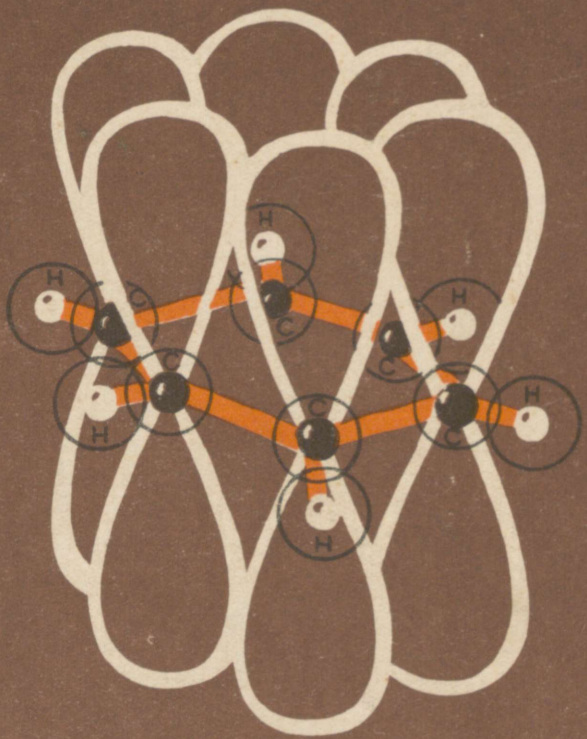
H. KARIK V. RATASSEPP

KEEMIA



X–XI KL.

PERIOODID	READ	I RÜHM		II RÜHM		III RÜHM		IV RÜHM	
		PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM
I	1	1 H 1,00797 Vesinik							
II	2	3 Li 6,939 Liitium		4 Be 9,0122 Berüllium		5 B 10,81 Boor		6 C 12,01115 Süsinik	
III	3	11 Na 22,9898 Naatrium		12 Mg 24,312 Magneesium		13 Al 26,9815 Alumiinium		14 Si 28,086 Räni	
IV	4	19 K 39,102 Kaalium		20 Ca 40,08 Kaltsium			21 Sc 44,956 Skandium		22 Ti 47,90 Titaan
	5		29 Cu 63,54 Vask		30 Zn 65,37 Tsink	31 Ga 69,72 Gallium		32 Ge 72,59 Germaanium	
V	6	37 Rb 85,47 Rubiidium		38 Sr 87,62 Strontsium			39 Y 88,905 Ütrium		40 Zr 91,22 Tsirkoonium
	7		47 Ag 107,87 Hõbe		48 Cd 112,40 Kaadmium	49 In 114,82 Indium		50 Sn 118,69 Tina	
VI	8	55 Cs 132,905 Tseesium		56 Ba 137,34 Baarium			57 * La 138,91 Lantaan		72 Hf 178,49 Hafnium
	9		79 Au 196,967 Kuld		80 Hg 200,59 Elavhõbe	81 Tl 204,37 Tallium		82 Pb 207,19 Plii	
VII	10	87 Fr (223) Frantsium		88 Ra (226) Raadium			89 ** Ac (227) Aktiinium		104 Ku (260) Kurtšatoovium

* LANTANIIDID

58	59	60	61	62	63	64	65	
Ce 140,12 Tseerium	Pr 140,907 Praseodüüm	Nd 144,24 Neodüüm	Pm (145) Promeetium	Sm 150,35 Samaarium	Eu 151,96 Euroopium	Gd 157,25 Gadoliinium	Tb 158,924 Terbium	Dü

** AKTINIIDID

90	91	92	93	94	95	96	97	
Th 232,038 Toorium	Pa (231) Protaktiinium	U 238,03 Uraan	Np (237) Neptuunium	Pu (242) Plutoonium	Am (243) Ameriitsium	Cm (243) Küürium	Bk (249) Berkeelium	Ka

V RÜHM		VI RÜHM		VII RÜHM		VIII RÜHM	
PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVAL-ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVAL ALARÜHM	PEA-ALARÜHM	KÕRVALALARÜHM
						2 He 4,0026 Heelium	
7 N 14,0067 Lämmastik		8 O 15,9994 Hapnik		9 F 18,9984 Fluor		10 Ne 20,183 Neoon	
15 P 30,9738 Fosfor		16 S 32,064 Väävel		17 Cl 35,453 Kloor		18 Ar 39,948 Argoon	
	23 V 50,942 Vanaadium		24 Cr 51,996 Kroom		25 Mn 54,9380 Mangaan		26 Fe 55,847 Raud; 27 Co 58,9332 Koobalt; 28 Ni 58,71 Nikkel
33 As 74,9216 Arseen		34 Se 78,96 Seleen		35 Br 79,909 Broom		36 Kr 83,80 Krüptoon	
	41 Nb 92,906 Nioobium		42 Mo 95,94 Molübdeen		43 Tc ⟨99⟩ Tehneetsium		44 Ru 101,07 Ruteenium; 45 Rh 102,905 Roodium; 46 Pd 106,4 Pallaadium
51 Sb 121,75 Antimon		52 Te 127,60 Telluur		53 I 126,9044 Jood		54 Xe 131,30 Ksenoon	
	73 Ta 180,948 Tantaal		74 W 183,85 Volfram		75 Re 186,2 Reenium		76 Os 190,2 Osmium; 77 Ir 192,2 Iridium; 78 Pt 195,09 Plaatina
83 Bi 208,980 Vismut		84 Po ⟨210⟩ Poloonium		85 At ⟨210⟩ Astaat		86 Rn ⟨222⟩ Radoon	

66 Dy 162,50 Düsproosium	67 Ho 164,930 Holmium	68 Er 167,26 Erbium	69 Tm 168,934 Tuulium	70 Yb 173,04 Ütterbium	71 Lu 174,97 Luteetsium	
98 Cf ⟨249⟩ Kalifornium	99 Es ⟨254⟩ Einsteinium	100 Fm ⟨255⟩ Fermium	101 Md ⟨256⟩ Mendeleevium	102 No ⟨254⟩ Nobeelium	103 Lw ⟨257⟩ Laurentsium	

Metallid

Mittemetallid

Väärisgaasid

A-31365

H. KARIK
V. RATASSEPP

KEEMIA

X—XI KLASSILE

ORGAANILINE KEEMIA

2. trükk

KIRJASTUS «VALGUS» TALLINN 1971

54
K17

Kunstiliselt kujundanud *A. Säde*

Kinnitanud Eesti NSV Haridusministeerium

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
N

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

6—6—1

I. ORGAANILISTE ÜHENDITE STRUKTUURITEOORIA ALUSED.

§ 1. ORGAANILISE KEEMIA AINE.

- *Orgaanilised ühendid ja orgaaniline keemia*
- *Orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite omaduste erinevusi*
- *Orgaaniliste ühendite esimesi sünteese. Vitalism*
- *Orgaanilise keemia tähtsus*

Tänapäeval tuntakse looduslikest produktidest eraldatud ja sünteetiliselt saadud aineid kokku umbes 2,5 miljonit. Neist enamik (umbes 2 miljonit) sisaldab ühe koostiselemendina süsinikku.

Süsinikku sisaldavaid ühendeid nimetatakse orgaanilisteks ühenditeks ja süsinikuühendite keemiat orgaaniliseks keemiaks.

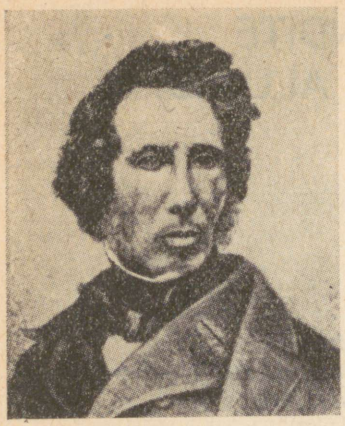
Mõned lihtsamad süsinikuühendid (CO, CO_2, $CaCO_3$, Na_2CO_3 jt.) arvatakse erandina anorgaaniliste ühendite hulka.

Orgaaniliste ühendite koostisse kuulub üsna väike hulk keemilisi elemente: süsinik, vesinik, hapnik, lämmastik ning harvemini väävel, fosfor, halogeenid ja metallid.

Süsinikusisaldusest tingituna on orgaanilistel ühenditel anorgaaniliste ühenditega võrreldes mitmeid erinevusi. Neil on keerukam koostis ja väiksem termiline püsivus. Eluprotsessides etendavad orgaanilised ühendid peamist osa. Reaktsioonid orgaaniliste ühendite vahel on tavaliselt tasakaalureaktsioonid (pöörduvad reaktsioonid), mis kulgevad väga aeglaselt. Nende kiirendamiseks tuleb enamasti katalüsaatoreid kasutada.

Kuni XIX sajandi alguseni saadi orgaanilisi ühendeid (suhkrut, tärklist, glütseriini, rasvu jt.) ainult taimsest ja loomsest toorainest. Kujunes arvamus, et need ühendid võivad tekkida üksnes elusorganismides, kelles oletati mingit salapärast (müstilist) elujõudu. Elujõuõpetus sai nimeks vitalism (ladinakeelsest terminist *vis vitalis* — elujõud).

Kaasajal osatakse paljusid taimedes ja loomorganismides sisalduvaid orgaanilisi ühendeid sünteesida. See on tõenduseks, et orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel puudub terav piir.



F. Wöhler (1800—1882).



A. Butlerov (1828—1886).

Orgaanilist keemiat käsitletakse aga nüüdki omaette. Seda põhjustab süsinikuühendite rohkus, iseärasused nende omadustes ja asjaolu, et ka tänapäeval saadakse paljusid orgaanilisi ühendeid loodusest.

Vitalism pidurdas orgaanilise sünteesi arenemist. Selle idealistliku õpetuse kummutamise seisukohalt osutus erakordselt tähtsaks saksa keemiku F. Wöhleri (loe: *vööler*) avastus. Ta sai 1828. a. ammooniumtsüanaadi (NH_4OCN) kuumutamisel orgaanilise ühendi — karbamiidi [$CO(NH_2)_2$] ehk kusiaine:

$$NH_4OCN \rightarrow CO(NH_2)_2$$

Vitalismi pooldajad algul eitasid karbamiidi sünteesi võimalikkust, hiljem aga väitsid, et see on võimalik, kuna kusiaine on organismi heitprodukt.

Kaasaja orgaanilisele keemiale aitasid teed rajada ka mitmed teised keemikud. Prantsuse keemik *M. Berthelot* (loe: *bertloo*) sünteesis 1854. a. rasva, vene keemik *A. Butlerov* 1861. a. suhkru. Selle tagajärjel kaotas vitalism lõplikult oma tähtsuse.

Orgaaniliste ühendite esimestest sünteesidest alates kuni tänapäevani on sünteesitud tohutul hulgal mitmesuguseid aineid (värvaineid, kautšukit, ravimeid, vitamiine, hormoone jm.). Kaasaegne keemiatööstus toodab ka aineid, mida looduses ei esine ja mis teatavatelt väärtuslikelt omadustelt olemasolevaid naturaalprodukte ületavad. Tehiskiudained lavsaan, nitroon, kaproon on kulumisele tunduvalt vastupidavamad kui looduslikud kiudained.

Kivisöe, nafta, loodusliku gaasi, põlevkivi ja teiste süsinikku sisaldavate maavarade kasutamine keemiatööstuse toorainena on avanud laiad perspektiivid sünteesikeemia edukäiguks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Selgitage orgaanilise ühendi ja orgaanilise keemia mõistet.
2. Nimetage igapäevaseid tarbeesemeid, mis koosnevad orgaanilistest ainetest.
3. Mille poolest orgaanilised ühendid erinevad anorgaanilistest?
4. Nimetage elemente, millest tavaliselt orgaanilised ühendid koosnevad.
5. Millega seletada vitalismi teket ja milles seisneb tema pidurdav mõju orgaanilise keemia arengule?
6. Tooge näiteid orgaaniliste ühendite esimestest sünteesidest.
7. Jutustage orgaanilise keemia tähtsusest tänapäeval.

§ 2. ORGAANILISTE ÜHENDITE STRUKTUURITEOORIA.

- *Vajaduse tekkimine teooria järele*
- *Orgaaniliste ühendite struktuuriteooria olemus*

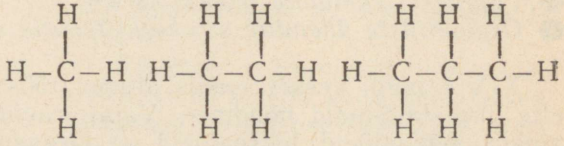
XIX sajandi keskel seadis arenev tööstus orgaanilise keemia ette üha suuremaid nõudmisi. Vajati ravimeid, värvaineid, parkaineid, lõhnaaineid, lõhkeaineid jm. Orgaanilises keemias valitses tol ajal suund uurida looduslikke aineid ja nende kasutamise võimalusi. Uute ühendite sünteesimine aga edenes halvasti. Üheks põhjuseks oli asjaolu, et ei tuntud orgaaniliste ühendite sisemist ehitust. Arvati, et seda polegi võimalik kindlaks teha. Kuidagi ei osatud mõista, miks süsinik erinevalt teistest elementidest võib moodustada määratult enam ühendeid. Mõistatusena näis ka tõsiasi, et mitmetel ühesuguse koostisega ainetel on erinevad omadused. Glükoosil ja fruktoosil on ühesugune koostis ($C_6H_{12}O_6$), fruktoos on aga magusam. Ühesugune koostis on ka ammooniumtsüanaadil (NH_4OCN) ja karbamiidil [$CO(NH_2)_2$]. Selliseid aineid nimetati rootsi keemiku *J. Berzeliuse* ettepanekul isomeerideks. Isomeere esineb paljudel orgaanilistel ühenditel, mis on nende arvukuse üheks põhjuseks. Nähtust seletada aga ei osatud ning orienteerumine avastatud orgaaniliste ühendite hulgas muutus järjest keerukamaks. Iga uut ainet tuli eraldi uurida, kuna ei osatud näha seoseid orgaaniliste ühendite vahel. Tekkis terav vajadus teooria järele, mis annaks

seletuse mitmetele nähtustele ning võimaldaks orgaanilisi ühendeid teaduslikult klassifitseerida.

Teooria, mis võimaldab orienteeruda miljonitesse ulatuva süsinikuühendite tohutus mitmekesisuses, õnnestus luua vene keemikul A. Butlerovil 1861. a. Selleks ajaks tunnustas enamik keemikuid aatomite ja molekulide reaalsust, oli avastatud elementide valents ning tehtud kindlaks, et süsinik on ühendeis neljavalentne. Sellest lähtus ka A. Butlerov orgaaniliste ühendite ehituse teooria rajamisel. Selle teooria põhialused on järgmised.

1. Aatomid paiknevad molekulides kindlas järjestuses vastavalt nende valentsile.

Tänu aatomite kindlale järjestusele võimegi rääkida orgaaniliste ühendite kindlast struktuurist. Keemiliste ühendite struktuuri on võimalik väljendada struktuurivalemite abil. Näitena esitame lihtsate orgaaniliste ühendite metaani, etaani ning propaani molekuli- ja struktuurivalemid:

	Metaan	Etaan	Propaan
Molekulivalem	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Struktuurivalem			

Süsiniku keemilist märki ümbritsevad struktuurivalemis neli kriipsukest, millega väljendatakse, et orgaanilistes ühendites on süsinik neljavalentne. Süsiniku aatomid võivad moodustada mitmesuguse pikkusega ahelaid. Valentsid, mis on jäänud süsiniku aatomite ahela moodustamiseks ära kasutamata, tuleb küllastada teiste aatomitega nii, et ei jääks vabu valentssidemeid (kriipsukesi). Esitatud näidete puhul küllastasid neid valentssidemeid vesiniku aatomid.

Kasutatakse ka lihtsustatud struktuurivalemeid, näiteks CH_3-CH_3 (etaan), $CH_3-CH_2-CH_3$ (propaan) jne. Kriipsukene väljendab neis vaid sidet süsiniku aatomite vahel.

2. Aine omadused sõltuvad molekulide koostisest ning ehitusest ehk struktuurist.

Orgaaniliste ühendite ehituse teooria sai aluseks isomeeria olemuse selgitamisele. Valem C_2H_6O ei anna veel võimalust otsus-

tada, millise ühendiga on tegemist. Sama kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis on nii etanoolil (etüülalkohol) kui ka ühel eetritest:

CH_3-CH_2-OH	CH_3-O-CH_3
etanool	dimetüüleeter
k.p. 78° C	k.p. −24° C

Esitatud ühenditel on erinevad keemispunktid. Erinevusi on ka keemilistes omadustes. Etanool reageerib naatriumiga, dimetüüleeter tavalistel tingimustel aga naatriumiga ei reageeri. Selgub, et erinevad omadused on põhjustatud aatomite erinevast paigutusest molekulides. Teades aatomite paigutust molekulis, saab ennustada aine omadusi ja, vastupidi, lähtudes aine omadustest, võib teha järeldusi tema ehituse kohta. Seega on orgaaniliste ühendite struktuuriteooria antud seisukoht võtmeks uute ühendite sünteesimisel ja sellel baseerub kaasaegne orgaaniline süntees.

3. Keemilistes ühendites aatomid mõjustavad üksteist.

Aatomite vastastikuse mõjustamise tulemusena muutuvad nende omadused. Sellekohaste näidetega tutvume orgaanilise keemia õppimise edasises käigus.

A. Butlerovi orgaaniliste ühendite struktuuriteooria andis võimaluse klassifitseerida orgaanilisi ühendeid teaduslikul alusel. A. Butlerovi poolt rakendatud orgaaniliste ühendite klassifikatsioon on põhijoontes säilinud tänapäevani.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis kutsus esile orgaaniliste ühendite struktuuriteooria rajamise vajaduse?
2. Milles seisnevad A. Butlerovi orgaaniliste ühendite struktuuriteooria põhiseisukohad?
3. Mida väljendab a) molekulivalem, b) struktuurivalem? Tooge näiteid.
4. Millega seletada orgaaniliste ühendite rohkust?

Akadeemik A. Butlerov.

Aleksander Mihhailovitš Butlerov sündis 1828. a. Tšistopoli linnas Kaasani kubermangus. Pärast Kaasani gümnaasiumi lõpetamist siirdus kuueteistkümneaastane Butlerov edasi õppima Kaasani ülikooli. Ülikoolis avaldasid noorele

Butlerovile suurt mõju tolle aja silmapaistvamate keemikute prof. K. Klausi ja prof. N. Zinini loengud.[1]

Lõpetanud 1849. a. edukalt ülikooli, kutsuti Butlerov Kaasani ülikooli õppejõuks. Kaasanis töötas Butlerov kuni 1868. aastani, millal ta valiti Peterburi ülikooli keemiaprofessoriks. 1871. aastal valiti Butlerov akadeemikuks. Butlerov suri 1886. aastal.

Butlerov lõi keemias Kaasani koolkonna, mille mõju levis mitte ainult Venemaa teaduslikele keskustele, vaid ka välismaistele. Butlerov oli Kaasani, Moskva ja Kiievi ülikooli ning paljude Vene ja välismaa teaduslike ühingute auliige.

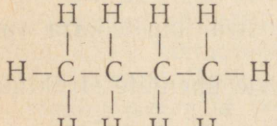
D. Mendelejev iseloomustas 1864. aastal A. Butlerovi tööd järgmiste sõnadega: «Butlerov on üks silmapaistvamaid vene teadlasi. Meie kuulsa akadeemiku N. Zinini õpilasena sai ta keemikuks mitte võõrsil, vaid Kaasanis, kus jätkab iseseisva koolkonna aerdamist. Aleksander Mihhailovitši teaduslike tööde 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 tänapäevani.

§ 3. ISOMEERIA.

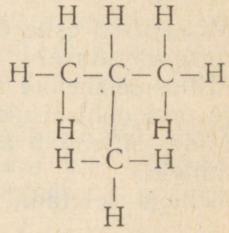
- *Isomeeria ja isomeerid*
- *Butaani ja pentaani isomeerid*
- *Süsiniku aatomite ahelad*
- *Orgaaniliste ainete ehituse teooria edasiarendamisest*

Isomeeria on nähtus, mis seisneb selles, et sama kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostisega ühenditel on erinev molekuli ehitus ning seetõttu ka erinevad omadused.

Ühesuguse koostisega, kuid erineva molekuli ehitusega ühendeid nimetatakse i s o m e e r i d e k s. Nii on isomeerideks butaan ja isobutaan molekulivalemitega C_4H_{10} ning struktuurivalemitega:



butaan



isobutaan

[1] K. Klaus on töötanud professorina ka Tartu ülikoolis.

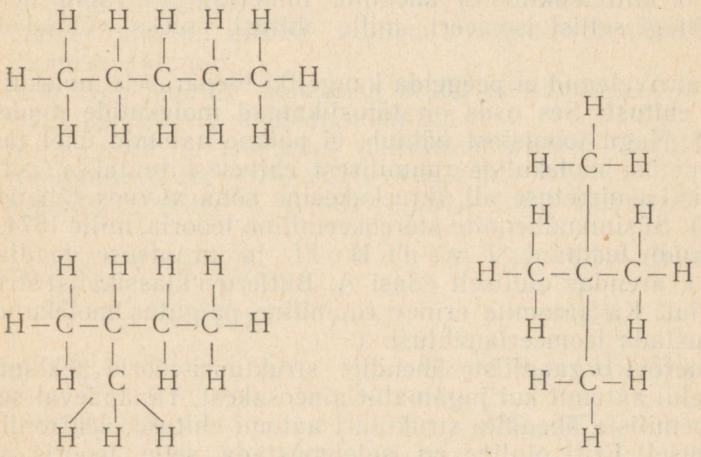
Normaaltingimustel on butaan gaas. Tema tihedus vedelas olekus on 0,584.

1864. a., kui isobutaani veel ei tuntud, ennustas A. Butlerov, et peab esinema veel üks teistsuguste omadustega butaan. Selle molekulis on samuti neli süsiniku ja kümme vesiniku aatomit, kuid aatomid on molekulides erinevalt paigutatud (erinev struktuur), mistõttu on tegemist teistsuguste omadustega ja seega ka teise ainega.

Visa töö tulemusena õnnestus A. Butlerovil valmistada butaani teisik ehk isomeer (kreeka keeles *isos* — sama, *meros* — osa), mida nimetatakse isobutaaniks. Isobutaani molekulmass võrdub butaani molekulmassiga. Ta on normaaltingimustel samuti gaas. Tema tihedus vedelas olekus on aga 0,563 ning ka keemispunkt on teistsugune kui butaanil.

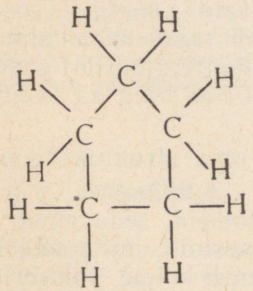
Nii tõestas A. Butlerov ise veenvalt oma struktuuriteooria õigsust ja ka praktilist väärtust.

