomiga.

Ette valmistada: fenooli vesilahus, broomvesi, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage puhtasse katseklaasi fenooli vesilahust.

2. Lisage seejärel broomvett. Tekib valge sade.

Töö nr. 3. Fenooli reaktsioon raud(III)kloriidiga.

Ette valmistada: 1%-line fenoolilahus, raud(III)kloriidilahus, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi 1%-list fenoolilahust.

2. Lisage lahusele mõned tilgad raud(III)kloriidilahust. Pange tähele iseloomustava lilla värvuse ilmumist keeruka koostisega rauasoola tekkimisel.

Töö nr. 4. Plastmassi valmistamine.

Ette valmistada: fenool (C_6H_5OH), 40%-line formaliini lahus, kontsentreeritud ammoniumhüdrosüüdilahus (NH_4OH), katseklaas, piirituslamp, kuivatuskapp (termostaat).

Töö teostamine.

1. Suuremasse katseklaasi võtke 4—5 g fenooli, lisage 10 ml 40%-list formaliinilahust ja 1—2 ml kontsentreeritud ammoniumhüdrosüüdilahust.

2. Saadud segu soojendage mõne minuti vältel piirituslambi leegis. Kui lahus hakkab keema (tormiline reaktsioon) ja muutub häguseks, siis lõpetage soojendamine.

3. Jahtumisel lahus kihistub. Valage ülemine veekiht ära. Alumine vaigukiht aga valage kas mingisse vormi või viige koos katseklaasiga kuivatuskappi.

4. 1—1,5 tunni möödudes on vaik muutunud ilusaks kollaka värvusega plastmassiks.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 4. ALDEHÜÜDIDE SAAMINE JA OMADUSED.

Töö nr. 1. Formaldehüüdi saamine.

Ette valmistada: metüülalkohol (CH_3OH), vaskvõrk, katseklaas, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 0,5—1 ml metüülalkoholi.

2. Keerake vaskvõrk silindriks, ajage see piirituslambil tüliseks ning pistke ta ruttu katseklaasi. Nuusutamisel tunnete formaliini teravat lõhna, mis tekib metüülalkoholi oksüdeerumisel. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 2. Atsetaldehüüdi saamine.

Ette valmistada: etüülalkohol (C_2H_5OH), kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lahus, katseklaas, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 2—3 ml etüülalkoholi ja lisage veidi lahjendatud kaaliumpermanganaadilahust.

2. Soojendage kergelt ja pange tähele lahuse valastumist. Reaktsioonil tekib atseetaldehüüd, mis osaliselt jääb lahusesse, osaliselt aga lendub. Tutvuge tema lõhnaga. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 3. Aldehüüdide oksüdeerimine. «Hõbepeegli reaktsioon».

Ette valmistada: formaliin, hõbenitraadilahus, ammoniaagilahus, naatriumhüdroksüüdilahus, katseklaasid, piirituslamp, vesivann.

Töö teostamine.

1. Katseklaasi puhastamiseks keetke selles eelnevalt lahjendatud naatriumhüdroksüüdilahust. Valage seejärel leelis välja ja peske katseklaas hoolsalt veega.

2. Valage selliselt puhastatud katseklaasi veidi 5%-list hõbenitraadilahust ja veidi naatriumhüdroksüüdilahust kuni hõbehüdroksüüdi (AgOH) sademe tekkimiseni ning lisage seejärel ammoniaagilahust kuni tekkinud sademe lahustumiseni.

3. Lisandage lahusele 1—2 ml formaliini, loksutage ja soojendage kergelt vesivannil. Katseklaasi seintel tekib hõbepeegel. Kirjutage reaktsioonide võrrandid.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 5. KARBOONHAPETE SAAMINE JA OMADUSED.

Töö nr. 1. Äädikhappe saamine.

Ette valmistada: naatriumatsetaat (CH_3COONa), kontsentreeritud väävelhape, katseklaas, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Asetage katseklaasi veidi naatriumatsetaati ja lisage sellele 2—3 tilka kontsentreeritud väävelhapet.

2. Soojendage nõrgalt.

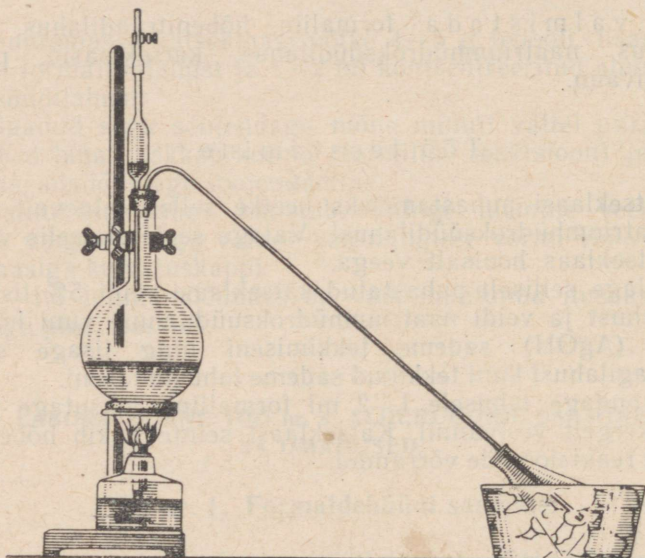
3. Nuusutage ettevaatlikult eralduvat gaasi. Tema lõhn tõestab vaba äädikhappe tekkimist. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 2. Äädikhape saamine.

Ette valmistada: etüülalkoholi vesilahus (1:4), kaaliumdikroomaat ($K_2Cr_2O_7$), kontsentreeritud väävelhape, seadis äädikhape saamiseks, lakmus.

Töö teostamine.

1. Koostage joonisel 85 kujutatud seadis.
2. Puistake 100—120 ml mahuga kolbi 10 g hästi peenestatud kaaliumdikroomaati ja valage juurde 20 ml kontsentreeritud väävelhapet.

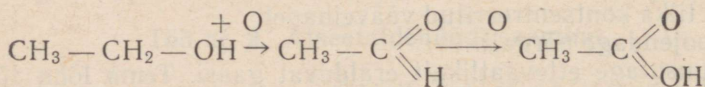


Joonis 85. Seadis äädikhape saamiseks.

3. Imege pipetti 20 ml veega lahjendatud etüülalkoholi. Sulgege kolb korgiga ja, avanud veidi pipeti näpitsat, laske etüülalkohol tilkhaaval kolbi.

4. Kui kogu etüülalkohol on juurde valatud, soojendage kolbi ja koguge äädikhape kogujasse, mida jahutatakse lunde või veega.

Etüülalkohol muutub oksüdeerimisel kroomseguga äädikhappeks järgmise reaktsiooni kohaselt:



Uurige destillaati lakmusega, et veenduda happe tekkimises.

Töö nr. 3. Atsetaadi avastamine.

Ette valmistada: naatriumatsetaadi (CH_3COONa) lahus, raud(III)kloriidi (FeCl_3) lahus, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi naatriumatsetaadi lahjendatud lahust.

2. Lisage sinna 1—2 tilka raud(III)kloriidilahust. Tekkiv punane värvus viitab raudatsetaadi tekkimisele. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 4. Steariini omadused.

Ette valmistada: steariin, etüülalkohol, bensiin, eeter, naatriumhüdrosüüdilahus, fenoolftaleiinilahus, katseklaasid.

Töö teostamine.

1. Asetage nelja katseklaasi väike tükike steariini. Valage esimesse katseklaasi mõni milliliiter vett, teise niisama palju eetrit, kolmandasse etüülalkoholi, neljandasse bensiini. Loksutage katseklaase. Kandke igast katseklaasist tilk vedelikku puhtale paberile. Missugustel juhtudel jääb paberile pärast vedeliku aurumist plekk? Missugustes vedelikes lahustub steariin?

2. Valage katseklaasi kuni $\frac{1}{2}$ sellest vett ja lisage mõned tilgad naatriumhüdrosüüdilahust. Lahustage teises katseklaasis veidi steariini eetris ja lisage sinna mõni tilk fenoolftaleiinilahust.

3. Lisage steariinilahusele, seda loksutades, tilkhaaval naatriumhüdrosüüdilahust. Kas steariinilahus värvub kohe punaseks? Missugusesse ainete klassi kuuluvad steariiniks nimetatud ained? Põhjendage oma vastust.

Töö nr. 5. Rasvhapete saamine.

Ette valmistada: 0,5%-line seebi vesilahus, soolhape, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 1—2 ml seebi vesilahust.

2. Lisage lahusele 2—3 tilka soolhapet ja loksutage vedelikku. Pinnale kerkivad tahked rasvhapped. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 6. Lahustumatu seebi saamine.

Ette valmistada: seebi vesilahus, kaltsiumkloriidi (CaCl_2) lahus, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi seebi vesilahust.
2. Lisage 2—3 tilka kaltsiumkloriidilahust. Sadestuvad lahustumatud rasvhapete kaltsiumisoolad. Kirjutage reaktsiooni võrand.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 6. ESTRID.

Töö nr. 1. Etüülatsetaadi saamine.

Ette valmistada: etüülalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 80%-line äädikhape (CH_3COOH), kontsentreeritud väävelhape (H_2SO_4), katseklaas, keeduklaasid, piirituslamp, statiiv.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 2—3 ml etüülalkoholi, niisama palju 80%-list äädikhapet ja 4 ml kontsentreeritud väävelhapet.
2. Soojendage segu 3—5 minutit keevas vees.
3. Valage segu seejärel klaasi küllastatud keedusoola lahusega ning laske seista (tekkinud ester lahustub keedusoola lahuses vähem kui vees). Etüülatsetaat koguneb lahuse pinnale. Pange tähele saadud estri lõhna. Kirjutage reaktsiooni võrand.

Töö nr. 2. Isoamüülatsetaadi saamine.

Ette valmistada: isoamüülalkohol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), 80%-line äädikhape, kontsentreeritud väävelhape, katseklaas, keeduklaasid, statiiv, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 2 ml isoamüülalkoholi, niisama palju 80%-list äädikhapet ja 1 ml kontsentreeritud väävelhapet.
2. Soojendage segu 2—3 minutit keevas vees.
3. Valage vedelik klaasi külma veega. Tekkinud ester koguneb vee pinnale. Pange tähele selle lõhna, mis sarnaneb pirni lõhnaga.

Töö nr. 3. Rasvade omadused.

Ette valmistada: oliiviõli, õlihape, etüülalkohol, eeter, bensiin, atsetoon, tetrakloorsüsinik, broomvesi, kaaliumperman-ganaadilahus, naatriumkarbonaadilahus, katseklaasid.