Mida enam ühend sisaldab süsiniku aatomeid, seda enam on tal isomeere. A. Butlerov ennustas, et süsivesinik, mille molekul sisaldab viis süsiniku aatomit (pentaan), esineb kolme isomeerina. Hiljem õnnestus keemikutel neid ka valmistada.



Joonis 1. Pentaan ja tema 2 isomeeri.

Nimetus normaalpentaan tuleneb süsiniku aatomite ahela nimetusest. Kui ahel on hargnemata, nimetatakse teda normaalahelaks. Mõlemad isopentaanid on hargnenud ahelaga ehk isoahelaga ühendid. Hargnemata ehk normaalahelaga ühendeid nimetatakse normaalühenditeks, näiteks normaalbutaan (*n*-butaan). Hargnenud ahelaga ühenditele lisatakse silp iso-, näiteks isobutaan (*i*-butaan). Süsiniku aatomite ahel võib olla ka suletud. Sellisel juhul on tegemist ring- ehk tsüklilise ahelaga:

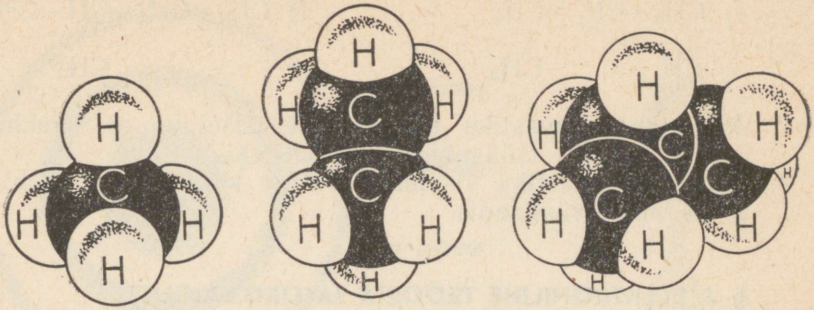


tsüklopentaan

Ühendeid, mille molekulides esineb ainult lahtine (hargnenud või hargnemata) süsiniku aatomite ahel, tuntakse atsükliliste (s. o. mittetsükliliste) ühendite nimetuse all. Seni ei ole saadud ühtegi sellist isomeeri, mille ehitust poleks võidud ette näha.

Struktuurivalemid ei peegelda kaugeltki tõepäraselt molekulide tegelikku ehitust. Ses osas on täiuslikumad molekulide mudelid (joonis 2). Nagu joonistest nähtub, ei paikne aatomid ühel tasapinnal. Õpetust molekulide ruumilisest ehitusest tuntakse stereokeemia nimetuse all (kreekakeelne sõna *stereos* tähendab *ruumiline*). Süsinikuühendite stereokeemiline teooria, mille 1874. a. lõid hollandi teadlane J. van't Hoff ja prantsuse teadlane J. LeBel, arendas oluliselt edasi A. Butlerovi klassikalist struktuuriteooriat. Ka aatomite erinev ruumiline paigutus molekulides võib põhjustada isomeerianähtusi.

A. Butlerovi orgaaniliste ühendite struktuuriteooria tekkimise ajal vaadeldi aatomit kui jagamatut aineosakest. Tänapäeval seletatakse keemiliste ühendite struktuuri aatomi ehituse elektronilise teooria alusel. Eriti oluline on iseloomustada selle teooria abil kovalentset sidet, mis on valitsevaks keemiliseks sidemeks orgaani-



Joonis 2. Metaani, etaani ja propaani molekulide mudelid.

liste ühendite molekulides. Elektroniline teooria pole klassikalist struktuuriteooriat ümber lükanud, vaid on seda täiendanud, aidates selgitada nii aatomite vastastikuse toime olemust kui ka teisi nähtusi.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tooge näiteid isomeeriast.
2. Koostage süsivesiniku pentaani kõigi isomeeride struktuurivalemid ja lihtsustatud struktuurivalemid.
3. Koostage süsivesiniku heksaani (C_6H_{14}) kõigi viie isomeeri struktuurivalemid.
4. Tooge näiteid, millise kujuga ahelaid võivad moodustada süsiniku aatomid.
5. Nimetage teaduse saavutusi, millel on tähtis osa klassikalise struktuuriteooria edasiarendamisel.
6. Missugused lihtsustatud struktuurivalemid kujutavad *n*-butaani ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$) ja *n*-pentaani ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) isomeere?

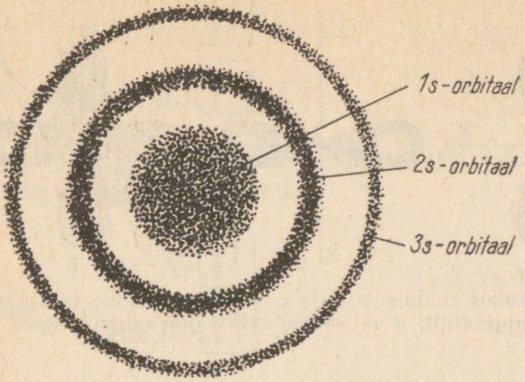
a) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}$

b) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

c) $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \end{array}$

d) $\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_3 \\ |\quad\;\; | \\ CH_3\;\; CH_3 \end{array}$

e) $CH_2-CH_2-CH_2$
$\quad\quad\quad



Joonis 5. Esimese, teise ja kolmanda elektronikihi *s*-orbitaalid.

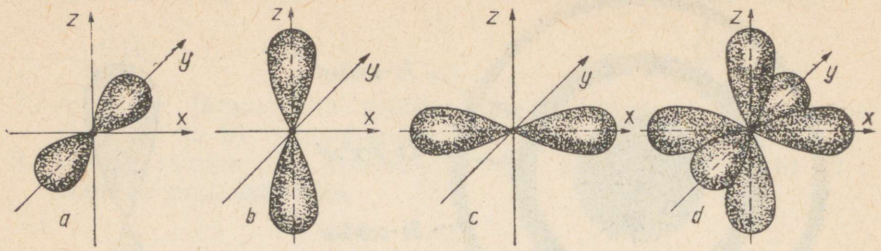


Joonis 6. *p*-orbitaali kuju.

sagedust vesiniku aatomit ümbritsevas elektronipilves kujutab joonis 3.

Ruumiosa aatomist, mille võtab enda alla elektronipilv, nimetatakse elektroni orbitaaliks ehk lihtsalt orbitaaliks. Orbitaalid paiknevad kihtidena ümber aatomituuma. Elektronikihte alates tuumast tähistatakse suurte tähtedega *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* ja *Q* ning nende arv võrdub perioodide arvuga. Elektronikihis võib olla üks või enam orbitaali, olenevalt perioodist, milles element paikneb. Kujult esineb mitmesuguseid orbitaale. Kerakujulisi orbitaale nimetatakse *s*-orbitaalideks. Selline orbitaal on näiteks vesiniku aatomis (joonis 4). Igas elektronikihis esineb üks *s*-orbitaal. Joonisel 5 on kujutatud läbilõikes esimese (1*s*-orbitaal), teise (2*s*-orbitaal) ja kolmanda (3*s*-orbitaal) elektronikihi *s*-orbitaale. Alates teisest (*L*) kihist lisanduvad *K*-kihi *s*-orbitaalile *L*-kihi *s*-orbitaal ja teistsuguse kujuga orbitaalid, nn. *p*-orbitaalid. Nende laengupilv kujutab endast ruumilist number kaheksat (joonis 6). *p*-orbitaale on kolm. Et tuuma ümbritsev elektriväli (elektronipilved) oleks ühtlaselt jaotatud, siis asetsevad kolm *p*-orbitaali üksteise suhtes risti (joonis 7). Kolmandas ning järgnevates elektronikihtides on lisaks nimetatud orbitaalidele veel teisi, nimetatutest erineva kujuga orbitaale.

Ühel orbitaalil võib paikneda üks, kõige enam aga kaks (vastassuunaliste spinnidega) elektroni. Orbitaal võib ka elektronide (tegelikult elektronide laengupilvede) poolt täitmata olla. Järgne-



Joonis 7. *p*-orbitaalide paiknemine ruumis: *a*, *b* ja *c* — kolm erinevas tasapinnas paiknevat *p*-orbitaali eraldi kujutatult; *d* — samad orbitaalid aatomis koos.

valt tutvume orbitaalide täitumise korraga. Selleks et piltlikumalt kujutada elektronide paiknemist orbitaalidel, tähistame orbitaale ruutudega ning elektrone nooltega (vastassuunaliste spinnidega elektrone ka vastupidiste nooltega). *s*-orbitaalil vesiniku aatomis on vaid üks elektron:

H ↓ $1s^1$

Tähisega $1s^1$ märgitakse seda, et esimese elektronikihi (*K*-kihi) *s*-orbitaalil on üks elektron.

Heeliumi aatomis on *s*-orbitaalil kaks elektroni ning antud orbitaal on seega täidetud:

He ↓↑ $1s^2$

Teise perioodi elementide aatomites on kaks elektronikihti (*K* ja *L*). *K*-kihis on üks *s*-orbitaal, mis on elektronipaariga täidetud nagu heeliumi aatomis. *L*-kihis on neli orbitaali, üks *s*-orbitaal ja kolm *p*-orbitaali:

II kiht
L-kiht □ □ □ □

s - ja *p* -orbitaalid

Teise perioodi elementide aatomstruktuuris toimub *L*-kihi *s*-orbitaalide täitumine järgmiselt. Liitiumi aatomis on 2*s*-orbitaalil üks elektron ($2s^1$):

Li

I kiht *(K)*  $1s^2$

II kiht *(L)*  $2s^1$

$1s^2 2s^1$

Berülliumi aatomis on 2*s*-orbitaalil kaks elektroni ($2s^2$), millega 2*s*-orbitaal on täidetud:

Be

I kiht *(K)*  $1s^2$

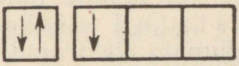
II kiht *(L)*  $2s^2$

$1s^2 2s^2$

L-kihi *p*-orbitaalide täitumine toimub nii, et igale orbitaalile asub üks samasuunalise spinniga elektron. Täitumise järjekorda märgitakse nii:

B

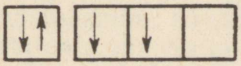
I kiht *(K)*  $1s^2$

II kiht *(L)*  $2s^2 2p^1$

$1s^2 2s^2 2p^1$

C

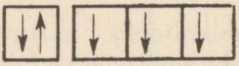
I kiht *(K)*  $1s^2$

II kiht *(L)*  $2s^2 2p^2$

$1s^2 2s^2 2p^2$

N

I kiht *(K)*  $1s^2$

II kiht *(L)*  $2s^2 2p^3$

$1s^2 2s^2 2p^3$

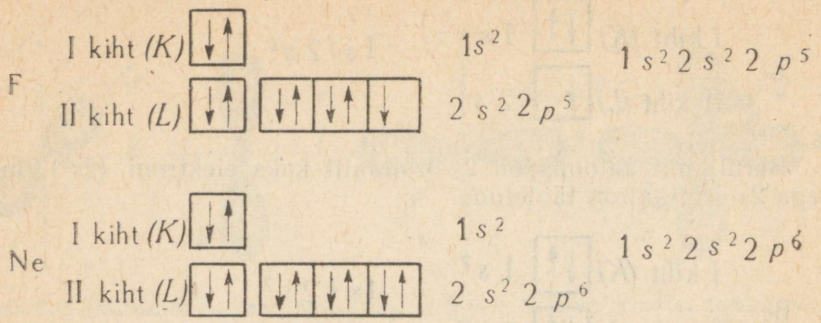
Hapnikust alates täituvad *p*-orbitaalid kahe elektroniga:

O

I kiht *(K)*  $1s^2$

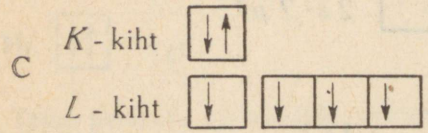
II kiht *(L)*  $2s^2 2p^4$

$1s^2 2s^2 2p^4$

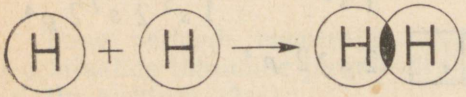


Elementide valents on seotud just paardumata elektronidega. Näiteks süsiniku aatomis on kaks paardumata elektroni ning süsinik on normaalolekus kahevalentne. Lämmastiku aatomis on kolm paardumata elektroni, seega on lämmastik kolmevalentne jne.

Kuidas aga seletada seda, et süsinik on ühendites peamiselt neljavalentne? Valguse, soojuse või muude faktorite mõjul võivad aatomid üle minna ergastatud olekusse. Seejuures tekivad elektronipaaridest paardumata elektronid. Süsiniku aatomi ergastamisel paigutub *s*-orbitaalil asuvast kahest elektronist üks sama elektronikihi täitmata *p*-orbitaalile. Ergastatud süsiniku aatomis on seega neli paardumata elektroni ja süsinik esineb ühendites neljavalentsena:



Aatomite reageerimisel molekulideks kattuvad paardumata elektronidega elektronorbitaalid, nn. valentsorbitaalid. Vesiniku molekuli teke seletub järgmiselt. Kahe vesiniku aatomi lähenemisel, kui nende elektronide spinnid on vastassuunalised, toimub elektronipilvede (orbitaalide) kattumine. Vesiniku aato-



Joonis 8. *s*-orbitaalide kattumine vesiniku molekuli tekkimisel (H—H side).

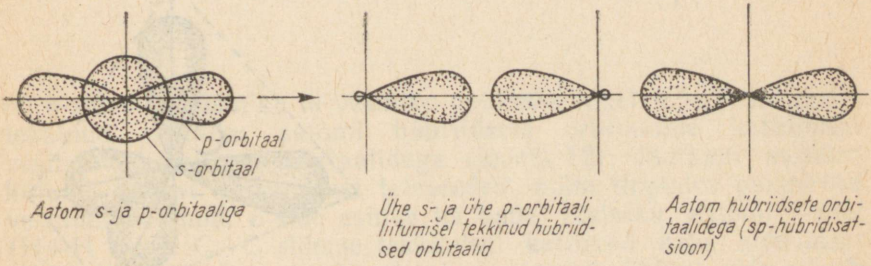
mite *s*-orbitaalide kattumist (H—H sidet) kujutatakse skemaatiliselt joonisel 8.

Võrreldes elektronipilvede tihedusega vesiniku aatomites, on tekkinud ühise elektronipilve tihedus tuumadevahelises ruumipiirkonnas (elektronipilvede kattumise kohas) suurem. Aatomituumad tõmbuvad negatiivse laengupilve tihedama osa poole. Kaks tuuma hoiavad omakorda elektrone tugevamini oma mõjupiirkonnas kui üks tuum vesiniku aatomis. Selle tulemusena moodustub vesiniku molekul. Tekkinud sidet nimetatakse kovalentseks sidemeks. Kovalentne side on orgaanilises keemias valitsevaks keemilise sideme tüübiks.

2. KOVALENTNE ÜKSIKSIDE ORGAANILISTES ÜHENDITES.

- *Orbitaalide hübridisatsioon süsiniku aatomis*
- *σ-side*
- *Metaani molekuli tetraeedriline struktuur*
- *Süsiniku aatomitest moodustunud siksakiline ahel*

Süsiniku ergastatud aatomi *L*-kihis on üks *s*- ja kolm *p*-orbitaali. Seejuures *s*- ja *p*-orbitaalidel asuvate elektronide energia on erinev. Viimasest lähtudes peaks süsiniku reageerimisel vesinikuga (metaani tekkimise puhul) kolm sidet olema võrdse ja üks erineva tugevusega. Tegelikult on aga kõik neli sidet võrdse tugevusega. Ergastatud süsiniku aatomis *s*- ja *p*-orbitaalidel asunud elektronide energia võrdsustamine näitab, et on tekkinud uued orbitaalid. Tekkinud orbitaale nimetatakse hübriidseteks orbitaalideks ja nähtust ennast hübridisatsiooniks. Sidemete moodustumisel orgaanilistes ühendites on olulisema tähtsu-



Joonis 9. Orbitaalide hübridisatsiooni skeem.

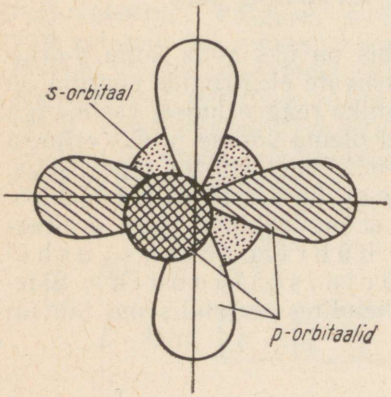
sega *s*- ja *p*-orbitaalide hübridisatsioon. Hübriidseid orbitaale tekib sama arv. Skemaatiliselt on kujutatud *s*- ja *p*-orbitaali hübridisatsiooni joonisel 9.

Süsiniku aatomis võivad neli valentsorbitaali (joonis 10) hübridiseeruda kas osaliselt või täielikult, *s*-orbitaaliga võivad hübridiseeruda kõik kolm *p*-orbitaali (sp^3-hübridisatsioon), kaks *p*-orbitaali (sp^2-hübridisatsioon) või üks *p*-orbitaal (*sp*-hübridisatsioon). Täielikul hübridisatsioonil (sp^3-hübridisatsioonil) moodustuvaid orbitaale ja nende paiknemist ruumis kujutab skeem joonisel 11.

Nagu joonisest nähtub, paiknevad hübriidsete orbitaalide teljed ruumis sümmeetriliselt, olles suunatud korrapärase tetraeedri tippudesse.

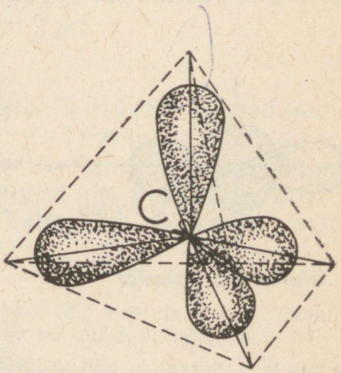
Hübriidsete orbitaalidega aatomeid vabalt ei esine, vaid nad moodustuvad vahetult reaktsioonide kulgemisel.

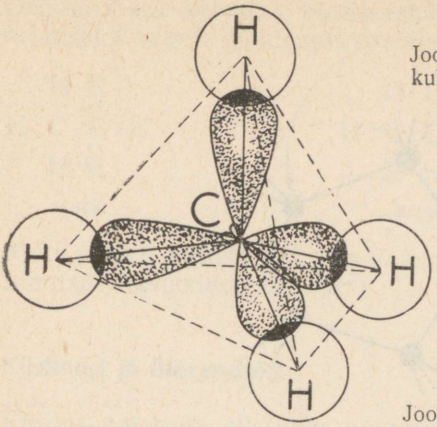
Kui hübriidne orbitaal süsiniku aatomist kattub orbitaaliga teisest reageerivast aatomist (ka hübriidse orbitaaliga teisest süsiniku aatomist), siis tekkinud kovalentset sidet nimetatakse üksiksidemeks ehk σ-sidemeks. Süsivesinikus metaanis



Joonis 10. Süsiniku aatomi valentsorbitaalide ruumilise paiknemise skeem.

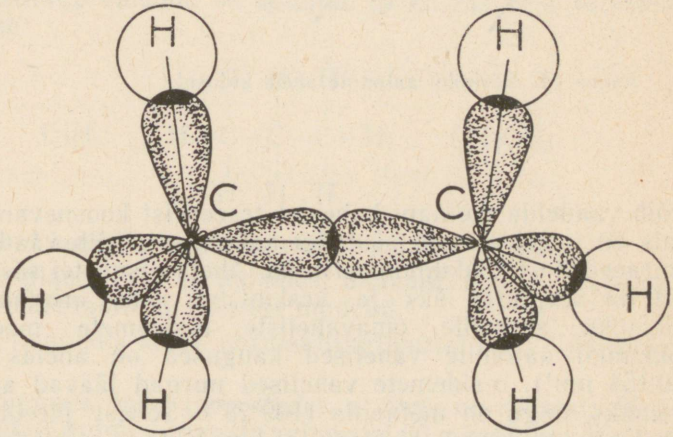
Joonis 11. Ergastatud süsiniku aatomi valentsorbitaalide kuju ja ruumiline paiknemine sp^3-hübridisatsiooni puhul.



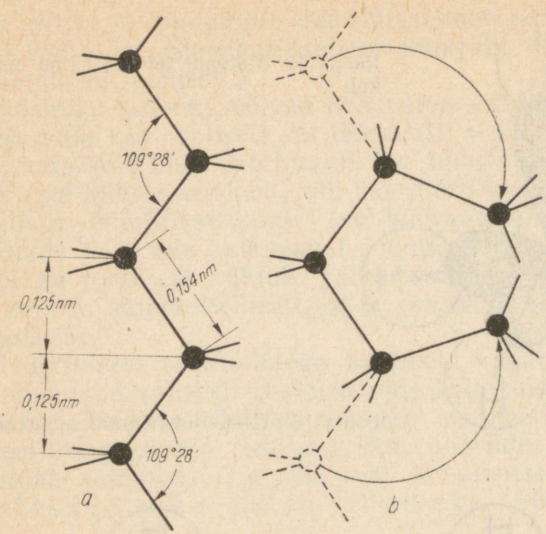


Joonis 12. Metaani tetraeedriline molekul.

Joonis 13. C—C side etaani molekulis.



on σ-sidemed süsiniku ja vesiniku aatomite vahel (C—H sidemed) tekkinud süsiniku aatomi hübriidsete orbitaalide kattumisel vesiniku aatomite *s*-orbitaalidega (joonis 12). Metaani molekul kujutab endast korrapärast tetraeedrit, mille tippudes paiknevad vesiniku aatomid. σ-side esineb ka kahe vesiniku aatomi vahel (H—H side). C—C sideme tekkimisel kattuvad kaks hübriidset orbitaali — üks kummastki süsiniku aatomist. Selline side esineb näiteks süsivesinikus etaanis (C_2H_6) (joonis 13). Etaani molekuli



Joonis 14. Süsiniku aatomite ahela kujusid.

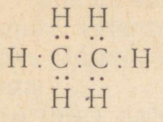
võib vaadelda metaani kahest tetraeedrist koosnevana. Ka ahelat, mis on moodustunud süsiniku aatomitest, võib vaadelda metaani tetraeedritest kokkumonteerituna. Ahela otsmistel süsiniku aatomitel on seejuures üks ja keskmistel kaks orbitaali kasutatud süsiniku aatomite omavaheliste σ-sidemete moodustamiseks. Süsiniku aatomite vahelised kaugused on ahelas ühesuurused (0,154 nm[1]). σ-sidemete vahelised nurgad jäävad aga ka ahelas samaks, nagu on metaanis (109°28′). Sellest järelduvalt ei saa ahel olla lineaarne, vaid on siksakilise ehitusega (joonis 14*a*). Süsiniku aatomite siksakiline ahel võib võtta sõltuvalt aatomite asendist ruumis mitmesuguse kuju. Ta võib olla kaardunud (joonis 14 *b*), kusjuures sidemetevaheline nurk jääb ikkagi 109°28′.