Töö teostamine.

1. Uurige tööde juhendaja poolt antud rasvade lahustuvust mitmesugustes lahustites (vees, etüülalkoholis, eetris, bensiinis, atsetoonis, tetrakloorüsinihus).

2. Valage katseklaasi 1—2 ml broomvett, lisage mõni tilk oliiviõli või õlihapet ja loksutage. Broomvesi valastub, mis viitab sellele, et võetud aines on küllastumata ühendid.

3. Valage katseklaasi veidi oliiviõli ja lisage mõni tilk kaaliumpermanganaadilahust ning mõni tilk soodalahust. Loksutage. Pange tähele kaaliumpermanganaadilahuse valastumist, sest õli koostisse kuuluvad ühendid oksüdeeruvad.

Töö nr. 4. Seebi keetmine.

Ette valmistada: rasv, naatriumhüdroksüüd, keedusool, etüülalkohol, ümmarguse põhjaga kolb, piirituslamp, võrk, kork, pikk sirge klaastoru, klaas, riidetükk.

Töö teostamine.

Rasva seebistumise kiirendamiseks sooritage katse etüülalkoholi lahuses.

1. Lahustage 5 g naatriumhüdroksüüdi 12 ml vees ja lisage 25 ml etüülalkoholi. Kaaluge ära 12 g rasva.

2. Asetage rasv katseklaasi, sulatage piirituslambil ja valage ümmargusse kolbi.

3. Lisage kolbi naatriumhüdroksüüdi alkohoolne lahus.

4. Sulgege kolb korgiga, mida läbib püstasendis pikk klaastoru, ja soojendage piirituslambil, kolvi alla tuleb asetada võrk.

5. Loksutage aeg-ajalt kolvis olevat vedelikku.

6. Kui kolvist võetud vedeliku proov täielikult lahustub kuumas destilleeritud vees, siis on rasva seebistumine lõppenud.

7. Valage kolvi sisu klaasi küllastatud keedusoolalahusega. Naatriumseep tõuseb soolalahuse pinnale.

8. Asetage tekkinud seep riidetükki ja pressige teda ühte.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 7. SÜSIVESIKUD.

Töö nr. 1. Glükoosi omadused.

Ette valmistada: katseklaasid, kaltsiumhüdroksüüd [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], kontsentreeritud glükoosilahus (1:2), seadis CO_2 saamiseks, marmor, soolhape, klaastoru, vasevitriolilahus, naatriumhüdroksüüdilahus, piirituslamp, 5%-line hõbenitraadilahus, lahjendatud ammooniumhüdroksüüdilahus, 10%-line glükoosilahus, destilleeritud vesi.

Töö teostamine.

1. *Alkoholi avastamine glükoosi molekulis.* Alkoholirühma olemasolu kindlakstegemiseks glükoosi molekulis kasutatakse glükoosi reageerimist leelise ja vastava saharaadi tekkimist. Valage selleks katseklaasi 1—2 ml destilleeritud vett ja puistake sinna veidi kaltsiumhüdrosüüdi ning loksutage, lisandage tilkhaaval kontsentreeritud glükoosilahust (1 : 2), katseklaasi kogu aeg loksutades, kuni läbipaistva saharaadilahuse saamiseni. Andke seletus tehtud katse kohta.

2. *Saharaadi lagunemine ja glükoosi taassaamine.* Juhtige selleks läbi saadud saharaadilahuse süsihappegaasi, mida saadakse soolhappe toimel marmorisse. Pärast kestvate süsihappegaasi läbijuhtimist tekib katseklaasis mahukas kaltsiumkarbonaadi sade ning uuesti vaba glükoos. Andke seletus tehtud katse kohta.

3. *Aldehüüdrühma avastamine glükoosi molekulis.*

1. Valage katseklaasi naatriumhüdrosüüdilahust ja lisage 3—4 tilka vasevitriolilahust. Lisandage tekkinud vask(II)hüdrosüüdi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sademele veidi glükoosilahust ja keetke. Mõne aja pärast eraldub kollane vask(II)oksüüdi (CuO) sade, mis muutub punaseks vask(I)oksüüdiks (Cu_2O). Andke seletus tehtud katse kohta.

2. Valage täiesti puhtasse katseklaasi 2—3 ml 5%-list hõbenitraadi — (AgNO_3) lahust ning lisage tilkhaaval juurde lahjendatud ammooniumhüdrosüüdilahust kuni algul tekkinud sademe täieliku lahustumiseni. Lisage seejärel mõni tilk naatriumhüdrosüüdi lahust ning valage juurde 1—2 ml 10%-list glükoosilahust ja soojendage. Pange tähele, kuidas mõne aja pärast hõbe katab katseklaasi seinu läikiva peeglina.

Seletage sooritatud katset.

Töö nr. 2. Peedisuhkru hüdroolüüs.

Ette valmistada: 1%-line suhkrulahus, katseklaasid, naatriumhüdrosüüdilahus, vasevitriolilahus, lahjendatud väävelhape (1 : 5), piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi veidi naatriumhüdrosüüdilahust ning lisage 3—4 tilka vasevitriolilahust. Valage saadud vask(II)hüdrosüüdi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sademele 2—3 ml 1%-list tavalist suhkrulahust ja keetke. Pöörake tähelepanu sellele, et vask(II)hüdrosüüd ei redutseeru vask(I)oksüüdiks. Andke seletus tehtud katse kohta.