Süsiniku aatomite ahelad, milles süsiniku aatomite vahel esinevad kovalentsed üksiksidemed (σ-sidemed), on suhteliselt püsivad.

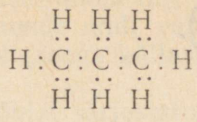
---

[1] 1 nm (üks nanomeeter) = 10^{-9} m.

Orgaanilises keemias kasutatakse süsivesinike valemite ülesmärkimiseks sageli elektronilisi valemeid:



etaan

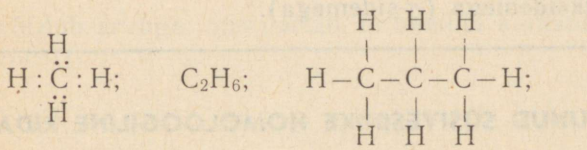


propaan

Kaks punkti tähistavad neis valemeis elektronipaari ning seega kovalentset üksiksidet (σ-sidet).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas seletada süsiniku aatomite ahela moodustumist elektronilise teooria põhjal?
2. Milliste ühendite valemid on esitatud ja kuidas neid valemeid nimetatakse:



3. Tooge näiteid keemiliste sidemete tähtsamatest liikidest.
4. Valmistage plastiliinist ja tikkudest metaani, etaani, propaani, butaani ja isobutaani molekulide mudelid.
5. Mitu liitrit hapnikku kulub normaaltingimustel 0,7 l C_2H_6 põlemiseks?
6. Kui suur ruumala õhku (arvestades, et õhus on ruumala järgi 20% hapnikku) kulub normaaltingimustel 60 g heptaani (C_7H_{16}) põletamiseks?

II. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKUD (ALKAANID).

Orgaaniliste ühenditega tutvumist alustame süsivesinikega. Süsivesinikud koosnevad teatavasti ainult kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust.

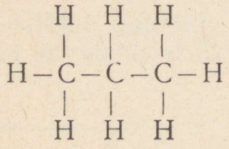
Süsivesinikke liigitatakse süsiniku aatomite vaheliste keemiliste sidemete põhjal.

Küllastunud süsivesinikeks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides on süsiniku aatomid omavahel seotud kovalentse üksiksidemega (σ-sidemega).

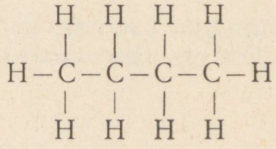
§ 1. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKE HOMOLOOGILINE RIDA.

- *Metaan, etaan, propaan, butaan ja pentaan; nende koostis*
- *Homoloogiline rida ja homoloogiline vahe*
- *Alkaanide üldvalem*
- *Alkaanide füüsikalised omadused*
- *Alkaanide leidumine looduses*

Küllastunud süsivesinike ehk alkaanide lihtsaimaks esindajaks on metaan. Keemiliste omaduste poolest on temaga sarnased etaan, propaan, butaan, pentaan, heksaan jt. (vt. tabel 1). Lähtudes sellest, et süsinik on orgaanilistes ühendites neljavalentne, koostame mõnede alkaanide struktuurivalemid:



propaan



n-butaan

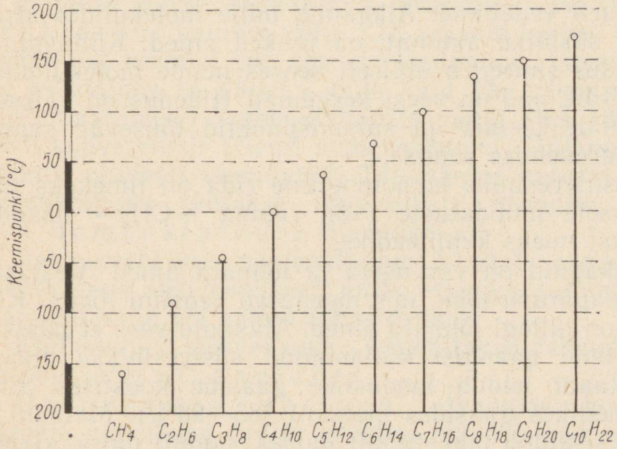
Struktuurivalemites tähistatakse süsiniku aatomite ning süsiniku ja vesiniku aatomite vahelist σ-sidet valentskriipsukeste abil. Nimetus *küllastunud süsivesinikud* tuleneb sellest, et süsiniku aatomite valentsid, mis on nende endi vahelisest üksiksidemest vabaks jäänud, on kõik seotud (seega küllastunud) vesiniku aatomitega.

Süsiniku aatomite arvu põhjal järjestatud alkaanide reas erineb iga järgmine rea liige eelnevast aatomite rühma $-CH_2-$ võrra. Niisugust orgaaniliste ühendite rida tuntakse homoloogilise rea nimetuse all (kreekakeelne sõna *homologia* tähendab sarnasust). Homoloogilise rea liikmed — homoloogid — sarnanevad keemiliste omaduste poolest. Aatomite rühma $-CH_2-$ nimetatakse homoloogiliseks vaheks.

Küllastunud süsivesinike koostist väljendatakse järgmise üldvalemiga

$$C_nH_{2n+2}$$

(*n* võrdub arvuga, mis näitab, mitmenda alkaaniga selles reas on tegemist).



Joonis 15. Alkaanide keemispunkti sõltuvus nende koostisest.

Tabel 1.

Alkaanide füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Molekulmass	Agregaatolek normaaltingimustel	Tihedus vedelas olekus	Sulamispunkt	Keemispunkt
Metaan	CH_4	16	gaas	0,416	−182,5°	−161,6°
Etaan	C_2H_6	30	gaas	0,546	−182,8°	−88,6°
Propaan	C_3H_8	44	gaas	0,508	−187,6°	−42,1°
Butaan	C_4H_{10}	58	gaas	0,584	−138,3°	−0,5°
Pentaan	C_5H_{12}	72	vedelik	0,626	−129,8°	+36,0°
Heksaan	C_6H_{14}	86	vedelik	0,660	−95,3°	+68,7°
Heptaan	C_7H_{16}	100	vedelik	0,684	−90,6°	+98,5°
Oktaan	C_8H_{18}	114	vedelik	0,703	−56,8°	+125,7°
Nonaan	C_9H_{20}	128	vedelik	0,718	−53,6°	+150,8°
Dekaan	$C_{10}H_{22}$	142	vedelik	0,730	−29,7°	+174,0°
Heksadekaan	$C_{16}H_{34}$	226	vedelik	0,774	+18,0°	+287,1°
Heptadekaan	$C_{17}H_{36}$	240	tahke aine	0,776	+21,9°	+303°

Alkaanid erinevad üksteisest füüsikaliste omaduste poolest. Kasutades tabelit 1 ja joonist 15 jälgime nende omaduste muutumist molekulmassi suurenemise suunas.

Seoses molekulmassi suurenemisega muutub alkaanide olek. Metaan, etaan, propaan ja butaan on gaasid. Butaanile järgnevad süsivesinikud pentaanist (C_5H_{12}) kuni heksadekaanini ($C_{16}H_{34}$) on toatemperatuuril vedelikud. Alkaanid, mille molekulides sisaldub 17 ja enam süsiniku aatomit, on tahked ained. Küllastunud süsivesinike tihedus suureneb üldiselt seoses nende molekulmassi suurenemisega. Kõik nad on veest kergemad (tihedus on väiksem kui üks). Alkaanide keemis- ja sulamispunktid tõusevad samuti molekulmassi suurenemise suunas.

Küllastunud süsivesinike homoloogiline rida on ilmekaks näiteks kvantitatiivsete muudatuste (siin rühma $-CH_2-$ lisandumine) üleminekust uueks kvaliteediks.

Gaasilised alkaanid on värvuseta ja lõhnata ained. Vedelatel alkaanidel on omapärane lõhn, mis meenutab bensiini lõhna. Kõrgemad alkaanid on jällegi lõhnata ained. Alkaanid vees ei lahustu.

Metaani ja teisi gaasilisi küllastunud süsivesinikke etaani, propaani ja butaani leidub looduslike gaaside koostises. Eriti rohkesti on looduslikes gaasides metaani (85—98%). Metaani ja tema homolooge sisaldub lahustunult naftas, samuti nafta, kivisöe ja põlevkivi töötlemisel eralduvates gaasides. Nafta krakkgaaside ligikaudset koostist kujutab skeem joonisel 24.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kasutades elektronilist teooriat, selgitage küllastunud süsivesinike mõistet.
2. Nimetage metaaniga keemilistelt omadustelt sarnanevaid süsivesinikke. Kuidas märgitakse nende lihtsustatud struktuurivalemeid?
3. Millised valemid on küllastunud süsivesinike homoloogilise rea 9., 21. ja 25. homoloogil?
4. Millised järgmistest süsivesinikest kuuluvad alkaanide hulka? C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_4H_{10}, C_4H_8, C_6H_6, $C_{12}H_{26}$.
5. Tooge näiteid küllastunud süsivesinike leidumisest looduses.
6. Arvestades seaduspärasust alkaanide homoloogilises reas, seletage, milline agregaatolek on toatemperatuuril süsivesinikel valemitega $C_{12}H_{26}$ ja $C_{22}H_{46}$.

§ 2. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKE NOMENKLATUUR.

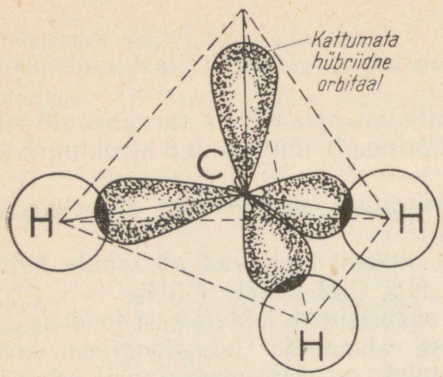
- *Orgaaniliste ühendite teadusliku nomenklatuuri väljakujunemine*
- *Hargnemata ahelaga alkaanide nimetused*
- *Alküülradikaalid ja nende nimetused*
- *Hargnenud ahelaga alkaanide nimetused*

Esimene ühtne orgaaniliste ühendite nimetamisviis ehk nomenklatuur kujunes välja XIX sajandi keskel. Kiiresti arenevat orgaanilist keemiat see aga ei rahuldanud. Isomeersetele ühenditele võimaldas ta näiteks anda vaid ühe nimetuse. Teaduslikule (süstemaatilisele) nomenklatuurile pandi alus 1892. a. keemikute Genfi konverentsil (Genfi nomenklatuur). Hiljem on seda nomenklatuuri oluliselt täiendatud. Tänapäeval kasutatavat teaduslikku nomenklatuuri tuntakse orgaaniliste ühendite rahvusvahelise nomenklatuuri nimetuse all.

Rahvusvaheline nomenklatuur käsitab orgaanilisi ühendeid tulenevatena süsivesinikest, mille vesiniku aatomid on asendunud teiste aatomite või aatomirühmadega.

Küllastunud süsivesinikke nimetatakse rahvusvahelise nomenklatuuri järgi alkaanideks.

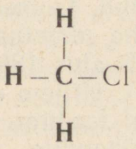
Hargnemata ahelaga alkaanide homoloogilise rea liikmete nimetused (välja arvatud rea neli esimest liiget) tuletatakse süsiniku aatomite arvu tähistava kreekakeelse sõna tüvest ja lõpust *-aan* (vt. tabel 1, lk. 24).



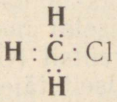
Joonis 16. Metüülradikaali tetraeedriline ehitus.

Keemilistes reaktsioonides võib alkaani molekul kaotada ühe või enam vesiniku aatomit. Seejuures moodustuv aatomite rühm võib kattumata hübriidsete orbitaalide (vabade valentside) olemasolu tõttu iseseisvalt eksisteerida vaid murdosa sekundist. Sellist aatomite rühma nimetatakse v a b a k s r a d i k a a l i k s. Metaanist moodustunud vaba radikaali (metüülradikaali) kujutab skeem joonisel 16. Kui vaba radikaal on mõne aatomi või aatomite rühmaga ühinenud, nimetatakse teda r a d i k a a l i k s. Radikaalid kuuluvad orgaaniliste ühendite koostisse, näiteks:

CH_3Cl ehk



ehk



Radikaalide nimetused moodustatakse küllastunud süsivesinike nimetuse lõpu *-aan* asendamisel lõpuga *-üül*. Alkaanidest moodustunud radikaale — a l k ü ü l r a d i k a a l e — võib väljendada üldvalemiga C_nH_{2n+1}.

Mitme vesiniku aatomi kõrvaldamisel alkaani molekulist moodustuvad mitmevalentsed radikaalid.

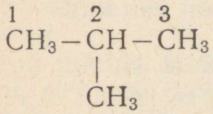
H a r g n e n u d a h e l a g a ehk isoahelaga alkaanidele antakse nimetus peaahela järgi. Kõrvalahela asukoht määratakse numbriga, mis näitab, mitmenda süsiniku aatomi juurde ta peaahelas

Tabel 2.

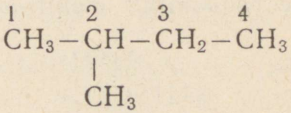
Küllastunud süsivesinike radikaalide nimetused.

Süsivesinik C_nH_{2n+2}	Radikaal C_nH_{2n+1}
CH_4 — metaan	CH_3 — metüülradikaal
C_2H_6 — etaan	C_2H_5 — etüülradikaal
C_3H_8 — propaan	C_3H_7 — propüülradikaal
C_4H_{10} — butaan	C_4H_9 — butüülradikaal
C_5H_{12} — pentaan	C_5H_{11} — pentüülradikaal
C_6H_{14} — heksaan	C_6H_{13} — heksüülradikaal

(pikim süsiniku aatomite ahel molekulis) kuulub. Esitame näitena isobutaani ja pentaani ühe isomeeri nimetused:

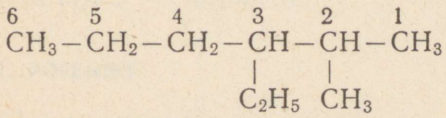


2-metüülpropaan



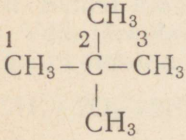
2-metüülbutaan

Peaahela nummerdamist alustatakse ahela sellest otsast, millele külgahel asub lähemal, näiteks:

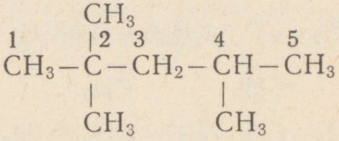


2-metüül-3-etüülheksaan (isononaan)

Mitme ühenimelise radikaali puhul antakse nende arv eesliidete di-, tri-, tetra-, penta- jne. abil. Kui kaks ühenimelist radikaali asuvad sama süsiniku aatomi juures, korratakse nimetuse numbrit, mis näitab kõrvalahelate asukohta, näiteks:



2,2-dimetüülpropaan
(üks pentaani isomeeridest)



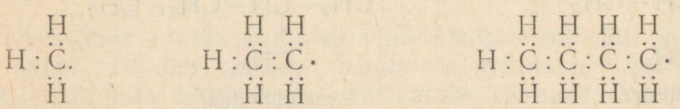
2,2,4-trimetüülpentaan
(üks oktaani isomeeridest)

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustage, missugune tähtsus on orgaaniliste ühendite teaduslikul rahvusvahelisel nomenklatuuril.
2. Leidke sarnasusi ja erinevusi hargnemata ja hargnenud ahelaga alkaanide nimetustes.
3. Seletage a) radikaali ja b) vaba radikaali mõistet.
4. Missugused nimetused on alkaanide homoloogilise rea 3., 5., 7. ja 9. liikmest tuletatud radikaalidel? Kuidas neid radikaale tähistatakse?
5. Millised järgmistest tähistustest kuuluvad küllastunud süsivesinike radikaalidele?

   CH_3-, C_2H_3-, C_2H_5-, C_3H_5-, C_4H_9-, $C_5H_{11}-$.

6. Milliste radikaalide elektronilised valemid on esitatud?



7. Nimetage järgmisi süsivesinikke rahvusvahelise nomenklatuuri järgi:

   a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

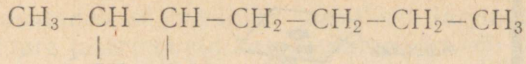
   b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

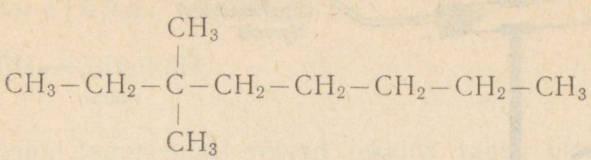
   c) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

   d) $CH_3-CH_2-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

   e) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

   f) $CH_3-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

g) 

h) 

§ 3. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKE KEEMILISED OMADUSED.

1. PÜSIVUS OKSÜDEERIJATE SUHTES.

Alkaanid on tavalisel temperatuuril oksüdeerijate suhtes püsivad.

Kui juhtida kaaliumpermanganaadi ($KMnO_4$) lahusesse metaani, ei muutu lahuse lilla värvus. Sellest võib järeldada, et metaan ei oksüdeeru tema toimel.

Alkaanide vähest aktiivsust normaaltingimustel näitab ka see, et neisse ei mõju kontsentreeritud happed ega leelised. Vähesest kalduvusest teiste ainetega reageerida annab tunnistust ka alkaanide vana nimetus *parafiinid* (ladinakeelsetest sõnadest *parum* — vähe ja *affins* — sugulane).

2. PÕLEMINE.

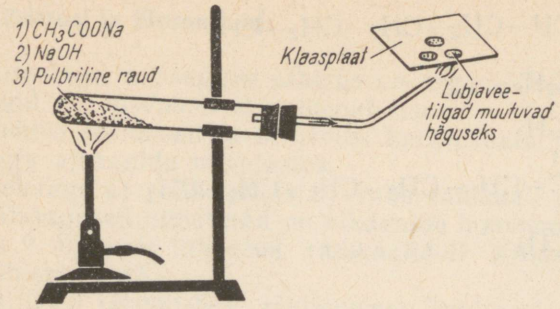
- *Süsivesinike põlemissaadused*
- *Gaasiliste alkaanide ja õhu segu plahvatus*

Küllastunud süsivesinikud põlevad, eraldades hulgaliselt soojust.

Joonisel 17 kujutatud seadmest saadud metaani süütamisel selgub, et see alkaan põleb vaevalt märgatava leegiga. Külmale klaasile, mida hoitakse metaani leegi kohal, kogunevad veepiisakesed. Samal klaasil olevad lubjavee piisad muutuvad aga häguseks. Võib järeldada, et metaani täielikul põlemisel tekivad veeaur ja süsinikdioksiid:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$$

Süsinikdioksiid ja vesi tekivad ka teiste süsivesinike põlemisel.



Joonis 17. Seade metaani saamiseks ja tema põlemise demonstreerimiseks.

Gaasilised alkaanid segunevad õhuga hästi ning põlevad seepärast täielikult. Vedelate ja tahkete alkaanide põlemisel aga eraldub osa süsinikku «tahmana».

Metaani ja hapniku segu (mahuvahekorras 1:2) ning metaani ja õhu (mahuvahekorras 1:10) süütamisel toimub tugev plahvatus. Lähteainete teistsuguse vahekorra puhul on plahvatus nõrgem. Ka etaan, butaan ja propaan moodustavad õhuga plahvatava segu.

3. TERMILINE LAGUNEMINE.

- *Erinevused süsivesinike termilisel lagunemisel*
- *Termilise lagunemise saaduste sõltuvus temperatuurist ja katalüsaatorist*

Kõrgel temperatuuril süsivesinikud lagunevad. Nende lagunemisel neeldub erineval määral soojust. Metaani lagunemine toimub 1200° C juures. Tema lagunemisel neeldub teiste süsivesinikega võrreldes rohkem soojust:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 - 17{,}9 \text{ kcal}$$

Metaani suuremat püsivust põhjustab C—H sidemete suurem püsivus võrreldes C—C sidemetega. Süsiniku ahela lagunemine algab C—C sidemete lagunemisest. Metaanis C—C sidemed puuduvad. Teiste süsivesinike lagunemine kulgeb tavaliselt 400—700° C juures.

Kasutades süsivesinike termilisel lagunemisel erinevaid temperatuure ja erinevaid katalüsaatoreid, võib saada erinevaid lagunemisprodukte. Metaani lagundamisel 1500° C juures saadakse näiteks e t ü ü n i (atsetüleeni):

$$2CH_4 \rightarrow \underset{\text{etüün}}{C_2H_2} + 3H_2$$

Etaani lagunemisel võivad tekkida tahm, eteen (etüleen) jt. produktid:

$$CH_3-CH_3 \rightarrow 2C + 3H_2$$

$$CH_3-CH_3 \rightarrow \underset{\text{eteen}}{CH_2=CH_2} + H_2$$

4. ISOMERISATSIOON.

Normaalahelaga alkaanid (alates butaanist) võivad teatud temperatuuri ja rõhu tingimustel ning katalüsaatorite manulusel muutuda enda isomeerideks. Protsessi nimetatakse i s o m e r i s a t s i o o n i k s. Butaan isomeriseerub 15 at rõhul. 200° C juures ja katalüsaatorite ($AlCl_3 + HCl$) toimel metüülpropaaniks:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow \underset{\text{metüülpropaan}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3}$$

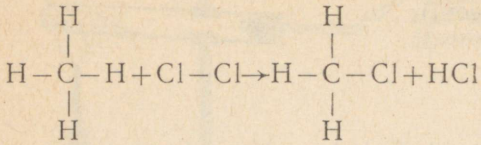
5. ASENDUSREAKTSIOONID HALOGEENIDEGA.

- *Alkaanide halogeenderivaadid*
- *Asendusreaktsiooni mehhanism*
- *Aatomite osalaengud*

Päikesevalguses või ultraviolettkiirtega kiiritamisel reageerivad alkaanid halogeenidega. Kõige kergemini toimuvad need reaktsioonid klooriga. Käsitleme näitena metaani asendusreaktsiooni klooriga. Sellel reaktsioonil moodustub metaani erinevate k l o o r i d e r i v a a t i d e segu (ladinakeelne sõna *derivatus* tähendab tuletist):

a) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

kloro-
metaan



b) $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$

dikloro-
metaan

c) $CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$

trikloro-
metaan
(kloroform)

d) $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$

tetrakloro-
metaan (süsi-
niktetrakloriid)

Metaani üksikuid klooriderivaate (CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ja CCl_4) on võimalik nende segust eraldada.

Analoogiliselt kulgeb teiste alkaanide kloreerimine. Ka neis asendavad kloori aatomid järk-järgult vesiniku aatomeid:

$CH_3 - CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CH_2Cl + HCl$

kloroetaan

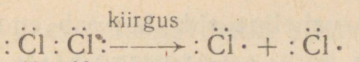
$CH_3 - CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CHCl_2 + HCl$

dikloroetaan

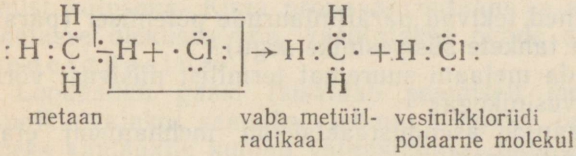
Alkaanide halogeniseerimisel tekkivaid ühendeid tuntakse alkaanide h a l o g e e n d e r i v a a t i d e nimetuse all.

! Alkaanide klooriderivaadid on mürgised. Nende aurud tekitavad narkoosi ning pikemaajalisel sissehingamisel võivad põhjustada raskeid mürgistusi ja isegi surma.

Selgitame lähemalt halogeniseerimisreaktsiooni mehhanismi. Kiirgusenergia toimel laguneb teatav osa halogeenide molekule aatomiteks:

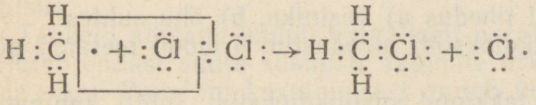


Kloori aatomi mõjul alkaani molekulile selle üks σ-side (C—H side) laguneb ja C—H sideme üks elektron moodustab kloori aatomi paardumata elektroniga elektronipaari. Viimane seob alkaani vesiniku aatomi kloori aatomiga vesinikkloriidi polaarse sidemega molekuliks. Alkaan aga muutub ühe kattumata orbitaaliga vabaks radikaaliks:



metaan — vaba metüül-radikaal — vesinikkloriidi polaarne molekul

Vabad radikaalid on väga reaktsioonivõimelised ning võivad halogeenide aatomitega moodustada halogeenderivaatide molekule. Nad võivad siduda isegi halogeeni molekuli koostisesse kuuluvaid aatomeid:



vaba radikaal — alkaani halogeenderivaat

Reaktsioonil tekkivad kloori aatomid võivad jälle põhjustada σ-sidemete lagunemist alkaanide molekulides. Nõnda moodustub terve muundumiste ahel, kus üks reaktsioon kutsub esile teise reaktsiooni kulgemise. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse **ahelreaktsioonideks**.

Halogeenderivaadi molekulis on halogeeni süsiniku aatomiga siduv elektronipaar tõmmatud enam halogeeni aatomi poole. Seega kuulub halogeeni aatomile suurem osa ühisest negatiivsest laengupilvest. Süsiniku aatom on nagu ära andnud negatiivse elementaarlaengu ühe osa (osalaengu). Seetõttu omandab ta positiivse osalaengu. Halogeeni aatom on aga niisama suure osa negatiivsest elementaarlaengust juurde saanud ja omandab negatiivse osalaengu. Aatomite osalaenguid tähistatakse kreeka tähe δ (delta) abil järgmiselt:

$\overset{\delta+}{C}H_3\overset{\delta-}{C}l$

Halogeeni ja süsiniku aatomite vaheline side kujutab endast polaarset sidet.

Alkaanide asendusreaktsioonid halogeenidega erinevad anorgaanilises keemias tuntud asendusreaktsioonidest. Neil reaktsioonidel vesinik ei vabane, vaid moodustab halogeenidega vastavaid vesinikhalogeniide.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugused ained tekivad parafiiniaurude põlemisel (parafiin kujutab endast tahkete süsivesinike segu)?
2. Millega seletada metaani suuremat termilist püsivust võrreldes teiste süsivesinikega?
3. Selgitada alkaanide asendusreaktsiooni mehhanismi etaani kloreerimise näite varal.
4. Selgitage ahelreaktsiooni mõistet.
5. Kuidas on võimalik katseliselt tõestada, kummas silindris on vesinik, kummas metaan?
6. Selgitage, miks alkaanide klooriderivaatide saamisel tuleb olla väga ettevaatlik?
7. Arvutage metaani tihedus a) vesiniku, b) õhu suhtes.
8. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 6 mooli metaani põlemisel?
9. Etaani põlemisel tekkinud süsinikdioksiidi juhiti lubjavette. Saadud sade kaalus pärast kuivatamist 10 g. Mitu liitrit etaani põles?
10. Arvutada, mitu kuupmeetrit õhku (õhus on ruumalaliselt 21% hapnikku) kulub 1 m^3 metaani põlemiseks.
11. Dašava looduslik gaas sisaldab peale metaani veel 1,5% mittepõlevaid lisandeid. Mitu kuupmeetrit õhku kulub 10 m^3 selle gaasi põlemisel ja mitu kilogrammi vett tekib seejuures?
12. Metaani võib saada sünteetiliselt söest ja vesinikust kõrgel temperatuuril (1200° C) katalüsaatori juuresolekul. Kui palju lähteaineid kulub teoreetiliselt 1 m^3 metaani sünteesimiseks?
13. Mitu liitrit a) kloori ja b) metaani kulus reaktsioonil, kui seejuures tekkis 10,1 g klorometaani?
14. Mitu liitrit metaani lagunes, kui tekkis 720 g tahma ja 600 l vesinikku?

§ 4. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKE JA NENDE HALOGEENDERIVAATIDE KASUTAMINE.

- *Gaasiliste alkaanide kasutusalasid*
- *Vedelate ja tahkete alkaanide kasutusalasid*
- *Alkaanide halogeenderivaatide kasutusalasid*
- *Alkaanide halogeenderivaatide nomenklatuur*

Suur hulk gaasilisi alkaane (looduslik ja uttegaas) leiab kasutamist kütusena. Kuna propaani, butaani ja isobutaani on kerge vedelasse olekusse viia, kasutatakse nende segu majapidamises «vedelgaasina».

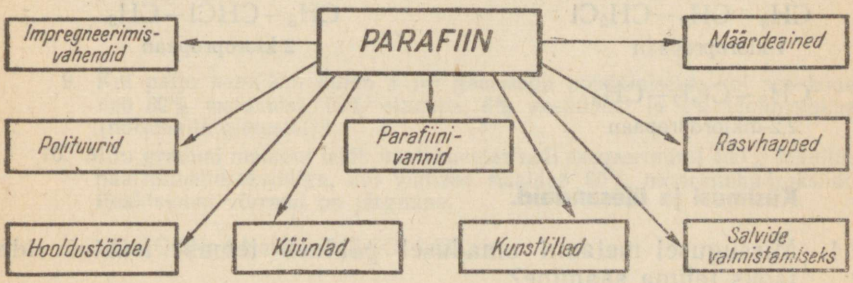
Loodusliku gaasi (sisaldab peamiselt metaani) põletamisel hapniku vajakul saadakse tahma. Viimane on vajalikuks täiteaineks kautšukile kummi valmistamisel ning oluliseks komponendiks trükivärvides. Metaanil on suur tähtsus etüüni (atsetüleeni) tootmise toorainena. Gaasilistest alkaanidest saadakse mitmeid väärtuslikke halogeenderivaate.

Vedelad alkaanid esinevad nafta, bensiini, pertooleumi, diisliõli, kütteõli, määrdeõli jne. koostises ning neil on suur tehniline tähtsus.

Tahkeid alkaane leidub hulgaliselt parafiini koostises. Parafiin kujutab endast suure süsiniku aatomite arvuga ($C_{16}-C_{40}$) alkaanide segu. Parafiini kasutamisest annab ülevaate joonis 18.

Tutvume nüüd alkaanide tähtsamate halogeenderivaatide kasutamisega.

Klorometaan (CH_3Cl) on toatemperatuuril kergesti veelduv gaas. Vedela klorometaani aurustumisel neeldub rohkesti soojust. Selle omaduse tõttu kasutatakse klorometaani külmutusagendina külmutusmasinates.



Joonis 18. Parafiini kasutusalasid.

Dikloorometaan (CH_2Cl_2) on värvuseta mittepõlev vedelik. Teda kasutatakse rasvade, mitmete plastmasside jne. lahustamiseks.

Trikloorometaan ehk kloroform ($CHCl_3$) on vedelik. Ta on tugev narkootiline aine. Kloroform on tuntud ka hea lahustina ja poolproduktina näiteks arstimite sünteesil.

Tetrakloorometaan ehk süsiniktetrakloriid (CCl_4) on raske vedelik. Ta ei põle, lahustab hästi rasvu ja vaike. Teda kasutatakse lahustina, tulekustutusvedelikuna jm.

Alkaanide kloreerimisel eraldub kõrvalproduktina hulgaliselt vesinikkloriidi, mida kasutatakse ära soolhappe saamiseks.

Metaani fluoriderivaadid leiavad kasutamist nn. freoonidena, s.t. külmutusmasinate vedelikuna. Nende aurustumisel neeldub suur hulk soojust, mistõttu toimub tugev jahtumine. Freoonidest võiks nimetada difluorodikloorometaani (CF_2Cl_2), fluorotrikloorometaani ($CFCl_3$) jt. Nimetatud ühendeid kasutatakse ka tulekustutusseadmetes.

Metaani joodiderivaatidest väärib märkimist trijodometaan ehk jodoform (CHI_3). See on omapärase lõhnaga ja kollase värvusega tahke aine, mida kasutatakse väikeste haavade raviks peamiselt veterinaarias.

Kloroetaan (CH_3-CH_2Cl) on toatemperatuuril gaas. Teda kasutatakse tuimestusvahendina stomatoloogias. Suuri kloroetaanikoguseid kasutatakse bensiini etüleerimisvahendi — tetraetüülplii ($(CH_3-CH_2)_4Pb$ tootmiseks.

Alkaanide halogeenderivaatide nomenklatuur sarnaneb hargnenud ahelaga alkaanide nomenklatuuriga. Halogeenide asukoht ahelas tähistatakse vastavate numbritega. Halogeenide aatomite arv ja asukoht märgitakse põhiahela ja külgahelate nimetuste ette, näiteks:

CH_3-CHCl_2
1,1-dikloroetaan

CH_2Cl-CH_2Cl
1,2-dikloroetaan

$CH_3-CH_2-CH_2Cl$
1-kloropropaan

$CH_3-CHCl-CH_3$
2-kloropropaan

$CH_3-CCl_2-CH_3$
2,2-dikloropropaan

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missugusel metaani omadusel põhineb temast trükivärvide jaoks tahma saamine?
2. Missugustel tingimustel tekib metaani termilisel lagunemisel etüün (atsetüleen)? Kirjutage reaktsiooni võrrand.

3. Kuidas nimetatakse alkaanide järgmisi halogeenderivaate ja milleks neid kasutatakse?

CCl_4, $CFCl_3$, CH_2Cl_2, CHI_3, CH_3-CH_2Cl, CF_2Cl_2, CH_3Cl.

4. Kuidas nimetatakse järgmisi alkaane ja nende halogeenderivaate?

a) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-CHCl_2$

c) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl$

d) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$

e) CH_2ClBr

f) CH_2Br-CH_2Br

5. Leidke alkaanide halogeenderivaatide hulgast näiteid kvantitatiivsete muudatuste kvalitatiivseteks ülemineku kohta.

. . .

6. Kui suure ruumala võtavad enda alla a) 30 g metaani, b) 30 g etaani, c) 30 g propaani?
7. Mitu liitrit etaani lagunes, kui seejuures saadi a) 480 g tahma, b) 300 l vesinikku?
8. Arvutage propaani a) tihedus vesiniku suhtes, b) tihedus õhu suhtes, c) 1 g ruumala normaaltingimustel ja d) 1 l mass normaaltingimustel.

. . .

9. Kui palju hapnikku kulub 1 m^3 gaasisegu põletamiseks, kui see koosneb 80% metaanist, 10% etaanist, 6% vesinikust ja 4% lämmastikust (normaaltingimustel)?
10. Mitu grammi metaani tekib naatriumetanaadi reageerimisel 400 g tehnilise naatriumhüdroksiidiga, kui viimane sisaldab 80% naatriumhüdroksiidi? Reaktsiooni võrrand on järgmine:

$CH_3COONa+NaOH \rightarrow Na_2CO_3+CH_4$.

III. KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKUD.

Süsivesinikke, mille molekulides esineb süsiniku aatomite vahel kovalentne kaksik- või kolmikside, nimetatakse küllastumata süsivesinikeks.

Lihtsaimaks küllastumata süsivesinikuks on eteen (etüleen), mille molekulivalem on C_2H_4.

Lihtsustatud struktuurivalem: $CH_2=CH_2$.

Küllastumata süsivesinikke, mis sisaldavad üht kovalentset kaksikside, nimetatakse rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt alkeenideks (näiteks eteen).

§ 1. ETEEN (ETÜLEEN). C_2H_4

1. ETEENI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Eteen on värvuseta, iseloomuliku lõhnaga gaas. Õhust on ta veidi kergem (1 l eteeni kaalub 1,25 g), vees praktiliselt ei lahustu. Eteeni sissehingamine tekitab narkoosi. Eteen esineb ühe komponendina uttegaaside ja nafta krakkgaaside koostises.

2. ETEENI MOLEKULI EHITUS.

Eteeni struktuurivalem ja elektroniline valem
π-side eteeni molekulis

Eteeni molekul sisaldab kaks süsiniku ja neli vesiniku aatomit ning on sümmeetrilise ehitusega. Järelikult on eteeni kummagi süsiniku aatomiga seotud kaks vesiniku aatomit.

Süsiniku aatomite need valentsid, mis ei võta osa C—C ja C—H sidemete moodustamisest, tekitavad teise sideme süsiniku

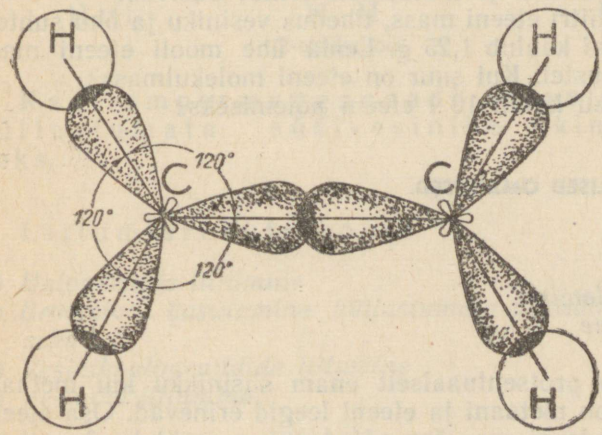
aatomite vahele. Struktuurivalemi ja elektronilise valemi abil kujutatakse eteeni molekuli järgmiselt:

$$\begin{array}{c} H-C=C-H \\ \quad | \quad | \\ \quad H \quad H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H:C::C:H \\ \quad \ddot{H} \quad \ddot{H} \end{array} \qquad CH_2=CH_2$$

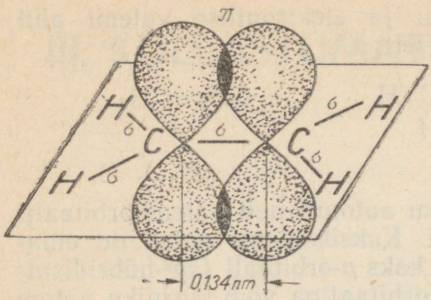
Nagu varem õpitud, on süsiniku aatomil neli valentsorbitaali: üks *s*-orbitaal ja kolm *p*-orbitaali. Kaksiksideme puhul on omavahel hübridiseerunud *s*-orbitaal ja kaks *p*-orbitaali (sp^2-hübridisatsioon). Tekkinud kolme hübriidse orbitaaliga võib süsiniku aatom moodustada kolm σ-sidet. sp^2-hübridisatsioonil ei kulge hübriidsete orbitaalide telgede suunad korrapärase tetraeedri tippudesse. Nad on kõik ühel tasapinnal ning nurk nende vahel on 120°. Eteeni molekulis esineb kokku viis σ-sidet (joonis 19). Hübridiseerumata *p*-orbitaalide (neil on ruumilise kaheksa kuju) osalisel kattumisel tekib teine side eteeni süsiniku aatomite vahel (joonis 20).

Niisugust kovalentset sidet nimetatakse π-s i d e m e k s (piisidemeks).

p-orbitaalide tasapind asub hübriidsete orbitaalide paiknemise tasapinnaga risti. Seetõttu toimub *p*-orbitaalide kattumine kahel pool hübriidsete orbitaalide tasapinda. π-sideme puhul on orbitaalide kattumine väiksem kui σ-sideme puhul. See tingib π-sideme väiksema püsivuse võrreldes σ-sidemega. π-sideme tekke puhul lähenevad süsiniku aatomid ning nendevaheline kaugus on



Joonis 19. σ-sidemed eteeni molekulis.



Joonis 20. Süsiniku aatomite *p*-orbitaalide kattumine eteeni molekulis.

0,134 nm (C—C sideme puhul on see 0,154 nm). Kaksikside koosneb niisiis ühest püsivast σ-sidemest ja ühest suhteliselt vähepüsivast π-sidemest. Kaksiksideme tõttu eteeni molekulis on takistatud süsiniku aatomite vaba pöörlemine keemiliste sidemete ümber. Pöörlemine kutsuks esile π-sideme katkemise ning molekuli lagunemise.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Eteen kuulub küllastumata süsivesinike hulka. Milles seisneb küllastumatus eteeni molekulis?
2. Millistes süsivesinikes esineb π-side ja mille poolest ta erineb σ-sidemest?
3. Millest on tingitud σ- ja π-sidemete erinev püsivus?
4. Arvutage ühe liitri eteeni mass, tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
5. Üks liiter eteeni kaalub 1,25 g. Leida ühe mooli eteeni mass normaaltingimustel. Kui suur on eteeni molekulmass?
6. Mitu liitrit õhku kulub 10 l eteeni põlemiseks?

3. ETEENI KEEMILISED OMADUSED.

Põlemine.

- *Mittetäielik põlemine*
- *Täielik põlemine*

Eteen sisaldab protsentuaalselt enam süsinikku kui metaan. Sellest tingituna on metaani ja eteeni leegid erinevad. Osa eteeni süsinikust ei jõua leegi sees ära põleda ning eraldub sõeosakestena:

$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + C$

Kuumenemisel hakkavad söeosakesed hõõguma, mistõttu eteen põleb valgustava leegiga. Õhu küllaldase juurdevoolu puhul (väike leek) toimub põlemine täielikult ning moodustuvad süsinikdioksiid ja vesi:

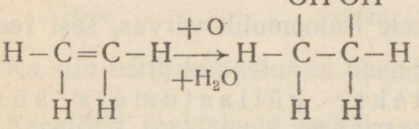
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2$

Eteeni segu hapnikuga või õhuga annab süütamisel tugeva plahvatuse.

Oksüdeerumine kaaliumpermanganaadiga.

- *1,2-etaandiooli teke eteenist*
- *Kaaliumpermanganaadi kasutamine kaksiksideme reaktiivina*

Eteeni juhtimisel läbi kaaliumpermanganaadi lahuse kaob viimase lilla värvus ning vedelik muutub pruuniks. Sellest võib järeldada, et kaaliumpermanganaat loovutab hapniku, mille arvel eteen oksüdeerub. Reaktsiooni tulemusena moodustub küllastunud ühend — 1,2-etaandiool ehk etüleenglükool.



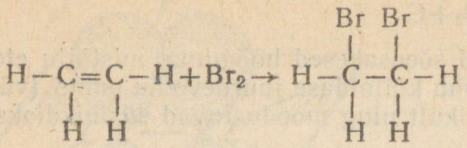
1,2-etaandiool

Kaaliumpermanganaadi lahust kasutatakse küllastumata süsivesinike kindlakstegemiseks.

Liitumisreaktsioonid.

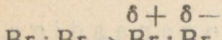
- *Halogeenide liitumine*
- *Broomivee kasutamine küllastumata ühendite kindlakstegemiseks*
- *Vesinikhalogeniidide liitumine*
- *Vesiniku liitumine*

Eteeni juhtimisel broomivette kaob viimase värvus. Reaktsioonil moodustub küllastunud ühend — 1,2-dibromoetaan:

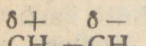


1,2-dibromoetaan

Toimub liitumisreaktsioon. Antud juhul liitub eteenile broom. Vee polaarsete molekulide toimel on broomi molekulid broomivees polariseerunud:



Broomi polaarsete molekulide mõjul polariseeruvad ka eteeni molekulid:

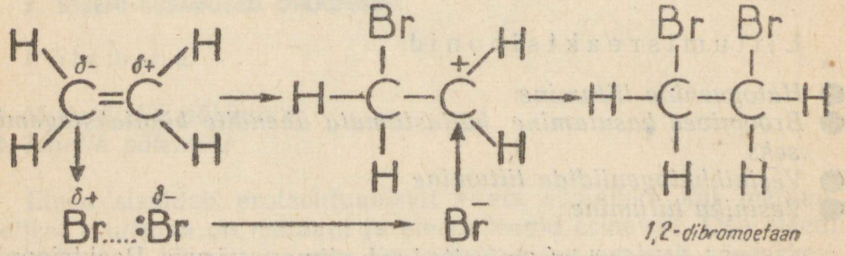


π-sideme elektronide abil liitub kõigepealt positiivse osalaenguga broomi aatom (joonis 21). Selle tulemusena omandab eteeni teine süsiniku aatom positiivse laengu ja temaga liitub tekkinud negatiivne bromiidioon.

Reaktsioonil kaob broomiveele iseloomulik värvus, sest reaktsiooni produkt on värvuseta.

Broomivett kasutatakse küllastumata süsivesinike kindlakstegemiseks.

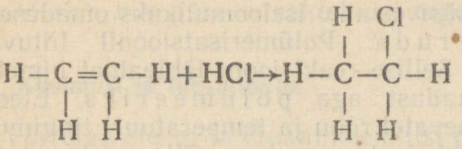
Mida enam molekulid on polariseerunud, seda reaktsioonivõimelisemad nad on. π-side on suhteliselt nõrk ja molekulid, mil-



Joonis 21. Broomi liitumine eteenile.

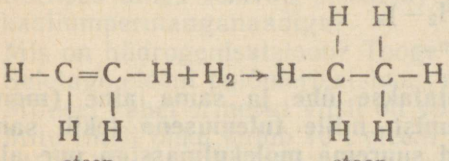
les ta esineb, polariseeruvad kergesti. π-sideme esinemise tõttu astuvad küllastumata ühendid kergesti liitumisreaktsioonidesse.

Liitumisreaktsiooni eteeniga annavad ka vesinikhalogeniidid. Vesinikkloriidi liitumisel eteenile tekib etaani halogeenderivaat — kloroetaan:



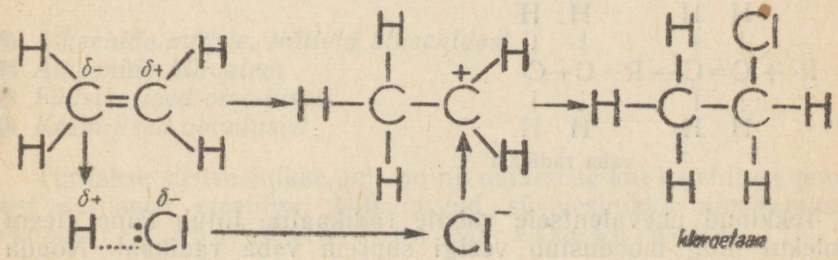
Kuna vesinikkloriidi molekulid on polaarsed, siis kulgeb see reaktsioon samasuguse mehhanismi kohaselt nagu halogeenide liitumisel (joonis 22).