2. Valage katseklaasi uus kogus suhkrulahust, lisage mõni tilk lahjendatud väävelhapet (1 : 5) ja keetke 3—5 minutit. Neutraliseerige saadud lahus naatriumhüdrosüüdilahusega ning

lisage 3—4 tilka vasevitriolilahust. Pöörake tähelepanu sellele, et hüdrolüüsil tekkinud monosahharoos redutseerib vask(II) hüdrosüüdi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vask(I) oksüüdiks (Cu_2O). Andke seletus tehtud katse kohta.

Töö nr. 3. Suhkru omadused.

Ette valmistada: peensuhkur, katseklaasid, uhmer, piirituslamp, puhas paber, püürid.

Töö teostamine.

1. Puistake katseklaasi (kuni $\frac{1}{4}$ kõrguseni) uhmis peeneks hõõrutud suhkrut ja soojendage teda kuni sulamiseni (160°C). Valage osa sulanud suhkrut puhtale paberile. Pange tähele «klaaskompveki» tekkimist selle jahtumisel.

2. Jätkake sulanud suhkru ülejäänud osa soojendamist kuni sulatise kollaseks värvumiseni 200°C (ja kõrgemal) temperatuuril. Valage osa sulatisest paberile ja pange tähele karamelli tekkimist selle jahtumisel.

3. Soojendage järelejäänud suhkrusulatist veel kõrgema temperatuurini, pange tähele sulatise värvuse tumenemist ning söestumist ühes valge suitsu eraldumisega. Süüdake eralduvaid gaasilisi aineid püürid. Andke seletus toimunud protsessi kohta.

Töö nr. 4. Tärklise avastamine joodi abil.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, destilleeritud vesi, tärklis, suhkrulahus, glükoosilahus, jooditinktuur.

Töö teostamine.

1. Valmistage tärkliselahus või -kliister. Viimase valmistamiseks segage 1 g hästi peenestatud tärklis mõne milliliitri külma veega, lisage 100 ml kuuma vett, keetke ligikaudu 1 minut ja laske jahtuda.

2. Lisage jahtunud tärklisekliistrile ($\frac{1}{4}$ katseklaasi mahust) tilk veega tugevasti lahjendatud jooditinktuuri (joodilahus etüülalkoholis). Pange tähele tärkliselahuse siniseks värvumist.

3. Proovige, kas glükoosi- ja sahharoosilahus annab joodiga samasuguse reaktsiooni. Kirjeldage täheldatud nähtust.

Töö nr. 5. Tärklise hüdrolüüs.

Ette valmistada: katseklaasid, piirituslamp, tärkliselahus, vasevitriolilahus, naatriumhüdrosüüd, portselankauss, 10%-line väävelhappelahus, klaastoru, jooditinktuur.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi 3 ml tärklielahust, lisandage veidi vask(II)hüdrosüüdi ja soojendage nõrgalt. Jälgides vask(II)-hüdrosüüdi, võime tähele panna, et see ei redutseeru.

2. Valage portselankaussi 50 ml tärklielahust ja 5 ml 10%-list väävelhappelahust ning keetke. Kandke aeg-ajalt kausist klaaspulga abil 2—3 tilka lahust külma veega täidetud katseklaasi, millesse on lisatud veel 1—2 tilka jooditinktuuri. Kui joodilahus enam siniseks ei värvu, neutraliseerige kausis olev segu leelisega, lisandage veidi eelnevalt valmistatud vask(II)-hüdrosüüdi ning soojendage. Jälgige reaktsiooni käiku ja andke seletus katse tulemuse kohta.

Töö nr. 6. Pärgamendi valmistamine.

Ette valmistada: portselankauss, filterpaber, keeduklaas, piirituslamp, väävelhape (8 ml H_2SO_4 ja 4 ml H_2O), ammooniumhüdrosüüdilahus.

Töö teostamine.

1. Valage portselankaussi väävelhapet. Asetage sellesse 10—15 sekundiks filterpaberileht (või -riba), viige ta seejärel kiiresti veega täidetud klaasi ja peske.

2. Siis peske paberit lahjendatud ammooniumhüdrosüüdilahusega ning kuivatage seda, hoides paberit kõrgel piirituslambi leegi kohal. Uurige saadud kuiva paberi tugevust ja võrrelge seda tavalise filterpaberi tugevusega. Seletage sooritatud katset.

Töö nr. 7. Nitrotselluloosi saamine ja omadused.

Ette valmistada: keeduklaas, klaaspurk, klaastoru, hügrokoopiline ja tavaline vatt, filterpaber, tiiglitangid, piirituslamp, kontsentreeritud väävelhape, kontsentreeritud lämmastikhape, etüülalkohol, dietüüleeter, tuletikud.

Töö teostamine.

1. Nitrotselluloosi saamine.

Valage keeduklaasi 10 ml kontsentreeritud väävelhapet ning lisage pikkamööda 5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet, segades kogu aeg klaaspulgaga. Asetage jahtunud segusse (15—20 minutiks) vatitükk. Võtke seejärel klaaspulga abil vatitükk hapete segust välja, asetage ta teise külma veega täidetud klaasi ning peske lõpuks kraanivee joas. Pigistage nitreeritud vatt (nitro-

tselluloos) kuivaks ning kuivatage edasi filterpaberilehtede vahel, viimaseid pidevalt vahetades ja vatti kobestades. (Õppetunni jooksul pole võimalik ajapuudusel vatti täielikult kuivatada, kuid edasised katsed õnnestuvad ka niiskevõitu nitrotselluloosiga.)

2. Nitrotselluloosi omadused.

1. Võtke väike tükk saadud nitrotselluloosi ja viige see tiiglitangide abil piirituslambi leeki. Samaaegselt viige leeki ka tükk tavalist vatti. Pöörake tähelepanu nitrotselluloosi ja vati põlemisele ning tehke kindlaks, kumb põleb kiiremini. Andke seletus tähelepanud nähtuse kohta.

2. Võtke kaks tuletikku ja mähkige ühe tikupea ümber tavalist vatti ning teise pea ümber nitrotselluloosi. Asetage mõlemad tikud piirituslambi leeki ja pange tähele, kuidas üks tikkudest süttib pärast vati ärapõlemist, teine aga ei suuda nitrotselluloosi kiire põlemise tõttu süttida. Andke seletus nähtuse kohta.

3. Nitrotselluloosi plahvatus. Asetage klaastorusse väike tükk nitrotselluloosi ja sellega kõrvuti hernes. Sulgege toru teine ots sõrmega ja soojendage piirituslambi leegis torul seda kohta, kus on nitrotselluloos. Mõne aja pärast plahvatab nitrotselluloos ja hernes lendab torust välja. Andke seletus tehtud katse kohta.

4. Kolloodiumi valmistamine. Valmistage etüülalkoholi ja dietüüleetri segu [1 ruumala C_2H_5OH ja 3—4 ruumala $(C_2H_5)_2O$]. Jälgige seejuures, et katse ajal poleks lahtist tuld. Hoiduge dietüüleetri süttimisest ja plahvatusest!

Asetage valmistatud etüülalkoholi ja dietüüleetri segusse veidi nitrotselluloosi ning jälgige selle lahustumist võetud segus. Valage saadud lahus klaasplaadile ja pange tähele läbipaistva kile tekkimist klaasil pärast etüülalkoholi ja dietüüleetri aurustumist. Kirjeldage tehtud katset.

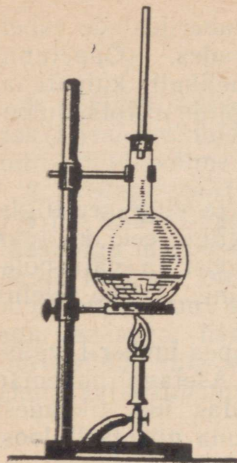
Töö nr. 8. Suhkru saamine puidust.

Ette valmistada: saepuru, pooleliitrine kolb, katseklaas, klaaspulk, kork klaastoruga, statiiv, asbestvõrk, kolvihoidja, lehter, filterpaber, kooniline kolb (pool liitrit), portselankauss, piirituslamp, kontsentreeritud väävelhape (H_2SO_4), kriidipulber ($CaCO_3$), sinine lakmuspaber.

Töö teostamine.

1. Kaaluge 1—1,5 g saepuru ja pange saadud kogus pooleliitrise kolbi.

2. Võtke katseklaasi 6 ml vett ja lisage sellele 8 ml kontsentreeritud väävelhapet.



Joonis 86. Suhkru saamine puidust.

3. Saadud väävelhappelahus kallake kolvis olevale saepurule. Segage kogu aeg ja soojendage nõrgalt piirituslambil (10 minuti vältel).

4. Lisage kolvi sisule 150—200 ml vett.

5. Sulgege kolb korgiga, millest käib läbi vertikaaltoru (joonis 86) ja keetke segu asbestrestil 10—15 minutit.

6. Filtreerige saadud lahus ja filtraadile lisage kriidipulbrit niikaua, kuni süsihappegaasi eraldumine lakkab. Kontrollige sinise lakmuspaberiga, et lahus ei oleks happeline (s. t. et väävelhape oleks neutraliseeritud).

7. Eraldage lahusest filtreerimisega kaltsiumsulfaat.

8. Saadud filtraat aurutage portselan-kaasis vesivannil siirupitaolise vedelikuni. Maitske saadud siirupit.

LABORATOORNE TÖÖ nr. 8. NITROBENSÖOL. ANILIIN.

Töö nr. 1. Nitrobensooli saamine.

Ette valmistada: kolb, kauss külma veega, piirituslamp, keeduklaas külma veega, kontsentreeritud lämmastikhape (erikaal 1,4), kontsentreeritud väävelhape, bensool.

Töö teostamine.

1. Valage kolbi ligikaudu 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja lisage ettevaatlikult 4 ml kontsentreeritud väävelhapet.

2. Jahutage hapete segu.

3. Lisage kolvis olevale jahtunud segule, seda kogu aeg lokustades ja veega täidetud kausis jahtudes, tilkhaaval ligikaudu 2 ml bensooli.

4. Kui kogu bensool on juurde valatud, siis soojendage kolbi nõrgalt ja valage selle sisu külma veega täidetud keeduklaasi. Tekkinud nitrobensool koguneb raske õlitaolise ainena klaasi põhja.

5. Valage nitrobensoolil olev vedelik pealt ära ja lisage uus puhas vesi. Korrake seda mitu korda. Vaadeldage saadud nitrobensooli ja pange tähele tema lõhna. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 2. Aniliinhüdrokloriidi saamine ja aniliini eraldamine.