Vesiniku liitumine eteenile kulgeb kõrgel temperatuuril (200° C) katalüsaatorite (näiteks pulbrilise nikli) juuresolekul:



Ka siin tekib küllastunud ühend.

Keemilist reaktsiooni, mille puhul toimub vesiniku liitumine küllastumata ühendile, nimetatakse hüdrogenisatsiooniks ehk hüdrogeenimiseks.



Joonis 22. Vesinikkloriidi liitumine eteenile.

Polümerisatsioon.

- *Polümerisatsiooni mõiste, polümeer ja monomeer*
- *Polümerisatsiooni mehhanism*
- *Initsiaator*

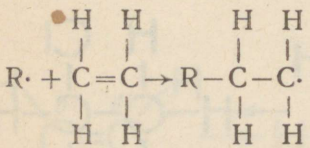
Eteeni kui küllastumata süsivesiniku iseloomulikuks omaduseks on võime polümeriseeruda. Polümerisatsioonil liituvad eteeni molekulid üksteisega. Sellise reaktsiooni lähteainet nimetatakse monomeeriks, saadust aga polümeeriks. Eteeni polümerisatsioon kulgeb erinevatel rõhu ja temperatuuri tingimustel, kusjuures rakendatav rõhk ja temperatuur sõltuvad kasutatavast katalüsaatorist. Eteeni polümerisatsioonisaadus kujutab endast tahket ainet, mida nimetatakse polüetüleeniks ehk polüeteeniks. Eteeni polümerisatsiooni võib lihtsustatult väljendada järgmise võrrandi abil (*n* tähistab ühinenud monomeeri molekulide arvu):

$$n CH_2=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

polüetüleen

Polümerisatsiooniks nimetatakse ühe ja sama aine (monomeeri) mitme molekuli liitumist, mille tulemusena tekib sama elementaarse koostisega, kuid suurema molekulmassiga uue aine molekul (polümeer).

Polümerisatsioonil kõrvalprodukte ei teki. Polümerisatsiooniprotsessi algus kutsutakse esile reaktsiooni keskkonda lisatavate ainete — initsiaatorite abil. Initsiaatori vabad radikaalid (märgime neid tähisega R·) ühinevad kõigepealt monomeeri ühe molekuliga. Selle tulemusena tekib uus vaba radikaal:



vaba radikaal

Tekkinud ühevalentsele vabale radikaalile liitub teine eteeni molekul ning moodustub veelgi suurem vaba radikaal. Nõnda kulgeb protsess ahelreaktsioonina seni, kuni kõrgmolekulaarne vaba radikaal ühineb mõne teise vaba radikaaliga, vesinikuga vm.:

$$R-(CH_2-CH_2)_n\cdot + \cdot (CH_2-CH_2)_n-R \rightarrow$$
$$\rightarrow R-(CH_2-CH)_n-(CH_2-CH_2)_n-R$$
polümeer (polüetüleen)

Nagu skeemist selgub, jäävad initsiaatori radikaalid (R) polümeeri koostisse ahela otstes. Selle poolest erineb initsiaator katalüsaatorist, mis pärast reaktsiooni regenereerub.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge eteeni ja etaani keemilisi omadusi. Millest on tingitud omaduste erinevused?
2. Kuidas on võimalik eristada etaani eteenist?
3. Kuidas on võimalik etaani ja eteeni leegi järgi otsustada, kumb neist on küllastunud, kumb küllastumata süsivesinik?
4. Miks polüetüleen ei muuda broomivee ja kaaliumpermanganaadi värvust?
5. Millised ained tekivad eteeni a) põlemisel, b) oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadiga?
6. Mis on hüdrogenisatsioon? Tooge näide.
7. Seletage eteeni polümerisatsiooni mehhanismi.
8. Millisel kahel erineval viisil on võimalik saada kloroetaani?
9. Mitu liitrit õhku kulub 10 l eteeni põlemiseks?
10. Mitu liitrit eteeni kulub ühe kilogrammi 1,2-dikloroetaani saamiseks?
11. Mitu liitrit eteeni kulus 4 kg polüetüleeni valmistamiseks, kui saagise protsent on 80?

§ 2. ETEENI HOMOLOOGILINE RIDA.

1. ETEENIREA SÜSIVESINIKE OMADUSED.

- *Alkeenide mõiste. Näiteid alkeenidest*
- *Alkeenide üldvalem*
- *Füüsikalised omadused*
- *Keemilised omadused*

Tuntakse süsivesinikke, mis on nii omaduste kui ka ehituse poolest sarnased eteeniga. Niisuguseid süsivesinikke nimetatakse eteenirea süsivesinikeks ehk alkeenideks.

Alkeenid moodustavad homoloogilise rea, kusjuures nende molekuli koostisse kuulub üks kaksikside.

Tabel 3.

Metaani- ja eteenirea süsivesinikud.

Metaanirea süsivesinikud		Eteenirea süsivesinikud	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Etaan	CH_3-CH_3	Eteen (etüleen)	$CH_2=CH_2$
Propaan	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propeen (propüleen)	$CH_2=CH-CH_3$
Butaan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	buteen (butüleen)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$

Võrdleme metaani- ja eteenirea süsivesinike nimetusi ja valemeid.

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

Seega on eteenirea süsivesinike üldvalem järgmine:

$$C_nH_{2n}$$

Rahvusvahelise nomenklatuuri järgi on eteenirea süsivesiniku nimetuse lõpuks *-een* (eteen, propeen, buteen, penteen jne.) Üldtuntud on need ühendid ka lõpuga *-üleen.*

Füüsikaliste omaduste poolest on eteenirea liikmed sarnased metaanirea vastavate liikmetega.

Kolm esimest eteenirea liiget on tavalistel tingimustel gaasid, alates penteenist vedelikud ning alates $C_{18}H_{36}$-st tahked ained.

Tabel 4.

Eteenirea süsivesinike füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Agregaatolek harilikul temperatuuril	Sulamispunkt	Keemispunkt
Eteen	C_2H_4	gaas	−169,2	−103,8
Propeen	C_3H_6	gaas	−185,2	−47,7
Buteen	C_4H_8	gaas	−185,3	−6,3
Penteen	C_5H_{10}	vedelik	−165,2	+30,1

Alkeenide kõige iseloomustavamaks keemiliseks omaduseks on nende astumine liitumisreaktsioonidesse halogeenide ja vesinikuga. Halogeenid liituvad alkeenidega eriti kergesti. Broomivee lisamisel küllastumata süsivesinikule toimub silmapilkselt liitumisreaktsioon, mida on võimalik järeldada broomivee valastumisest. Seega broomivesi on küllastumata ühendite reaktiiv. Igale alkeeni molekulile liitub reaktsioonil kaks halogeeni või kaks vesiniku aatomit.

Alkeenide teiseks omaduseks on nende oksüdeerumine. See ilmneb selgesti näiteks katsetest kaaliumpermanganaadiga. Oksüdeerudes selle aine hapniku arvel, muudavad alkeenid kaaliumpermanganaadi lahuse värvust. Ka kaaliumpermanganaadi lahus on küllastumata ühendite reaktiiv.

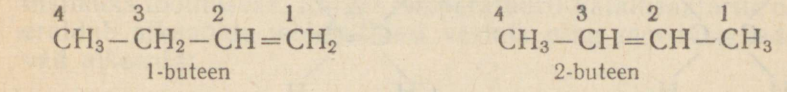
Alkeenide kolmandaks iseloomulikuks omaduseks on nende võime polümeriseeruda. Tänapäeval toodetakse polüpropeeni ja polübuteeni katalüsaatorite abil madalal rõhul, samuti nagu saadakse polüetüleenigi.

2. ALKEENIDE ISOMEERIA.

- *Alkeenide isomeeriat põhjustavad tegurid*
- *Tsiss-trans-isomeeria*

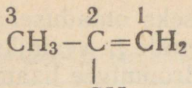
Homoloogilise rea neljandast liikmest alates esinevad alkeenidel isomeerid. Isomeeride arv kasvab alkeenide molekulmassi suurenemise suunas. Alkeenide isomeeriat kutsuvad esile a) kaksiksideme asukoht molekulis, b) süsiniku aatomi ahela hargnemine ja c) aatomite ja aatomirühmade ruumiline asend kaksiksideme tasapinna suhtes.

Alkeenide isomeeriat põhjustavate teguritega võib tutvuda buteeni näitel. Kaksiksideme asukoha tõttu on erinevad omadused järgmistel buteenidel:



Ahela nummerdamist alustatakse kaksiksidemele lähemast ahela otsast. Kaksiksideme asukohta tähistav number asetatakse süsivesiniku peaahela nimetuse ette.

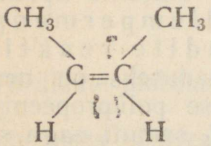
Järgmisel buteenil on isomeeria põhjustatud süsiniku aatomite ahela hargnemisest:



2-metüül-1-propeen

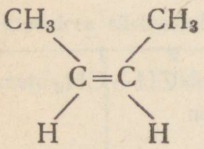
Külgahela nimetus märgitakse siin süsivesiniku peaahela nimetuse ette.

2-buteenis on sideme C=C süsiniku aatomitega seotud kaks vesiniku aatomit ja kaks metüülradikaali:

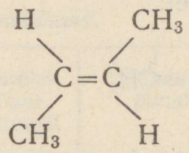


Kaksiksidemega seotud süsiniku aatomid ei saa π-sideme olemasolu tõttu teineteise suhtes vabalt pöörelda. Seepärast paiknevad jäigalt ka nendega seotud aatomid ja aatomite rühmad. Ühesuguste aatomite või radikaalide paiknemisest kas ühel või kahel pool C=C sideme tasapinda on tingitud kahe 2-buteeni olemasolu. Kokku on buteene seega neli.

Isomeeri, milles ühesugused aatomid või radikaalid paiknevad ühel pool kaksiksideme tasapinda, nimetatakse tsissisomeeriks (ladina keeles *cis* tähendab *siinpool*). Isomeeri, milles ühesugused aatomid või radikaalid paiknevad kaksiksideme tasapinna erinevatel pooltel, nimetatakse transisomeeriks (ladina keeles *trans* tähendab *üle*). Nähtus kannab nimetust tsiss-transisomeeria ehk geomeetriline isomeeria. Buteeni tsiss- ja transisomeeride tasapinnalised struktuurivalemid on järgmised:

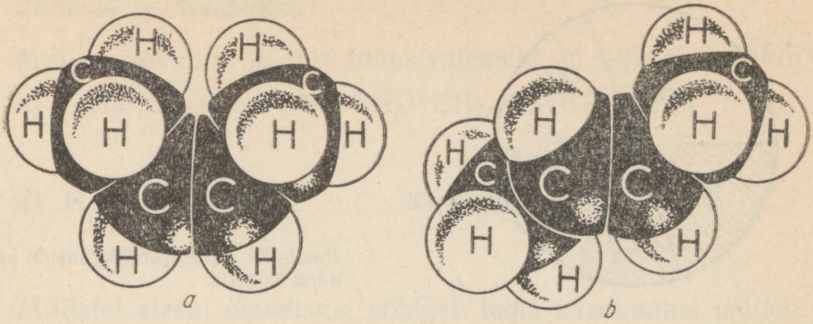


tsiss-2-buteen
keemispunkt +3,7° C



trans-2-buteen
keemispunkt +0,9° C

Nimetatud isomeeride molekulide mudeleid on kujutatud joonisel 23.



Joonis 23. 2-buteeni ruumiliste isomeeride mudelid: a) tsiss-2-buteen ja b) trans-2-buteen.

Esitame kokkuvõttena kõigi buteenide nimetused:
a) 1-buteen, b) tsiss-2-buteen, c) trans-2-buteen ja d) 2-metüül-1-propeen.

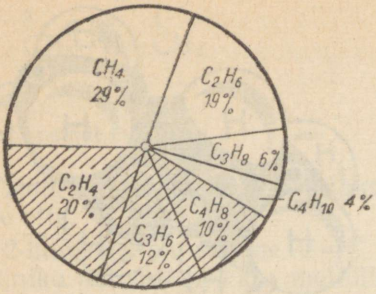
3. ALKEENIDE SAAMINE ALKAANIDE DEHÜDROGEENIMISEL.

- *Alkeenide ja alkaanide leidumisest nafta krakkgaasides*
- *Dehüdrogenisatsiooniprotsess*

Looduses on alkeenid väga haruldased. Eteeni esineb tühises koguses mõnedes valminud puuviljades. Alkeene saadakse peamiselt nafta krakkimisel tekkivatest gaasidest (krakkgaasidest). Eteeni, propeeni ja buteenide protsendiline sisaldus nafta krakkgaasides on esitatud joonisel 24. Alkeene on võimalik saada ka lähtudes alkaanidest. Seda võimalust kasutatakse alkeenide tööstuslikuks tootmiseks. Kõrgel temperatuuril katalüsaatorite osavõtul eraldub alkaanide molekulidest vesinik ning moodustuvad vastavad alkeenid:

$$\underset{\text{etaan}}{CH_3-CH_3} \rightarrow \underset{\text{eteen}}{CH_2=CH_2} + H_2$$

$$\underset{\text{propaan}}{CH_3-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{\text{propeen}}{CH_3-CH=CH_2} + H_2$$



Joonis 24. Nafta krakkgaaside keskmine koostis.

Keemilist reaktsiooni, mille puhul toimub ühendist vesiniku eraldumine, nimetatakse dehüdrogenisatsiooniks ehk dehüdrogeenimiseks.

Laboratoorselt saadakse eteeni etanoolist selle soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega (katse käiku on kirjeldatud lk. 214):

$$\underset{\text{etanool}}{C_2H_5OH} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{eteen}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

4. ALKEENIDE KASUTAMINE.

- *Eteeni ja tema ühendite kasutamine*
- *Propeeni ja buteeni kasutamine*

Alkeenidest kasutatakse kõige laialdasemalt eteeni. Eteeni nagu metaani ja etüüni (atsetüleeni) kasutatakse autogeenkeevitusel. Õhus, mis sisaldab vähesel määral eteeni, valmivad puuviljad (sidrunid, pirnid jt.) palju kiiremini. Tavaliselt kasutatakse eteeni puuviljade järelvalmimise kiirendamiseks ladudes.

Eteenist toodetavatest ainetest on tähtsamad etanool, polüetüleen, kloroetaan ja teised.

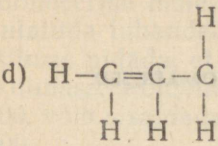
Propeenist sünteesitakse atsetooni, glütseriini ja teisi väärtuslikke orgaanilisi aineid. Propeeni polümeer — polüpropeen — on aga kõige kergem sünteetiline kiudaine. Polüpropeenist kiudained ei ima endasse niiskust ning on niisama tugevad kui kaproon, seejuures viimasest tunduvalt odavamad.

Mitmed buteenid on lähteaineks sünteetilise kautšuki tootmisel. Kõrgemad alkeenid ei leia märkimisväärset kasutamist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milliste ühendite ja mis tüüpi valemeid on allpool esitatud?

a) C_3H_6, b) $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, c) CH_3-CH_3

d)


e)


2. Millistel eteeni omadustel põhineb tema kasutamine polüetüleeni, kloroetaani ja 1,2-etaandiooli saamiseks?
3. Millistel alkeenide omadustel põhineb broomivee ja kaaliumpermanganaadi kasutamine alkeenide kindlakstegemiseks?
4. Lähtudes alkeenide üldvalemist tuletage homoloogilise rea 5. ja 6. liikme valemid.
5. Tooge näiteid hüdrogenisatsiooni ja selle vastandreaktsiooni kohta.

* * *

6. Arvutage, mitu milliliitrit etanooli (tihedus 0,8) kulub 6 l eteeni valmistamiseks.
7. Arvutage, mitu liitrit a) eteeni, b) vesinikkloriidi kulub 10 l vedela kloroetaani saamiseks (kloroetaani tihedus vedelas olekus on 0,9).
8. Mitu kilogrammi 1,2-dikloroetaani võib saada 112 kg eteenist?
9. Kui palju etanooli vajatakse a) 0,1 mooli, b) 5,6 g c) 1,12 l eteeni saamiseks laboratoorselt?
10. Mitu liitrit a) eteeni ja b) kloori kulub 1,2-dikloroetaani saamiseks?

§ 3. ÜLDMÕISTEID KÕRGMOLEKULAARSETEST AINETEST (POLÜMEERIDEST).

Polümeeride (kreeka keeles *polü* tähendab — palju) molekulid sisaldavad tuhandeid aatomeid ning on tavaliste molekulidega võrreldes hiiglased. Seepärast nimetatakse neid molekule makromolekulideks ja aineid kõrgmolekulaarseteks. Kõrgmolekulaarsed ained võivad olla kas looduslikud (tärklis, kautšuk, tselluloos, valgud) või siis sünteetilised (polüetüleen, polüvinüülkloriid, polüstürool jt.). Sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ainetest toodetakse tänapäeval järjest enam

TARTU ÜLIKOOLI

selliseid tähtsaid materjale, nagu plastmassid, kiudained, kautšuk jne.

Järgnevalt käsitleme kokkuvõtlikult neid uusi mõisteid, mis on vajalikud kõrgmolekulaarsete ainete ehk polümeeridega tutvumiseks.

1. POLÜMEERIDE MOLEKULMASS, STRUKTUUR JA OMADUSED.

- *Elementaarlülid ja polümerisatsioon*
- *Makromolekulide molekulmass*
- *Lineaarse, hargnenud ja ruumilise ehitusega polümeerid*
- *Polümeeride omaduste sõltuvus molekulide struktuurist*

Polümeeride omadused sõltuvad sellest, missugused monomeerid ja kui suures koguses on liitunud polümeeri molekuliks. Märgime veel kord eteeni polümerisatsiooni võrrandi:

$$n CH_2=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

polüetüleen

Täht *n* eteeni valemi ees näitab, mitu monomeeri molekuli üksteisega liitub. Liitumisel moodustub igast monomeeri molekulist aatomite rühm, mida nimetatakse elementaarlüliks. Täht *n* näitab seega ka elementaarlülide arvu polümeeri molekulis.

Arvu, mis näitab, kui palju elementaarlülisid sisaldab polümeer, nimetatakse polümerisatsiooniastmeks.

Tabel 5.

Monomeer	Polümerisatsiooniaste	Molekulmass	Omadused	Kasutamine
Eteen C_2H_4	1	28	gaas	vt. eteeni kasutamist
„	20	560	vedelik	määrdeõli
„	2000	56000	elastne	elastsed kelmed, torud, pudelid jne.
„	5000—100000	160000 — 3 milj.	kõva ja tihe aine	kõvad torud, vastupidavad niidid jne.

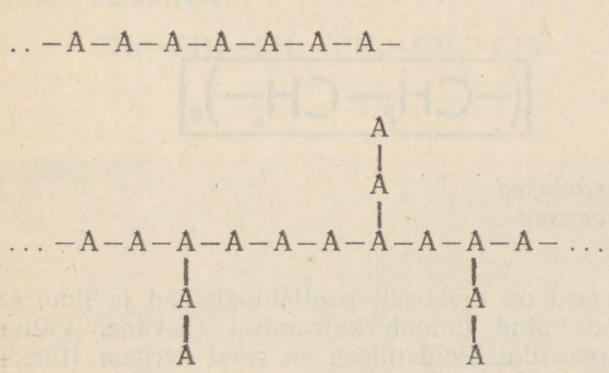
Polümeeri omaduste ja kasutusalade sõltuvust polümerisatsiooniastmest selgitame polüetüleeni näitel (tabel 5).

Polümerisatsiooniprotsessi suunamisel on võimalik saada soovitud polümerisatsiooniastmega polümeere.

Polümeeride molekulmass sõltub polümerisatsiooniastmest ning võib ulatuda tuhandete ja isegi miljonite süsinikuühikuteni. Tuleb aga silmas pidada, et polümeeride molekulmass on tema keskmine molekulmass. Polüvinüülkloriid, mille keskmine molekulmass on 100 000, võib sisaldada molekule, mille molekulmass on 10 000 kuni 150 000.

Kõrgmolekulaarsete ainete omadused sõltuvad suurel määral ka nende molekulide sisemisest ehitusest ehk struktuurist. Polümeeride makromolekulid võivad struktuurilt olla a) lineaarsed, b) hargnenud või c) ruumilised (kolmemõõtmelised).

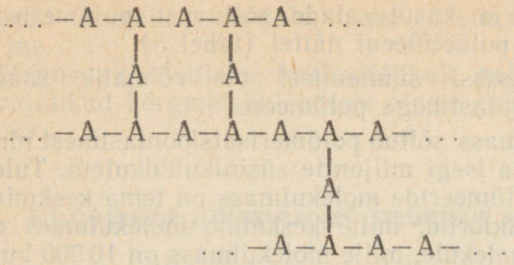
Kui liitunud elementaarlülisid tähistada tähisega A, saame lineaarse ja hargnenud ehitusega (ahelstruktuuriga) makromolekule kujutada tasapinnal järgmiselt:



Makromolekulid on tavaliselt siksakilised, lainjad.

Ahelstruktuur esineb näiteks polüetüleenil, polüvinüülkloriidil ja sünteetilisel kautšukil. Ahelstruktuuriga polümeerid sulavad kuumutamisel, muutudes seejuures viskoosseks vedelikuks. Mõnedes orgaanilistes lahustites nad lahustuvad. Polümerisatsiooniastme suurenemisel kasvab ahelstruktuuriga polümeeride tugevus.

Ruumilise ehk kolmemõõtmelise struktuuriga makromolekulidel on lainjalt lineaarsed ahelad omavahel võrgutaoliselt ühendatud. Tasapinnal võib taolist molekuli kujutada järgmiselt:



Kolmemõõtmeline struktuur esineb näiteks kummil. Ruumilise ehitusega ained sulavad ning lahustuvad raskesti (või praktiliselt ei lahustu) ja on kõvad.

Kõrgmolekulaarsetel ainetel puudub kindel sulamispunkt. Nad sulavad teatud temperatuurivahemikus, pehmenedes seejuures järk-järgult, või ei sula üldse, vaid lagunevad.

Polümeeride suur mehhaaniline püsivus ja halb lahustuvus põhineb sellel, et neil on suured molekulidevahelised tõmbejõud (molekule tõmbab üksteise poole tohutu hulk elementaarlülisid).

2. POLÜETÜLEEN. $\left(-CH_2-CH_2-\right)_n$

- *Füüsikalised omadused*
- *Keemilised omadused*
- *Kasutamine*

Polüetüleenesemed on tavaliselt poolläbipaistvad ja ilma erilise lõhnata. Nende pind tundub katsumisel rasvane. Väliselt meenutavad nad parafiini. Polüetüleen on veest kergem (tihedus 0,92).