Ette valmistada: aniliin, kontsentreeritud soolhape, naatriumhüdrosüüdilahus, keeduklaas, lehter, filterpaber.

Töö teostamine.

1. Valage keeduklaasi 2,5 ml kontsentreeritud soolhapet ja 2 ml aniliini. Vedeliku jahtumisel eralduvad aniliinhüdrokloriidi kristallid. Kirjutage reaktsiooni võrrand.
2. Eraldage filtreerimisega aniliinhüdrokloriidi kristallid vedelikust ja lahustage nad väikeses veekoguses.
3. Lisandage lahusele kontsentreeritud naatriumhüdroksüüdi lahust. Eraldub vaba aniliin. Kirjutage reaktsiooni võrrand.

Töö nr. 3. Aniliini reageerimine kloorlubjaga.

Ette valmistada: aniliin, filtreeritud kloorlubjalahus, keeduklaas.

Töö teostamine.

1. Valage keeduklaasi 20—30 ml vett ja lisage 1—2 tilka aniliini. Lisage lahusele filtreeritud kloorlubjalahust. Lahus värvub lillaks.

Töö nr. 4. Aniliinmusta saamine.

Ette valmistada: aniliin, lahjendatud väävelhape, kaaliumdikromaadilahus, katseklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi kuni $\frac{1}{4}$ selle mahust lahjendatud väävelhapet ja lahustage selles 1—2 tilka aniliini.
2. Lisandage saadud vedelikule kaaliumdikromaadilahust ja pange tähele rohelise (või sinise või musta) värvusega sademe eraldumist.

Töö nr. 5. Värvimine aniliinmustaga.

Ette valmistada: linane või puuvillane riidetükk, 1%-line naatriumhüdroksüüdilahus, kaaliumdikromaadilahus (1 : 100), väävelhape, soolhape, aniliin, keedukolb, klaaspulk.

Töö teostamine.

1. Keetke kolvis tükk linast või puuvillast riidet 1%-lise naatriumhüdroksüüdilahusega ja peske veega hästi läbi.
 2. Lahustage kolvis 2 g kaaliumdikromaati 200 ml vees, lisage 1 ml soolhapet, 1 ml väävelhapet, 1 ml aniliini.
 3. Segage lahust klaaspulgaga ja asetage sellesse riidetükk ning keetke veidi aega.
- Võtke riidetükk välja, loputage vees ja kuivatage.

Töö nr. 1. Valkude lahustumine ja kalgastumine.

Ette valmistada: munavalge, etüülalkohol, lahjendatud lämmastikhape, piim, äädikhape, keeduklaas, lehter, filterpaber, katseklaasid, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Valage munavalgele kümnekordne kogus vett. Segage hästi läbi. Filtreerige saadud lahus läbi voltfiltril.

2. Valage munavalgelahust katseklaasi ja lisandage etüülalkoholi. Valk kalgastub.

3. Valage munavalgelahust katseklaasi ja ettevaatlikult lisandage lahjendatud lämmastikhapet selliselt, et vedelikud ei seguneks. Mõlema vedeliku piiril tekib kalgastunud valgust koosnev valge rõngas.

4. Valage munavalgelahust katseklaasi ja soojendage. Valk kalgastub ja sadestub valgete helvestena.

5. Lahjendage katseklaasis olevat piima niisama suure vee kogusega, soojendage nõrgalt ja lisandage mõni tilk äädikhapet. Pange tähele valgu eraldumist.

Töö nr. 2. Valkude värvusreaktsioonid.

Ette valmistada: munavalgelahus, lahjendatud naatriumhüdroksüüdilahus, 2%-line vasksulfaadilahus, kontsentreeritud lämmastikhape, ammoniumhüdroksüüdilahus, villane riidetükike, linnusulg, katseklaasid, piirituslamp, keeduklaas.

Töö teostamine.

1. Valage katseklaasi munavalgelahust. Lisage veidi lahjendatud naatriumhüdroksüüdilahust ning soojendage nõrgalt. Lahus värvub lillaks.

2. Valage katseklaasi munavalgelahust, lisandage kontsentreeritud lämmastikhapet ja soojendage. Valk kalgastub ja värvub kollaseks.

Lisage jahtunud segule ammoniumhüdroksüüdilahust ülehulgas. Sademe kollane värvus muutub oranžiks.

3. Valage katseklaasi kanget lämmastikhapet ja asetage sellesse tükike valget villast riidet. Vill värvub kollaseks.

4. Paigutage katseklaasi linnusule tükike. Valage katseklaasi kuni $\frac{1}{2}$ selle mahust naatriumhüdroksüüdilahust ja soojendage kuni suletüki lahustumiseni. Lisage seejärel mõni tilk vasksulfaadilahust. Mispärast lahus värvub?

Töö nr. 3. Temperatuuri toimest valkudele.

Ette valmistada: villase-, puuvillase- ja mitmesugused siidriide tükikesed, juukseid, piirituslamp.

Töö teostamine.

1. Viige pintseti abil põleti leeki villase- ja naturaalsiidi tükikesi, juukseid ja nuusutage nende põlemisel tekkivat iseloomulikku lõhna.

2. Tehke sama katse ka puuvillase riidega.

Neid katseid saab kasutada villase riide eraldamiseks puuvillasest ja naturaalsiidi eraldamiseks kunstiidiist. Villane riie ja naturaalsiid kui valkained annavad põlemisel iseloomuliku lõhna.