Polüetüleen lahustub kõrgemal temperatuuril tetraklorometaanis, benseenis ja teistes orgaanilistes lahustites. Polüetüleen ei juhi elektrit ning on ka halb soojusjuht. Kui soojendada põleti leegi kohal nõrgalt polüetüleeni proovi (kile, plaadike, pudelikork vm.), märkame, et polüetüleen hakkab järk-järgult pehmenema ja sulab. Jahtumisel muutub ta jälle kõvaks.

Omadust soojenemisel pehmeneda ja muutuda plastiliseks, jahtudes aga uuesti kõvaks muutuda, säilitades seejuures endised omadused, nimetatakse termoplastilisuseks.

Polüetüleen on termoplastiline plastmass. See omadus võimaldab purunenud esemeid uuesti ära kasutada. Termoplastilisus võimaldab ka rebenenud polüetüleenkilet kokku «keevitada».

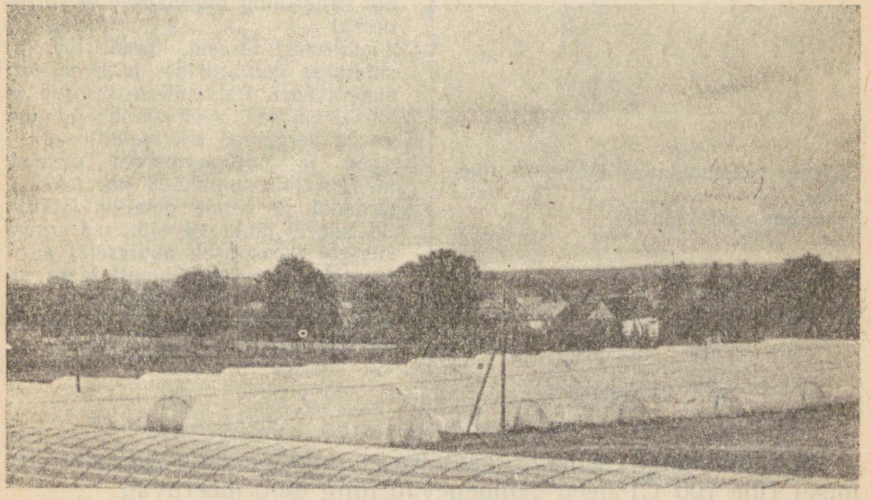
Polüetüleen, mida kasutatakse plastmass-esemete valmistamiseks, on tavaliselt pulbriline või muudetud graanuliteks.

Leeki asetatud polüetüleeni proov süttib ja põleb sinaka leegiga, eraldades parafiini lõhna. Polüetüleeni proovi eemaldamisel leegist põlemine lakkab. Polüetüleeni leek ei tahma. Põlemisproov on oluliseks polüetüleeni kindlakstegemise võtteks.

Polüetüleen on vastupidav mitmesugustele keemilistele mõjutustele. Temasse ei toimi mitmed kontsentreeritud happed (näiteks HCl) ega leelised (NaOH). Kontsentreeritud happed lagundavad polüetüleeni vaid soojendamisel. Polüetüleen on vastupidav ka oksüdeerijate toimele ($KMnO_4$ jt.). Broomivesi ei valastu polüetüleeni toimel.

Keemiliste omaduste põhjal võib öelda, et polüetüleen ei sarnane parafiiniga ainult väliselt. Ta on küllastunud süsivesinikega sarnane ka ehituselt:

$$\ldots -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \ldots$$



Joonis 25. Polüetüleenkilega kaetud kasvuhooned.

Aatomite rühmad ($-CH_2-CH_2-$) moodustavad polüetüleeni molekuli lineaarse struktuuriga ahela. Selliste pikkade niitjate ahelmolekulide vaheline külgetõmbejõud on tunduvalt suurem kui molekulidevaheline tõmbejõud näiteks madalmolekulaarsetes ainetes. Just molekulide lineaarse struktuuri ning suure molekulmassiga seletatakse polüetüleeni suurt keemilist vastupidavust.

Tutvume polüetüleeni kasutamisega seoses nende omadustega, millel tema kasutamine põhineb.

Tabel 6.

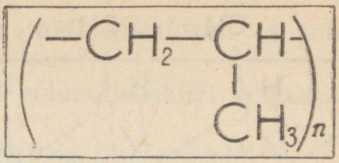
Polüetüleeni kasutamine.

Omadused	Kasutusalad
Ei juhi elektrit	Elektriisolatsioonimaterjal (kaablite, juhtmete isolatsioonikihi valmistamiseks)
Halb soojusjuht, polüetüleenist kelme laseb läbi ultravioletkiiri	Polüetüleenist kelmeid kasutatakse lavade ja kasvuhoonete katteks silikaatklaasi asemel
Polüetüleenist kelmed on vee- ja õhukindlad	Pakkematerjal (hea isoleerituse tõttu õhust ja veeaurust ei rikne toiduained polüetüleenist pakendis pika aja vältel ning masinaosad ei korrodeeru)
	Polüetüleenist torusid, kraane jm. kasutatakse veevarustus- ja kanalisatsioonitöödel. Polüetüleenist torud ei lõhke, kui vesi neis külmub, ja nad on ka kergemad kui metalltorud
Tugevus, vastupidavus löökidele, tihedus	Kerged ja mittepurunevad esemed, mänguasjad, toidunõud jm.
Keemiline vastupidavus	Aparaadid ja nende detailid (ventiilid, siibrid jm.), mis töötavad agressiivsete (keemiliselt aktiivsete) ainete mõjupiirkonnas. Samuti taara nimetatud ainete säilitamiseks ja transportimiseks. Korgid kontsentreeritud hapete pudelitel jm.

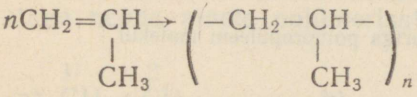
Polüetüleenist esemete kasutamisel tuleb teada, et soojendamisel (üle 100° C) need pehmenevad ning deformeeruvad.

3. POLÜPROPÜLEEN.

- *Propeeni polümerisatsioon*
- *Polüpropüleeni ehitus*
- *Polüpropüleeni omadused*
- *Polüpropüleeni kasutamine*

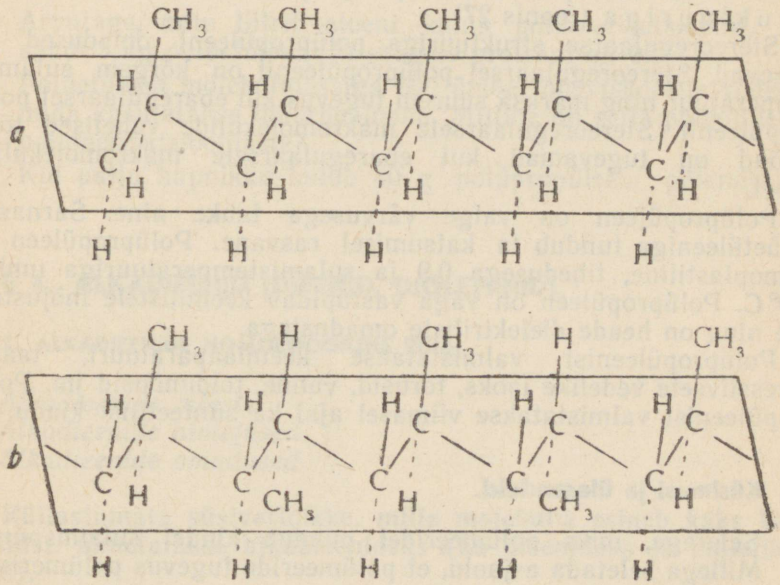


Propeeni polümerisatsioon kulgeb analoogiliselt eteeni polümerisatsiooniga ning selle tulemusena saadakse polüpropeen ehk polüpropüleen:

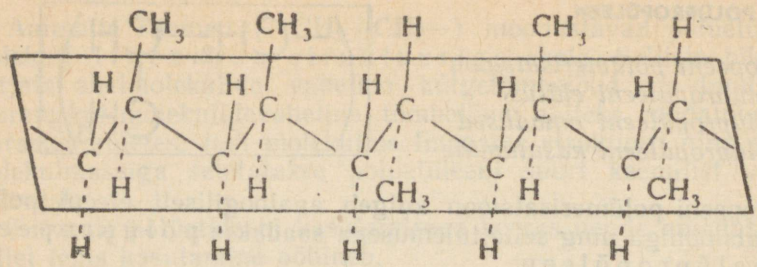


propeen (monomeer) — polüpropüleen (polümeer)

Süsiniku aatomid, mis monomeeris olid seotud C=C sidemetega, moodustavad polüpropüleeni molekuli lineaarse siksakilise ahela. On kindlaks tehtud, et need süsiniku aatomid paiknevad



Joonis 26. Stereoregulaarse struktuuriga polüpropüleeni molekulid.



Joonis 27. Ebaregulaarse struktuuriga polüpropüleeni molekul.

ühel ja samal tasapinnal. Metüülradikaalid aga võivad selle tasapinna suhtes ruumis mitmeti paikneda. Juhul kui metüülradikaalid paiknevad kõik ühel pool ahela tasapinda (joonis 26 *a*) või korrapäraselt sellest ühel ja teisel pool (joonis 26 *b*), on polüpropüleen stereoregulaarse struktuuriga (korrapärase ruumilise ehitusega). Juhul kui metüülradikaalid paiknevad ahela tasapinna suhtes korrapäratult, on polüpropüleen ebaregulaarse struktuuriga (joonis 27).

Stereoregulaarse struktuuriga polüpropüleeni omadused on erinevad. Stereoregulaarsel polüpropüleenil on kõrgem sulamistemperatuur ning märksa suurem tugevus kui ebaregulaarsel polüpropüleenil. Stereoregulaarsete makromolekulide vahelised tõmbejõud on tugevamad kui ebaregulaarsete makromolekulide vahel.

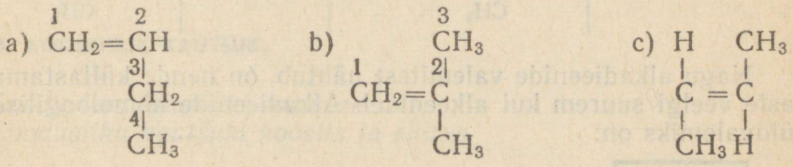
Polüpropüleen on valge värvusega tahke aine. Sarnaselt polüetüleeniga tundub ta katsumisel rasvane. Polüpropüleen on termoplastiline, tihedusega 0,9 ja sulamistemperatuuriga umbes 170° C. Polüpropüleen on väga vastupidav keemilistele mõjustustele ning on heade dielektriliste omadustega.

Polüpropüleenist valmistatakse keemiaaparatuuri, taarat agressiivsete vedelike jaoks, torusid, vanne, toidunõusid jm. Polüpropüleenist valmistatakse viimasel ajal ka sünteetilist kiudu.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletage, miks polümeeridel puudub kindel sulamispunkt.
2. Millega seletada asjaolu, et polümeeride tugevus polümerisatsiooniastme suurenedes kasvab?
3. Kas polümeere on võimalik destilleerida? Põhjendage vastust.

4. Mis võimaldab kasutamiskõlbmatuid polüetüleen- ja polüpropüleenesemeid uuesti ümber töötada?
5. Kuidas on võimalik rebenenud polüetüleenkilet kodustes tingimustes kokku «keevitada»?
6. Missugused ained tekivad polüetüleeni põlemisel?
7. Millega seletada stereoregulaarse ja ebaregulaarse polüpropüleeni erinevat termilist püsivust?
8. Võrrelge polüetüleeni ja polüpropüleeni omadusi.
9. Milliste ainete struktuurivalemid on allpool esitatud? Kirjutage nende ainete polümerisatsioonireaktsioonide võrrandid:



. . .

10. Arvutage, mitu liitrit eteeni kulus polümerisatsioonil, kui saadi 5 kg polüetüleeni ja saagise protsent oli 90.
11. Polüetüleen molekulmassiga 600 ümber on viskoosne vedelik, mida kasutatakse määrdeainena. Milline on selle polüetüleeni polümerisatsiooniaste?
12. Kui palju hapnikku kulub 40 g polüpropüleeni põlemiseks?

§ 4. ALKADIEENID (DIEENID, DIOLEFIINID).

1. ALKADIEENIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

- *Alkadieenide mõiste*
- *Alkadieenide nimetused*
- *Alkadieenide omadused*

Küllastumata süsivesinikke, mille molekulis esineb kaks kaksiksidet, nimetatakse alkadieenideks (ka dieenideks ja diolefiinideks).

Tähtsamate alkeenide ja alkadieenide valemid ning nimetused on võrdlevalt esitatud järgmises tabelis.

Tabel 7.

Alkeenid		Alkadieenid	
Nimetus	Lihtsustatud struktuurivalem	Nimetus	Lihtsustatud struktuurivalem
Propeen	$CH_2=CH-CH_3$	Propadieen	$CH_2=C=CH_2$
1-buteen	$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$	1,3-butadieen	$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$
2-metüül-1-buteen	$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(\overset{\overset{\overset{3}{CH_3}}{\vert}}{})-\overset{4}{CH_2}-CH_3$	2-metüül-1,3-butadieen	$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(\overset{\overset{\overset{3}{CH_3}}{\vert}}{})-\overset{4}{CH}=\overset{4}{CH_2}$

Nagu alkadieenide valemitest nähtub, on nende küllastamatuse aste veelgi suurem kui alkeenidel. Alkadieenide homoloogilise rea üldvalemiks on:

$$C_nH_{2n-2}$$

1,3-butadieeni tuntakse ka d i v i n ü ü l i[1] nimetuse all. 2-metüül-1,3-butadieeni nimetatakse ka i s o p r e e n i k s.

Propadieen ja 1,3-butadieen on normaaltingimustel gaasid, isopreen aga vedelik.

Kahe kaksiksideme tõttu molekulis on alkadieenid keemiliselt väga aktiivsed. Nad astuvad liitumisreaktsioonidesse, oksüdeeruvad ja polümeriseeruvad. Alkadieene saadakse samuti nagu alkeenegi nafta krakkgaasidest ning mitmetel sünteesidel.

Alkadieenidest on keemiatööstuse toorainena väga tähtsad 1,3-butadieen ja isopreen, millest valmistatakse sünteetilist kautšukit.

2. KAUTŠUK JA KUMMI.

- *Vulkaniseerimine*
- *Kautšuki ja kummi tähtsus rahvamajanduses*

Kautšuk (nii looduslik kui ka sünteetiline) on põhitooraineks kummitoodete valmistamisel. Kautšuki kasutamist tarbeesemete valmistamiseks piirab tema ebapüsivus temperatuuri mõjutuste

[1] Nimetus *divinüül* tuleneb eteeni radikaali — vinüülradikaali ($CH_2=CH-$) nimetusest, mida 1,3-butadieeni molekulis on kaks.

suhtes. Külmas muutub ta hapraks, kuumas aga pehmeks ja kleepuvaks. Kautšuki kuumutamisel koos väävliga kaob kleepuvus ning saadakse vastupidav ja temperatuuri kõikumiste suhtes püsivam materjal — k u m m i.

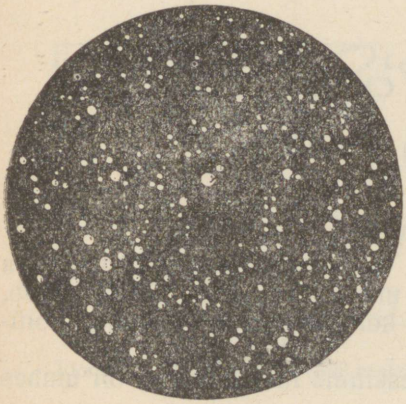
Toorkautšuki muutmist kummiks tema töötlemisel väävliga nimetatakse v u l k a n i s e e r i m i s e k s.

Kummil on palju hinnatavaid omadusi. Ta on elastne, vastupidav mehhaanilistele mõjutustele, on hea elektriisolaator, ei lase läbi vett ega gaase jne. Seetõttu on kautšuki- ja kummitööstus väga tähtis keemiatööstuse haru. Tähtsuselt rahvamajanduses võib kautšukit võrrelda plastmasside, terase, kivisõe ja naftaga.

3. LOODUSLIK KAUTŠUK.

- *Looduslik kautšuki saamine*
- *Looduslik kautšuki koostis ja ehitus*

Esimesed teated looduslikust kautšukist saabusid Euroopasse XV sajandi lõpul pärast Ameerika avastamist Kolumbuse poolt. Kolumbuse reisikaaslased nägid Ameerikas, kuidas indiaanlased mängisid mingist tumedast ainest palliga — see oligi kautšuk. Sõna *kautšuk* tähendab indiaani keeles *puu pisarad* (*kaa* — puu, *o-tšu* — nutma). Täpsemalt õpiti kautšuki omadusi tundma alles XVIII sajandi keskel. XIX sajandi algul hakati kautšukit kasutama ka Euroopas. Kummitööstus tekkis 1839. aastal, kui töötati välja kummi valmistamisviis kautšukist.



Joonis 28. Hevea mahla tilk mikroskoobis.

Käesoleval ajal saadakse looduslikku kautšukit peamiselt troopilise kautšukipuu — hevea (*Hevea brasiliensis*) piimmahlast, nn. lateksist. Kautšukipuid kasvatatakse spetsiaalsetes istandikes Lõuna-Ameerikas, Aafrikas ja Edela-Aasias.

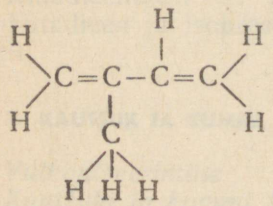
Hevea mahl meenutab väliselt piima. Temas leiduvad väikesed kolloidsed kautšukiosakesed (joonis 28).

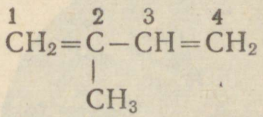
Kautšukipuu koore all on kanalikesed, milles asub lateks. Lateksi kogumiseks tehakse kautšukipuu koorde sisselõiked (nagu meil mändidele tehakse vaigu kogumiseks). Neist hakkab tilkhaaval lateksit nõrguma.

Hevea mahl (lateks) kujutab endast kolloidi, mis elektrolüütide (etaanhape jt.) ning 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. Vaatamata suurele kautšukisisaldusele ei tasu nende töötlemine materjali vähesuse ja kuluka tootmisprotsessi tõttu.

Kautšuki koostist uuriti juba XIX sajandi esimesel poolel. Selgus, et kautšuk koosneb süsinikust ja vesinikust ning et kautšuki molekul on hiiglasuur. Peamine kautšuki koostisse kuuluv süsivesinik tehti kindlaks kautšuki kuivdestillatsioonil ehk utmisel.

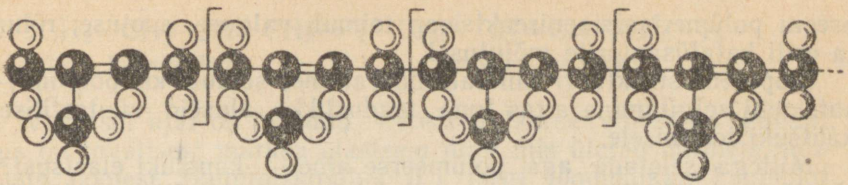
Kautšuki peamiseks koostisosaks on alkadieen 2-metüül-1,3-butadieen ehk isopreen (C_5H_8), mille struktuurivalem on järgmine:



ehk 

Isopreeni kuumutamisel koos kontsentreeritud soolhappega tekib kautšuk, mis utmisel annab uuesti isopreeni. Siit järeldub, et looduslik kautšuk on looduslik kõrgmolekulaarne aine, polümeer.

Heveast saadud toorkautšuki keskmine molekulmass on umbes



Joonis 29. Isopreenkautšuki molekuli mudel.

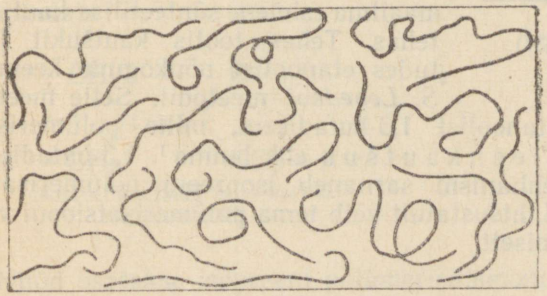
170 000. Isopreeni polümeeri — naturaalse kautšuki moodustumist võib lihtsustatult kujutada järgmiselt:

$$n\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 \rightarrow \left(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-\right)_n$$

isopreen (monomeer) kautšuk (polümeer)

Polümerisatsioon haarab korraga monomeeri mõlemat kaksiksidet. Uued elementaarlülid või vabad radikaalid liituvad asendite 1 ja 4 kaudu ning keskmiste süsiniku aatomite vahel moodustub uus kaksikside. C—C side isopreeni molekulis on tavalisest lühem (0,141 nm). Seepärast võivad keskmiste süsiniku aatomite elektronipilved osaliselt kattuda. See ongi põhjuseks, miks liitumised toimuvad otsmiste süsiniku aatomite juures ja kaksikside paikneb ümber keskmiste süsiniku aatomite vahele.

Isopreenkautšuki molekuli mudel on esitatud joonisel 29. Iso-

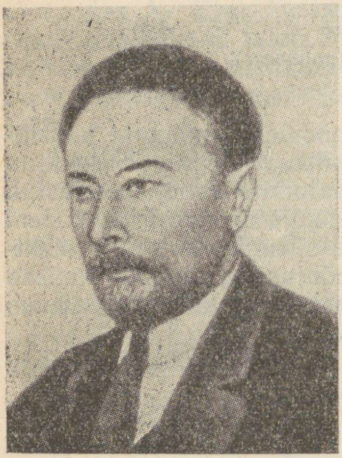


Joonis 30. Kautšuki niitjad molekulid.

preeni polümerisatsioonireaktsioon toimub valguse, soojuse, rõhu ja eriti katalüsaatorite mõjutusel.

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

Millega seletada aga polümeerse aine — kautšuki elastsust? Kautšuki molekulid on ju samuti lineaarsed nagu näiteks polüetüleenilgi. Selle omaduse mõistmiseks vaatleme skeemi joonisel 30. Nagu näha, on niitidena kujutatud kautšuki lineaarsed molekulid keerdunud, üksteise vahele põimunud, isegi rõngasse tõmbunud. See teebki kautšuki elastseks. Venitamisel muutub kautšuki makromolekulide ahel sirgemaks, jõu mõju lõppedes lähevad aga molekulid esialgsesse asendisse tagasi.