SISUKORD

I peatükk. Avogadro seadus ja selle kasutamine keemias.

§ 1. Gaaside omadused	3
§ 2. Reageerivate gaaside ruumalalised suhted	4
§ 3. Avogadro seadus	6
§ 4. Lihtgaaside molekulide ehitus	7
§ 5. Gaaside gramm-molekuli ruumala	9
§ 6. Gaasiliste ainete molekulkaalu määramine	11
§ 7. Gaasilise aine molekulvalemi tuletamine	14
§ 8. Avogadro seaduse kasutamine keemiliste reaktsioonide puhul, millest võtavad osa gaasilised ained	16
1. Ruumala arvutamine molekulvalemi alusel	16
2. Gaasilise aine ruumala arvutamine keemilise reaktsiooni alusel	17

II peatükk. Orgaanilised ained.

§ 1. Sissejuhatus	20
1. Orgaanilised ja anorgaanilised ained	20
2. Orgaaniliste ainete mitmekesisus	21
3. Ajalooline ülevaade orgaanilise sünteesi edust	22
4. Orgaaniliste ainete tähtsus	23

III peatükk. Küllastatud süsivesinikud.

§ 1. Sissejuhatus	25
§ 2. Metaan	25
1. Metaan looduses	25
2. Metaani omadused	26
3. Metaani saamine ja kasutamine	28
§ 3. Küllastatud süsivesinike homoloogiline rida	30
§ 4. Radikaal	33
§ 5. Isomeeria	34
§ 6. Orgaaniliste ühendite ehituse teooria	36
Akadeemik Butlerov	36
§ 7. Küllastatud süsivesinike molekulide ehitus	37

IV p e a t ü k k. Küllastumata süsivesinikud.

§ 1. Etüleen	43
1. Etüleeni saamine	43
2. Etüleeni omadused	44
3. Etüleeni kasutamine	47
§ 2. Etüleenirea süsivesinikud	48
§ 3. Atsetüleen	49
1. Atsetüleeni saamine	49
2. Atsetüleeni omadused	50
3. Atsetüleeni kasutamine	53
§ 4. Atsetüleenirea süsivesinikud (alkiinid)	54
§ 5. Küllastumata ühendid	55
§ 6. Kautšuk ja kummi	57
1. Kautšuki ja kummi tähtsus	57
2. Looduslik kautšuk	57
3. Loodusliku kautšuki omadused ja koostis	58
Akadeemik Favorski	66
Akadeemik Lebedev	67
Professor B. V. Bözov	67

V p e a t ü k k. Nafta.

§ 1. Nafta leidumine looduses	69
§ 2. Nafta tootmine	69
§ 3. Nafta omadused ja koostis	73
Professor V. V. Markovnikov	74
§ 4. Nafta töötlemine ja selle saadused	75
§ 5. Nafta krakkimine	77
§ 6. Sünteetiline vedelkütus	79
§ 7. Tähtsamad naftasaadused ja nende kasutamine	79

VI p e a t ü k k. Aromaatsete süsivesinikud.

§ 1. Bensool ja tema omadused	82
§ 2. Bensooli homologid	84
§ 3. Aromaatsete süsivesinike saamine ja kasutamine	86
§ 4. Mürkkemikaalid	87
Süsivesinike tabel	88
§ 5. Koksikeemiline tootmine	90

VII p e a t ü k k. Põlevkivi ja ta töötlemine.

§ 1. Põlevkivi	95
§ 2. Põlevkivi utmine	97
§ 3. Põlevkivigaasi tootmine	98
§ 4. Põlevkivi kompleksne kasutamine	101

VIII peatükk. Alkoholid. Fenoolid.

§ 1. Etüülalkohol	104
1. Etüülalkoholi omadused	104
2. Etüülalkoholi tööstuslik saamine	106
3. Etüülalkoholi kasutamine	111
§ 2. Metüülalkohol	112
§ 3. Glütseriin	112
§ 4. Alkoholid	114
§ 5. Fenool	117

IX peatükk. Aldehüüdid.

§ 1. Formaldehüüd	119
§ 2. Aldehüüdid	121

X peatükk. Karboonhapped.

§ 1. Äädikhape	125
1. Äädikhappe omadused	125
2. Äädikhappe kasutamine	127
§ 2. Äädika tootmine	128
1. Etüülalkoholi sisaldavate vedelike äädikhappeline käärimine	128
2. Puidu kuivdestillatsioon	128
3. Sünteetiline meetod	129
Professor M. G. Kutšerov	130
§ 3. Rasvhapped ja nende soolad	131
§ 4. Karboonhapped	132

XI peatükk. Estrid.

§ 1. Estrid	136
1. Estrite saamine ja nende struktuur	136
2. Estrite omadused ja kasutamine	137
§ 2. Rasvad ehk glütseriidid	138
1. Rasvade koostis ja omadused	139
2. Rasvade seebistumine	140
3. Rasvade hüdrogeniseerimine	140
4. Sünteetilised rasvad	141
5. Rasvade tähtsus	142
§ 3. Seebi valmistamine	144

XII peatükk. Süsivesikud.

§ 1. Glükoos	144
§ 2. Sahharoos ehk peedisuhkur	146
§ 3. Monosahhariidid ja polüsahhariidid	149
§ 4. Tärklis	149
Professor Timirjazev	156

§ 5. Tselluloos	157
1. Tselluloos	157
2. Paberi tootmine	158
3. Tselluloosi hüdroolüüs ja etüülalkoholi saamine	159
4. Tselluloosi estrid	161
5. Tehissiid	162

XIII peatükk. Lämmastikku sisaldavad orgaanilised ühendid.

§ 1. Nitroühendid	166
§ 2. Tähtsamad nitroühendid	168
§ 3. Amiinid	169
§ 4. Aniliin	171

XIV peatükk. Valgud.

§ 1. Valkained	174
1. Valkude leidumine looduses	174
2. Valkude koostis ja ehitus	175
3. Valkude süntees. N. D. Zelinski tööde tähtsus	176
4. Valkude omadused	177
5. Valkude kasutamine	178
§ 2. Valkude osa eluprotsessides	179

Laboratoorsed tööd.

Laboratoorne töö nr. 1. Süsivesinike saamine ja omadused	181
Töö nr. 1. Metaani saamine ja omadused	181
Töö nr. 2. Jodoformi saamine	182
Töö nr. 3. Etüleeni saamine	182
Töö nr. 4. Etüleeni oksüdeerimine	183
Töö nr. 5. Etüleeni reageerimine broomveega	183
Töö nr. 6. Atsetüleeni saamine	183
Töö nr. 7. Atsetüleeni omadused	184
Töö nr. 8. Nafta destilleerimine	185
Töö nr. 9. Bensool ja ta homologide keemilised omadused	186
Töö nr. 10. Broombensooli saamine	186
Töö nr. 11. Naftaliini sublimeerimine	187
Töö nr. 12. Kivisöe kuivdestillatsioon	187

Laboratoorne töö nr. 2. Alkoholid saamine ja omadused

Töö nr. 1. Vee avastamine alkoholis ja alkoholi vabastamine veest	188
Töö nr. 2. Naatriumetülaadi saamine	189
Töö nr. 3. Vaskglütseraadi saamine	189
Töö nr. 4. Alkoholi kontsentreerimine	189
Töö nr. 5. Piirituslaki valmistamine	190
Töö nr. 6. Alkoholi saamine käärimisel	190

Laboratoorne töö nr. 3. Fenooli omadused	191
Töö nr. 1. Naatriumfenolaadi saamine	191
Töö nr. 2. Fenooli reaktsioon broomiga	191
Töö nr. 3. Fenooli reaktsioon raud(III)kloriidiga	191
Töö nr. 4. Plastmassi valmistamine	192
 Laboratoorne töö nr. 4. Aldehüüdide saamine ja omadused	 192
Töö nr. 1. Formaldehüüdi saamine	192
Töö nr. 2. Atsetaldehüüdi saamine	192
Töö nr. 3. Aldehüüdide oksüdeerimine. «Hõbepeegli reaktsioon»	193
 Laboratoorne töö nr. 5. Karboonhapete saamine ja omadused	 193
Töö nr. 1. Äädikhappe saamine	193
Töö nr. 2. Äädikhappe saamine	194
Töö nr. 3. Atsetaadi avastamine	195
Töö nr. 4. Steariini omadused	195
Töö nr. 5. Rasvhapete saamine	195
Töö nr. 6. Lahustumatu seebi saamine	196
 Laboratoorne töö nr. 6. Estrid	 196
Töö nr. 1. Etüülatsetaadi saamine	196
Töö nr. 2. Isoamüülatsetaadi saamine	196
Töö nr. 3. Rasvade omadused	196
Töö nr. 4. Seebi keetmine	197
 Laboratoorne töö nr. 7. Süsivesikud	 197
Töö nr. 1. Glükoosi omadused	197
Töö nr. 2. Peedisuhkru hüdroolüüs	198
Töö nr. 3. Suhkru omadused	199
Töö nr. 4. Tärglise avastamine joodi abil	199
Töö nr. 5. Tärglise hüdroolüüs	199
Töö nr. 6. Pärgamendi valmistamine	200
Töö nr. 7. Nitrotselluloosi saamine ja omadused	200
Töö nr. 8. Suhkru saamine puidust	201
 Laboratoorne töö nr. 8. Nitrobensool. Aniliin	 202
Töö nr. 1. Nitrobensooli saamine	202
Töö nr. 2. Aniliinhüdrokloriidi saamine ja aniliini eraldamine	202

Töö nr. 3. Aniliini reageerimine kloorlubjaga	203
Töö nr. 4. Aniliinmusta saamine	203
Töö nr. 5. Värvimine aniliinmustaga	203
Laboratoorne töö nr. 9. Valkude omadused	204
Töö nr. 1. Valkude lahustumine ja kalgastumine	204
Töö nr. 2. Valkude värvusreaktsioonid	204
Töö nr. 3. Temperatuuri toimest valkudele	205

Принкман Карл Янович
ХИМИЯ ДЛЯ XI КЛАССА
На эстонском языке
Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

*

Toimetaja H. Karik
Tehniline toimetaja E. Lumet
Korrektorid T. Kokla ja O. Sepp

Ladumisele antud 3. II 1961. Trükkimisele antud
3. III 1961. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 13,25.
Arvutuspoognaid 12,7. Trükiarv 6000. Tellimise nr. 1204.
Hans Heidemanni nimeline trükikoda, Tartu,
Ülikooli 17/19. III.

Hind 24 kop.

6-6

24 kop.

A-23567

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00367016 5