S. Lebedev (1877—1934).

4. SÜNTEETILINE KAUTŠUK.

- *Butadieenkautšuk. S. Lebedev*
- *Butadieenkautšuki tsiss-vorm*
- *Stereoregulaarse ehitusega sünteetiline isopreenkautšuk*
- *Isopreeni saamine*

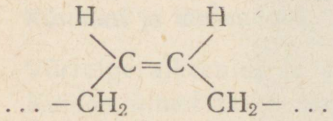
Teinud kindlaks loodusliku kautšuki ehituse, hakkasid keemikud otsima teid kunstliku kautšuki saamiseks süsivesinike polümerisatsioonil. Sünteetilise kautšuki tootmisele panid aluse nõukogude keemikud. 1932. aastal lasti Nõukogude Liidus käiku maailma esimene sünteetilise kautšuki tehas. Tehas tootis kautšukit lähtudes etanoolist nõukogude keemiku *S. Lebedevi* meetodil. Selle meetodi kohaselt saadakse etanoolist 1,3-butadieeni, mille polümerisatsioonil tekib b u t a d i e e n k a u t š u k ehk buuna[1]. 1,3-butadieeni polümerisatsiooni mehhanism sarnaneb isopreeni polümerisatsiooni mehhanismiga. Lihtsustatult võib tema polümerisatsiooni võrrandi märkida järgmiselt:

[1] Nimetus *buuna* tuleneb nimetusest *butadieen* ja *naatrium*. Naatriumi kasutatakse butadieeni polümerisatsioonil katalüsaatorina.

$$n CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

1,3-butadieen — butadieenkautšuk

Viimasel ajal on saadud stereoregulaarse ehitusega buunat, mis on tavalisest märksa elastsem ning mis ületab mitmete omaduste poolest (kulumiskindlus jt.) isegi looduslikku kautšukit. Butadieenkautšuki tsissisomeeris paiknevad rühmad $-CH_2$ ühel pool C=C sideme tasapinda:

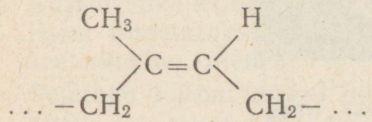


Tavalise butadieenkautšuki tootmine tänapäeval väheneb. Järjest enam võetakse kasutusele uusi kautšukisorte, millest igaühel on spetsiifilised, looduslikust kautšukist mitmeti erinevad omadused.

Häid tulemusi on saadud kautšuki tootmisel kahe või enama erineva lähteaine (monomeeri) samaaegsel polümerisatsioonil. Selliseid kautšukisorte nimetatakse kopolümeerseteks kautšukiteks (butadieenstüroolkautšuk jt.). On jõutud selleni, et sünteesitakse just selliste omadustega kautšukisorte, mida tööstuses vajatakse.

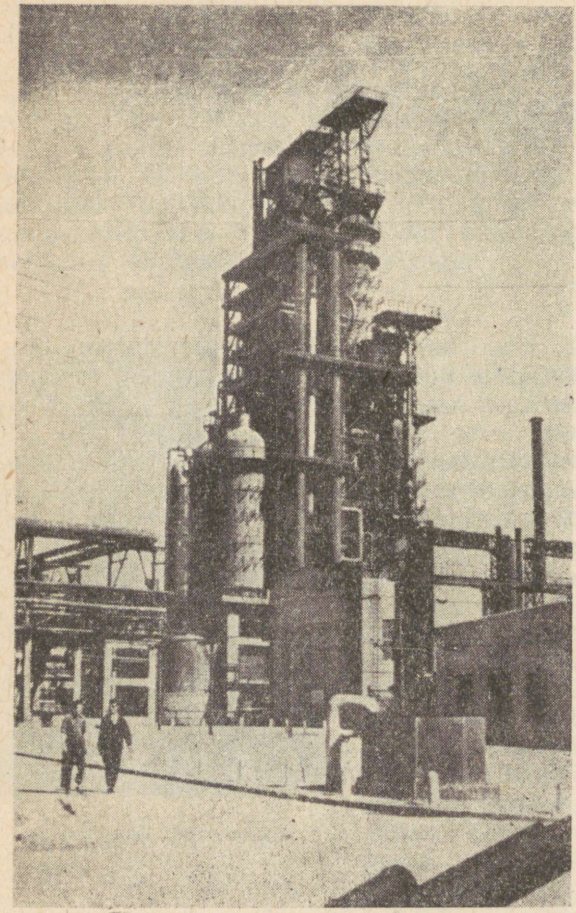
Kaua ei suutnud keemikud sünteesida omadustelt naturaalsega sarnanevat isopreenkautšukit.

Isopreenist osati küll kautšukit sünteesida, kuid selle omadused olid halvemad kui naturaalsel kautšukil. Lahenduse tõi loodusliku kautšuki põhjalikum uurimine. Selgus, et viimane on stereoregulaarse ehitusega ($-CH_2$ rühmad asuvad ühel pool C=C sideme tasapinda):



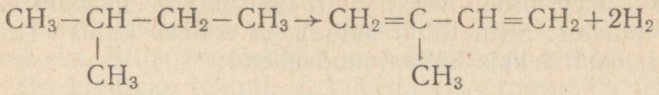
isopreenkautšuki tsiss-vormi elementaarlüli

Nüüd osatakse isopreeni polümerisatsiooni läbi viia nii (kasutades katalüsaatoritena liitiumi ühendeid), et tekib stereoregulaarse ehitusega polüisopreen.



Joonis 31. Sumgaiti sünteetilise kautšuki tehas Aserbaidžaani NSV-s.

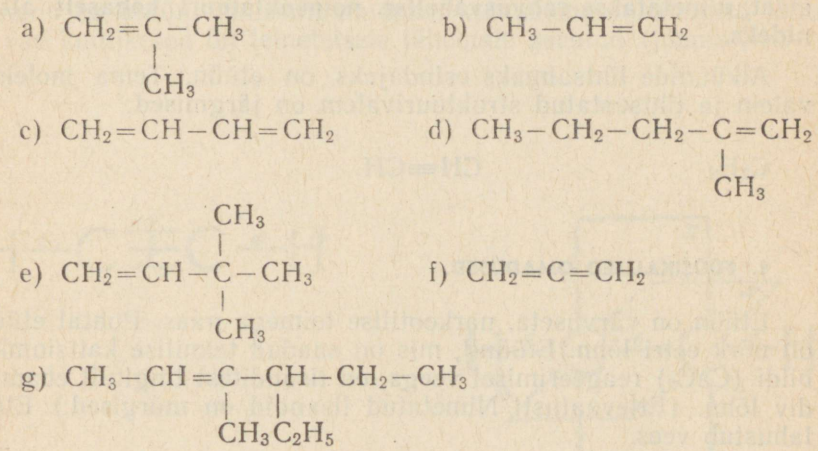
Kautšuki sünteesimiseks võib isopreeni saada isopentaani dehüdrogenisatsioonil:



isopentaan — 2-metüül-1,3-butadieen ehk isopreen

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge alkeenide ja alkadieenide koostist ja omadusi.
2. Kuidas nimetatakse järgmisi küllastumata süsivesinikke:



3. Esitage näiteid kummi kasutamise kohta rahvamajanduses.
4. Butadieenkautšuki stereoregulaarse vormi eristamiseks tavalisest nimetatakse teda vahel ka divinüülkautšukiks. Millest see nimetus tuleneb?
5. Seletage 1,3-butadieeni polümerisatsiooni mehhanismi.
6. Millega seletada butadieen- ja isopreenkautšukite tsiss-vormide omaduste erinevust nende ebaregulaarse ehitusega vormide omadustest?
7. Nimetage butadieen- ja isopreenkautšuki tootmiseks vajalikke lähteaineid. Kuidas neid saadakse?
8. Mis on kopolümeerid?

9. Kuidas on võimalik katseliselt kinnitada, et 1,3-butadieen ja isopreen on küllastumata süsivesinikud?
10. 50 g 0,3%-lisest broomiveest juhiti läbi butadieeni, kuni broomivesi valastus. Mitu liitrit butadieeni selleks kulus? (Liitumisreaktsioonil tekkis küllastunud ühend.)

§ 5. ETÜÜN (ATSETÜLEEN). C_2H_2

Küllastumata süsivesinikke, mis sisaldavad kovalentset kolmiksidet, nimetatakse rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt alküünideks.

Alküünide lihtsaimaks esindajaks on etüün. Tema molekulivalem ja lihtsustatud struktuurivalem on järgmised:

C_2H_2 $\qquad\qquad$ $CH{\equiv}CH$

1. FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Etüün on värvuseta, narkootilise toimega gaas. Puhtal etüünil on nõrk eetri lõhn. Etüünil, mis on saadud tehnilise kaltsiumkarbiidi (CaC_2) reageerimisel veega, on lisanditest tingitult ebameeldiv lõhn. (Ettevaatust! Nimetatud lisandid on mürgised.) Etüün lahustub vees.

2. MOLEKULI EHITUS.

- *Etüüni struktuurivalem ja elektroniline valem*
- *σ-sidemete ja π-sidemete moodustumine etüüni molekulis*

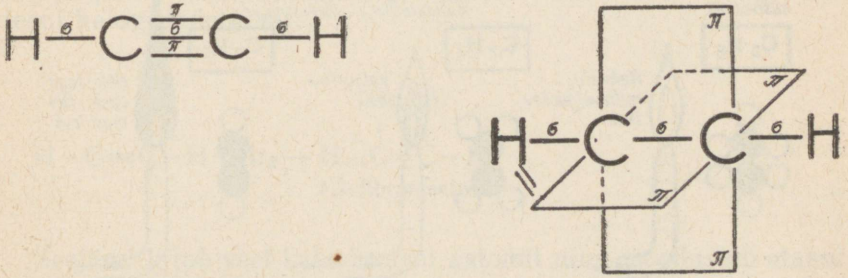
Etüüni ehk atsetüleeni molekulis on kaks süsiniku aatomit, millest kumbki on seotud ühe vesiniku aatomiga. Struktuurivalemi ja elektronilise valemi abil kujutatakse etüüni molekuli järgmiselt:

$H{-}C{\equiv}C{-}H$ $\qquad\qquad$ $H:C\vdots\vdots C:H$

Kovalentse kolmiksideme (C≡C sideme) puhul on süsiniku aatomis hübridiseerunud üks *s*-orbitaal ühe *p*-orbitaaliga (*sp*-hübridisatsioon). Järelikult tekib ka kaks hübriidset orbitaali. Neist üks kasutatakse ära C—H sideme ja teine C≡C sideme moodustamiseks. Etüüni molekulis on kokku kolm σ-sidet.

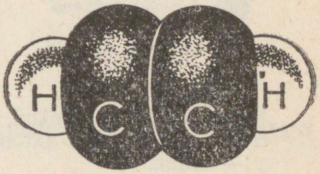
On kindlaks tehtud, et hübriidsete orbitaalide telgede suunad etüüni molekulis ühtivad. Kõik kolm σ-sidet (kaks C—H ja üks C—C side) paiknevad seega ühel sirgjoonel. Kummagi süsiniku aatomi kahe hübridiseerumata *p*-orbitaali kattumisel moodustub süsiniku aatomite vahele lisaks σ-sidemele kaks π-sidet (joonis 32). Nende tasapinnad paiknevad teineteise suhtes 90° nurga all (joonis 33).

Süsiniku aatomite vaheline kaugus kolmiksideme puhul (0,120 nm) on väiksem kui kaksiksideme puhul (0,134 nm). See väljendub ka etüüni molekuli mudelis, kus süsiniku aatomeid kujutavad kuulikesed on teineteisele lähemale surutud (joonis 34).



Joonis 32. σ- ja π-sidemed etüüni molekulis.

Joonis 33. σ- ja π-sideme tasapindade asetus etüüni molekulis.



Joonis 34. Etüüni molekuli mudel.

Etüüni põlemine.

- *Mittetäielik põlemine*
- *Täielik põlemine*

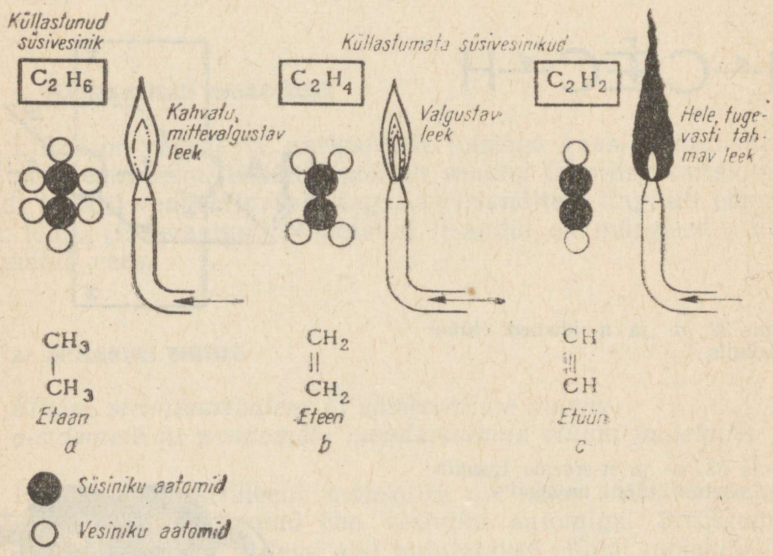
Etüün sisaldab protsentuaalselt enam süsinikku kui eteen. Tavalistes tingimustes toimub etüüni põlemine mittetäielikult (leek tahmab):

$$2C_2H_2 + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 2C$$

Kui puhuda jootetoru või klaastoru abil leeki õhku, põleb ära kogu süsinik ja saame mittetahmava leegi:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 2H_2O + 4CO_2$$

Süsivesinike etaani, eteeni ja etüüni leegi iseloomu on võrdlevalt kujutatud joonisel 35.



Joonis 35. Süsivesinikud, mille molekulis on kaks süsiniku aatomit, kuid erinev arv vesiniku aatomeid, põlevad erinevalt: *a* — etaan, *b* — eteen, *c* — etüün.

Hapnikus põleb etüün pimestavalt heleda leegiga, mille temperatuur on ligi 3000° C (kasutatakse autogeenkeevitusel). Etüüni segu õhu ja hapnikuga on plahvatusohtlik! Kokkusurutud etüün plahvatab täiesti tühistel põhjustel.

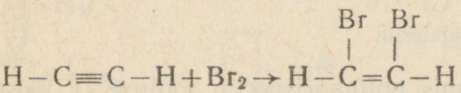
Etüüni oksüdeerumine kaaliumpermanganaadiga.

Etüün oksüdeerub veelgi kergemini kui eteen. Reageerimisel kaaliumpermanganaadiga kaob viimase lahusele iseloomulik lilla värvus ruttu. Reaktsioon viitab etüüni kuulumisele küllastumata süsivesinike hulka.

Etüüni liitumisreaktsioonid.

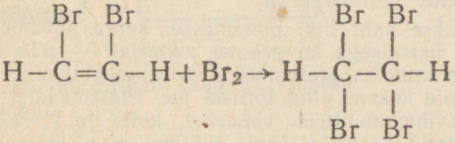
- *Halogeenide ja vesiniku liitumine*
- *Vesinikkloriidi liitumine. Vinüülkloriid*
- *Vee liitumine*

π-sidemete esinemise tõttu astub ka etüün kergesti liitumisreaktsioonidesse. Halogeenide liitumine kulgeb kahe astmena. Broomi puhul liitub näiteks algul kaks broomi aatomit ning tekib eteeni halogeenderivaat:



1,2-dibromoeteen

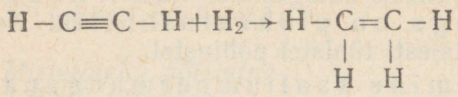
Seejärel liitub veel kaks broomi aatomit ning moodustub etaani halogeenderivaat:



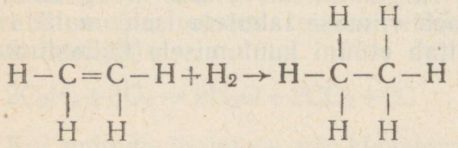
1,1,2,2-tetrabromoetaan

Liitumisreaktsiooni mehhanism on sarnane broomi liitumisega eteenile (joonis 21).

Kahe astmena liitub etüünile ka vesinik:



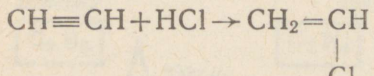
eteen



etaan

Katalüsaatorina kasutatakse reaktsioonil niklit. Reaktsioon näitab võimalust saada ühtedest süsivesinikest teisi.

Liitumisreaktsioonidesse etüüniga astuvad ka liitained, näiteks vesinikhalogeniidid ja vesi. Mõlemad reaktsioonid on suure praktilise tähtsusega. Vesinikkloriidi reageerimist etüüniga kasutatakse vinüülkloriidi saamiseks:



vinüülkloriid

Vinüülkloriid on gaas, mis polümeriseerub soojuse ja valguse toimel, kusjuures moodustub väärtuslik kõrgmolekulaarne aine polüvinüülkloriid.

Polüvinüülkloriid on nagu polüetüleengi termoplastiline plastmass molekulmassiga 100 000 ja enam. Ta peab hästi vastu hapete ja leeliste toimele, on hea isolaator ning mehhaaniliselt vastupidav. Soojendamisel polüvinüülkloriid laguneb üsna kergesti, kusjuures eraldub vesinikkloriid.

Polüvinüülkloriidist valmistatakse kaht liiki plastmasse: suure kõvadusega viniplasti ja plastifikaatorite lisamisega ka pehmet materjali — plastikaati. Viniplastist valmistatakse keemiaaparatuuride detaile, nikeldamisvanne, elektrikilpe, keemiliselt vastupidavaid kraane ning torusid jne. Plastikaadist toodetakse paljusid laiatarbekaupu (vihmamantleid, vahariiet, kotte jm.), sellega kaetakse elektrijuhtmeid ja veealuseid kaableid. Ruide töötlemisel plastikaadiga saadakse kunstnahka. Polüvinüülkloriidist esemed ei kannata aga soojendamist ega madalaid temperatuure (muutuvad hapraks).

Veega reageerib etüün katalüsaatorite toimel. Sellel liitumisreaktsioonil saadakse etanaal, mis on lähteaineks etanooli ja etaanhappe (äädikhappe) tootmisel.

- *Laboratoorne saamisviis*
- *Tööstuslik tootmine: a) kaltsiumkarbiidist ja b) looduslikust gaasist*

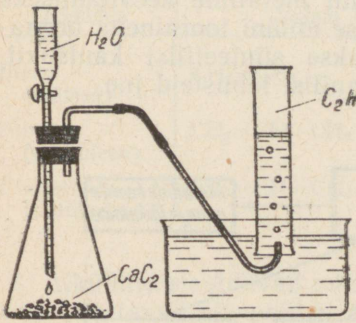
Laboratoorseteks vajadusteks saadakse etüüni kaltsiumkarbiidist (CaC_2) lähtudes. Selleks võib kasutada joonisel 36 näidatud seadet.

! Ettevaatust! Enne etüüni kogumist on vaja kontrollida ta puhtust. Etüüni ja õhu segu võib (näiteks soojendamise või ülemäärase rõhu tagajärjel) plahvatada.

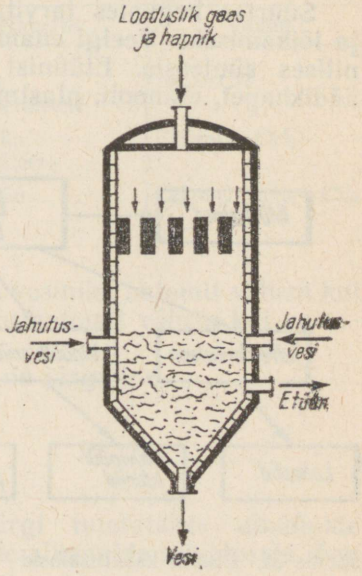
Etüüni teket kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega kujutab järgmine võrrand:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

Ka tööstuslikult saadakse etüüni kaltsiumkarbiidist lähtudes. Etüüni tootmine kaltsiumkarbiidist on viimase saamiseks kuluva suure elektrienergia hulga tõttu küllalt kallis. Odavamaks ja täna-



Joonis 36. Etüüni saamine laboratoorselt.



Joonis 37. Reaktor etüüni tootmiseks looduslikust gaasist.

päeval eelistatavamaks tooraineks on metaan, mis moodustab loodusliku gaasi põhikoostisosa. Etüüni tootmisel metaanist kasutatakse ära metaani omadust laguneda kõrgel temperatuuril (1500° C) etüüniks ja vesinikuks:

$$2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH + 3H_2$$

Kuid sellisel temperatuuril ei lagune üksnes metaan, vaid ka tekkiv etüün:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{\text{tahm}} 2C + H_2$$

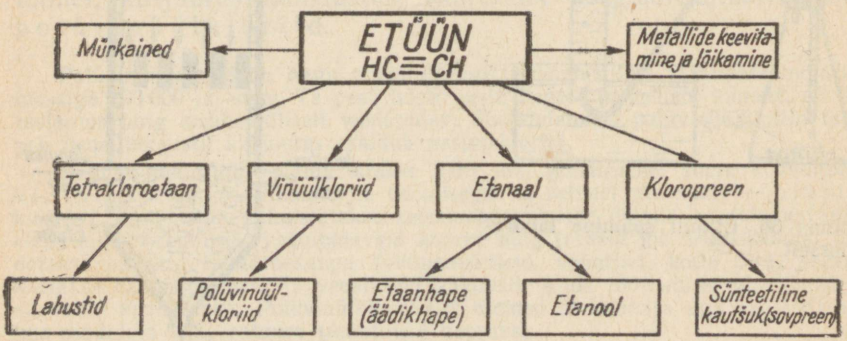
Et seda märkimisväärselt ei toimuks, peab gaas läbima kõrge temperatuuri tsooni sekundi tuhandikosa vältel ning teda tuleb järgnevalt kiiresti jahutada.

Protsess viiakse läbi tulekindlate tellistega vooderdatud r e a k t o r i s (joonis 37).

5. ETÜÜNI KASUTAMINE.

Etüüni kasutatakse tema lihtsa ja odava saamisviisi ning omaduste tõttu laialdaselt rahvamajanduses (joonis 38).

Suurtes kogustes tarvitatakse etüüni metallide keevitamiseks ja lõikamiseks. Veelgi enam kasutatakse etüüni toorainena orgaanilises sünteesis. Etüünist valmistatakse sünteetilist kautšukit, äädikhapet, etanooli, plastmasse, orgaanilisi lahusteid jne.



Joonis 38. Etüüni kasutusalasid

Etüünil on narkootiline toime, seepärast kasutatakse puhast etüüni kirurgias.

Etüüni transportimiseks kasutatakse terasballoone, mis sisaldavad etüüni lahustatuna atsetoonis rõhu all.

6. ETÜÜNI HOMOLOOGILINE RIDA.

- *Kolmiksidemega küllastumata süsivesinikud*
- *Alküünide üldvalem*
- *Alküünide nimetused*

Etüüniga (atsetüleeniga) sarnased küllastumata süsivesinikud moodustavad homoloogilise rea, mida tuntakse etüünirea (ka atsetüleenirea) süsivesinike ehk alküünide nimetuse all. Selle homoloogilise rea esimene liige on etüün.

Alküünide molekulide koostisse kuulub kovalentne kolmikside.

Võrdleme alküünide ja alkeenide nimetusi ja valemeid.

Tabel 8.

Eteeni- ja etüünirea süsivesinikud.

Alkeenid		Alküünid	
Nimetus	Valem	Nimetus	Valem
Eteen (etüleen)	$CH_2=CH_2$	Etüün (atsetüleen)	$HC\equiv CH$
Propeen (propüleen)	$CH_2=CH-CH_3$	Propüün (allüleen)	$CH\equiv C-CH_3$
1-buteen (butüleen)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	1-butüün	$CH\equiv C-CH_2-CH_3$

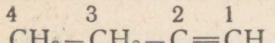
Alküünid sisaldavad molekulis kaks vesiniku aatomit vähem kui neile vastavad alkeenid ja neli vesiniku aatomit vähem kui vastavad alkaanid.

Etüüni homoloogilise rea üldvalem on järgmine:

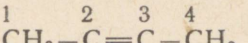
$$C_nH_{2n-2}$$

Rahvusvahelise nomenklatuuri järgi tuletatakse alküünide nimetused lõpu *-üün* lisamisel vastavate alkaanide nimetusele lõpu

-aan asemel. Kolmiksidemete asukohad märgitakse nimetuses nende süsiniku aatomite järjekorranumbritega, mille juurest kolmiksidemed algavad. Näiteks:

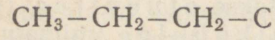


1-butüün
keemispunkt 8,5° C

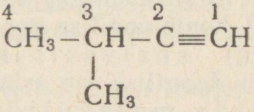


2-butüün
keemispunkt 27° C

Nagu valemitest nähtub, põhjustab kolmiksideme asukoht alküünide molekulis isomeeriat. Alküünide isomeeria oleneb ka süsiniku aatomite ahela hargnemisest:



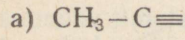
1-pentüün

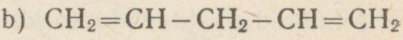


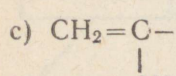
3-metüül-1-butüün

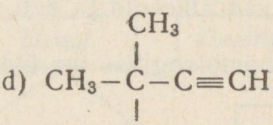
Küsimusi ja ülesandeid.

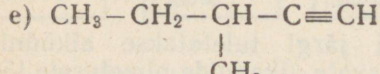
1. Miks tuleb etüüni kogumisel ja temaga töötamisel olla ettevaatlik?
2. Kuidas on võimalik kindlaks teha, kummas anumas on etüün, kummas metaan?
3. Kuidas on võimalik eristada eteeni etüünist?
4. Võrrelge etüüni ja eteeni keemilisi omadusi.
5. Milliste süsivesinike üldvalem on sama, mis alküünidel? Mille poolest need süsivesinikud erinevad alküünidest?
6. Kuidas nimetatakse järgmisi süsivesinikke?

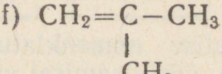
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

7. Etüüni põlemisel tekkis 300 l süsinikdioksiidi. Mitu liitrit hapnikku kulus ja kui palju oli selleks vaja õhku?
8. Põhjendage vastavat arvutust kasutades, miks etüüni leek on etaani leegist tunduvalt heledam.
9. Arvutage, mitu m^3 süsinikoksiidi (normaaltingimustel) eraldub kaltsiumkarbiidi saamisel, kui viimast tekib 64 tonni.
10. Mitme protsendiline on tehniline kaltsiumkarbiid, kui tema reageerimisel veega saadi 16 g karbiidist 4,48 l etüüni?
11. Kui suur on maksimaalne kogus broomi, mis võib liituda 5,6 l etüüniga?
12. Leidke gaasilise süsivesiniku valem, mille ühe liitri mass on 2,52 ja mis sisaldab 85,72% süsinikku ning 14,28% vesinikku.

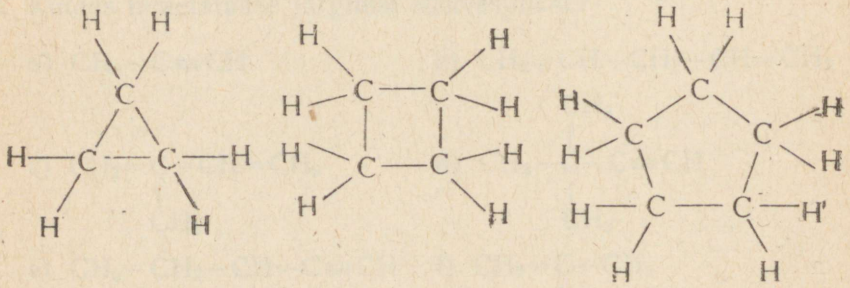
IV. TSÜKLOALKAANID (TSÜKLOPARAFIINID).

- *Tsükloalkaanide mõiste. Näiteid tsükloalkaanidest*
- *Tsükloalkaanide üldvalem ja nimetused*
- *Valentsinurkade deformatsioon*
- *Tsükloalkaanide leidumine*
- *Tsükloalkaanide kasutamine*

Küllastunud süsivesinike suure rühma moodustavad süsivesinikud, milles esineb ringi- ehk tsüklikujuline süsiniku aatomite ahel.

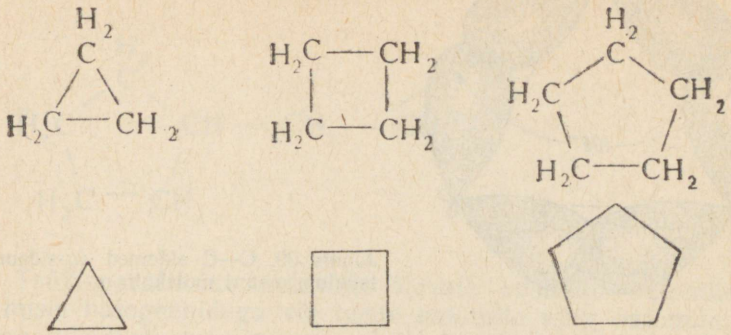
Küllastunud tsüklilisi süsivesinikke nimetatakse tsükloalkaanideks ehk tsükloparafiinideks.

Sarnaselt alkaanidega võib koondada homoloogilisse ritta ka tsükloalkaanid. Lihtsamad neist on tsüklopropaan, tsüklobutaan ja tsüklopentaan:



tsüklopropaan tsüklobutaan tsüklopentaan

Lihtsustatud struktuurivalemi abil ning graafiliselt kujutatakse tsükloalkaane ka järgmiselt:



Tsükloalkaanide üldvalem on järgmine:

$$C_nH_{2n}$$

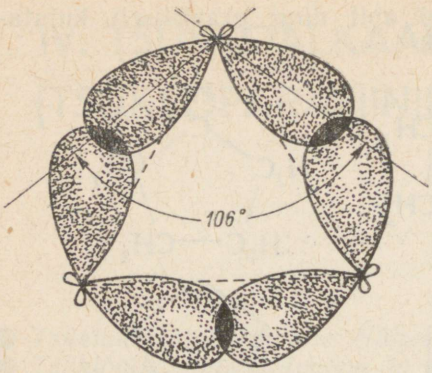
Sama üldvalem on ka eteeni homoloogilise rea süsivesinikel. Järelikult on tsükloalkaanid vastavate alkeenide isomeerid. Tsükloalkaanid sisaldavad kahe aatomi võrra vähem vesinikku kui alkaanid.

Nagu esitatud näidetest paistab, moodustatakse tsükloalkaanide nimetused vastavate alkaanide nimetustest ja eesliitest *tsüklo-*.

Tsükloalkaanide keemilised omadused on lähedased vastavate alkaanide omadustele. Nad põlevad, on keemiliselt passiivsed, astuvad asendusreaktsiooni halogeenidega. Erinevusi esineb vaid kahe esimese homoloogi puhul. Nendega kulgevad reaktsioonid energiliselt.

Põhjus peitub kolme ja nelja süsiniku aatomiga (kolme ja neljalüliliste) tsüklite ebapüsivuses. Reaktsioonidel need lagunevad, moodustades lahtise ahelaga ühendeid.

Tsüklopropaanis (ka tsüklobutaanis ja tsüklopentaanis) asuvad süsiniku aatomid ühel tasapinnal. Süsiniku aatomi hübriidsete orbitaalide vahelise nurga suurus ei ole tsüklopropaani puhul aga 109°28′ nagu tavaliselt, vaid 106° (joonis 39). Nurga deformeerumise tõttu ei paikne ühise laengupilve tihedam osa otse süsiniku aatomite vahel, vaid veidi kõrval. Selline ehitus tingibki ahela väiksema püsivuse. Hübriidsete orbitaalide telgede vaheline nurk on deformeerunud ka tsüklobutaani molekülis, kuid vähesemal



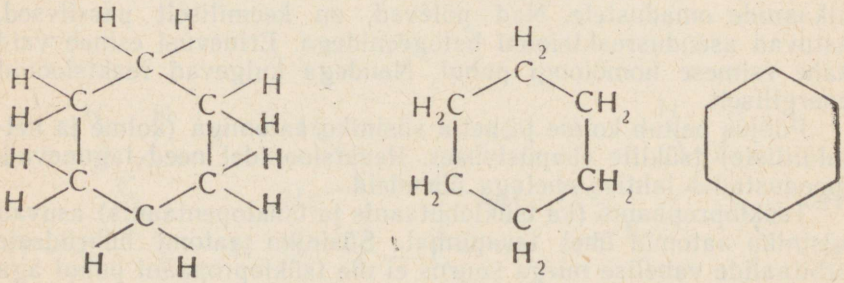
Joonis 39. C—C sidemed (σ-sidemed) tsüklopropaani molekulis.

määral. Tsüklopentaanis on see nurk aga ainult veidi väiksem kui 109°28′. Seepärast on tema ahel püsiv. Normaalse väärtusega valentsinurgad on ka kuue- ja enamalülilistes tsüklites.

Tsükloalkaanid on looduses laialt levinud. Mitmed neist kuuluvad nafta koostisse (tsüklopentaan, tsükloheksaan jt.). Naftakeemias nimetatakse tsükloalkaane seepärast ka nafteenideks[1].

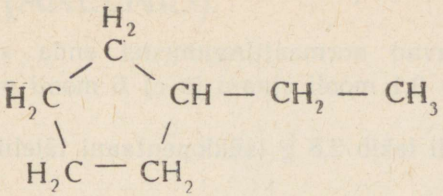
Tsükloalkaane sisaldavad ka mitmed eeterlikud õlid, hormoonid ja vitamiinid.

Mitmeid tsükloalkaane toodetakse suures koguses. Tsükloheksaanist valmistatakse näiteks adipiinhapet, mis on omakorda lähteaineks sünteetiliste kiudainete nailoni (aniidi) ja kaprooni tootmisel. Tsükloheksaani struktuurivalemid on järgmised:



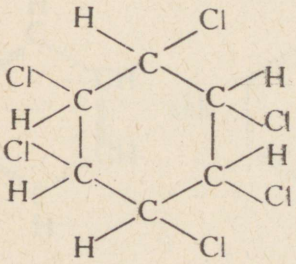
[1] Ettepaneku nimetada tsükloalkaane nafteenideks tegi vene keemik *V. Markovnikov*, kes on tuntud nafta koostise ja tsükloalkaanide uurijana.

Tsükloparafiinide molekulides esinevad sageli külgahelad, näiteks:



Tsükloparafiinide molekulis olevate vesiniku aatomite asendamisel halogeenidega või teiste aatomite ning aatomite rühmadega moodustuvad suure praktilise tähtsusega ühendid, mida kasutatakse kasvustimulaatorina taimekasvatuses.

Tsükloparafiini — tsükloheksaani (C_6H_{12}) derivaadina võib vaadelda ka heksaklorotsükloheksaani (heksakloraani):



Nimetatud preparaati kasutati varem putukate tõrjeks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustage keemilist sidet süsiniku aatomite vahel tsükloalkaanide molekulides.
2. Iseloomustage C—H sidet tsükloalkaanide molekulides.
3. Millest on tingitud tsüklopropaani ja tsüklobutaani tsüklite ebastabiilsus?
4. Jutustage tsükloalkaanide tähtsusest keemiatööstuse tooraainena.

5. Millise aine tekkimine kloori reageerimisel süsivesinikega on tunnuseks, et toimub asendusreaktsioon?

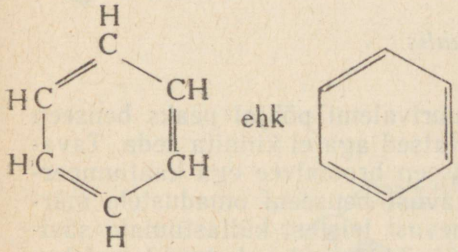
. . .

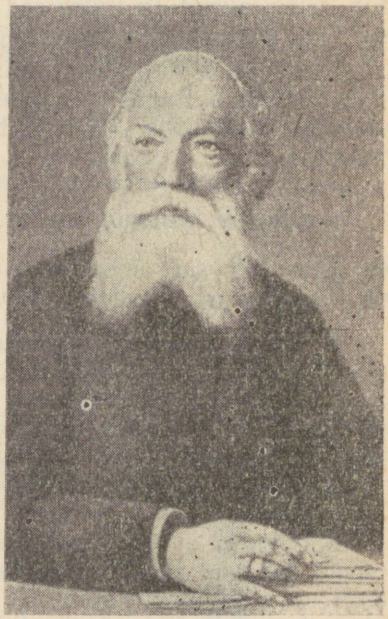
6. Kui suure ruumala võtavad normaaltingimustel enda alla a) 0,25 mooli metaani, b) 0,1 mooli etaani ja c) 6 mooli propaani?
7. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 2,8 g tsüklopentaani täielikul põlemisel?

V. AROMAATSED SÜSIVESINIKUD (AREENID).

Tsükliliste süsivesinike hulgas käsitletakse omaette rühmana benseeni (C_6H_6) ja temast tuletatud ühendeid.

Saksa keemik A. Kekulé soovitas (1865. a.) benseeni tähistada järgmise struktuurivalemiga:





A. Kekulé (1829—1896).

Sellist süsiniku aatomite rühmitust nimetatakse benseenituumaks ehk -rõngaks. **Benseenituuma sisaldavaid ühendeid tuntakse aromaatsete ühendite nimetuse all.** Nimetus pärineb varasemast ajast. Esimestel tundmaõpitud benseenituuma sisaldavatel ühenditel oli tugev aroom.

Aromaatsete ühendite hulka kuuluvad ka areenid ehk aromaatsed süsivesinikud. Lihtsamaks aromaatsete süsivesinike esindajaks ongi tsükliline süsivesinik benseen.

§ 1. BENSEEN (BENSOOL). C_6H_6

1. BENSEENI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

Benseen on veest kergem iseloomuliku lõhnaga värvuseta vedelik. Ta keeb 80,1° C juures. 5,5° C juures muutub ta tahkeks, moodustades pikki nõeljaid kristalle. Benseen lahustub hästi alkoholides, triklorometaanis ja teistes orgaanilistes lahustites. Vees on ta praktiliselt lahustumatu. Toatemperatuuril benseen aurustub, tema aurud on mürgised ja süttivad kergesti.

! Ettevaatust! Benseeniaurude sissehingamine võib põhjustada ohtlikke haigestumisi ning raskemal juhul surma. Nahale sattudes võib benseen põhjustada mürgistust. Benseen on väga tuleohtlik. Põlevat benseeni kustutatakse liivaga, mitte veega.

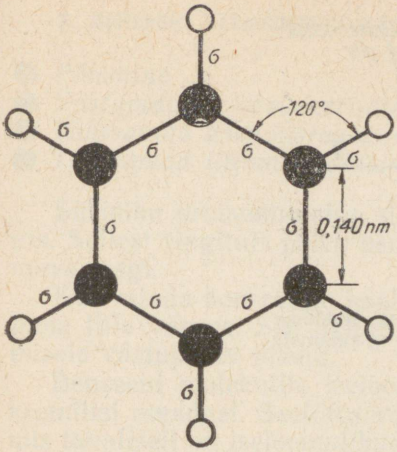
2. BENSEENI MOLEKULI EHITUS.

- *Keemiline side benseeni molekulis*
- *Kaasaegsed benseeni valemid*

A. Kekulé poolt antud struktuurivalemi põhjal peaks benseen olema küllastumata süsivesinik. Katsed aga ei kinnita seda. Tavalistes tingimustes ei reageeri benseen broomivee ega kaaliumpermanganaadiga. Valemi mittevastavust benseeni omadustele märkas ka A. Kekulé. Ta seletas erinevust teistest küllastumata süsivesinikest sellega, et kaksik- ja üksiksidemed vahetavad molekulis kohti.

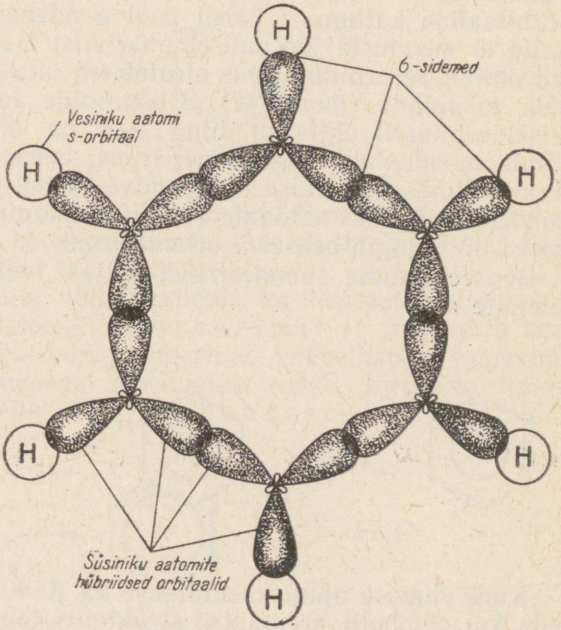
Põhjendatud selgituse antud probleemile tõid aga alles tänapäeva füüsika- ja keemiaalased uurimused. Vastavalt neile on benseen tõepoolest tsüklilise ehitusega, nagu näitas A. Kekulé. Süsiniku aatomite vahelised kaugused benseeni molekulis ei ole aga 0,154 nm, nagu seda on tavalise C—C sideme puhul, ega ka 0,134 nm, nagu see on tavalise C=C sideme puhul, vaid kõigil juhtudel 0,140 nm. Benseenis on süsiniku aatomite vaheline kaugus vahepealne, võrreldes üksik- ja kaksiksidemete pikkusega. See viitab tavaliste üksik- ja kaksiksidemete puudumisele benseeni molekulis.

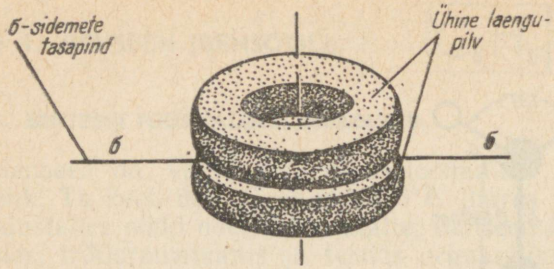
Benseeni molekuli iga süsiniku aatomi valentsorbitaalidest on hübridiseerunud kolm. Kuuel süsiniku aatomil on seega kokku 18 hübriidset orbitaali. Viimased moodustavad omavahel kuus ja vesiniku aatomitega samuti kuus σ-sidet ja nurk nende vahel on



Joonis 40. σ-sidemete ruumiline paiknemine benseeni molekulis.

Joonis 41. Hübriidsete orbitaalide kattumine benseeni molekulis.



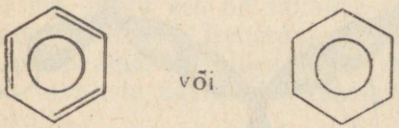


Joonis 42. *p*-orbitaalide laengupilvedest moodustunud ühise elektronipilve paiknemine σ-sidemete tasapinna suhtes.

120° (joonis 40). Kõik σ-sidemed benseeni molekulis paiknevad ühel tasapinnal (joonis 41). See võimaldab moodustada püsiva tsükli.

Süsiniku aatomite hübridiseerumata *p*-orbitaalide tasapind asub σ-sidemete paiknemise tasapinnaga risti. Seepärast toimub *p*-orbitaalide kattumine kahel pool σ-sidemete tasapinda. *p*-orbitaalid ei moodusta kattumisel paariviisi π-sidemeid, vaid tekitavad ühe ühise orbitaali, mis sirutub nii üles- kui allapoole σ-sidemete tasapinda (joonis 42). Elektronide laengupilved jaotuvad ühisel orbitaalil ühtlaselt ning nad on ühesuguse tihedusega. Nõnda moodustub täiesti omapärane, benseenituumale iseloomulik keemiline side. Ühise laengupilve toimel vähenevadki benseeni molekulis süsiniku aatomite vahelised kaugused ning see on põhjuseks, mis tingib benseeni eriomadused.

Benseenituuma sümmeetrilist ehitust väljendatakse järgmiste valemite abil:



Kuni viimase ajani kasutatakse ka A. Kekulé valemit, mõistes seda kui sümbolit aromaatse struktuuri tähistamiseks.

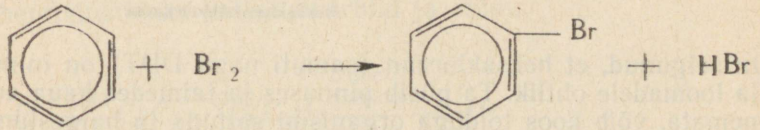
- *Põlemine*
- *Vastupidavus oksüdeerijate toimele*
- *Tähtsamad asendusreaktsioonid*
- *Tähtsamad liitumisreaktsioonid*

Süsiniku protsentuaalne sisaldus benseenis on sama mis etüünis. Sellest tingitult põleb benseen sarnaselt etüüniga, andes tahmava leegi.

Kui valada benseenile kaaliumpermanganaadi lahust, ei muutu tema lilla värvus. See näitab, et benseen on püsiv ja oksüdeerumisele vastupidav ühend.

Benseeni molekulile iseloomulik keemiline side mõjutab tema keemilisi omadusi. Seetõttu võib benseen astuda reaktsioonidesse, mis tavaliselt on iseloomulikud alkaanidele, ja ka reaktsioonidesse, mis on iseloomulikud alkeenidele.

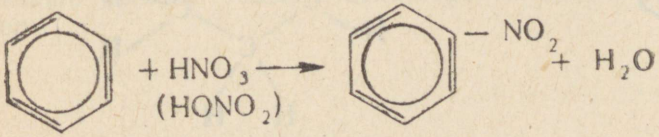
Kui kasutada katalüsaatorit ning reageerivaid aineid soojendada või valgustada, võib benseen reageerida broomiga. Reaktsiooni tulemusena moodustub raske vedelik — bromobenseen (C_6H_5Br) ning eraldub vesinikbromiid:



benseen — bromobenseen

Sellel reaktsioonil broomi aatom ei liitu benseenile, vaid asendab vesiniku aatomi benseenituumas. Asendusreaktsioonist benseeniga võib samal viisil osa võtta ka kloor.

Asendusreaktsioonina võib vaadelda ka benseenile iseloomulikku nitreerumisreaktsiooni. N i t r e e r i m i s e l reageerib benseen lämmastikhappega kontsentreeritud väävelhappe juuresolekul. Reaktsiooni tulemusena moodustub raske, meeldiva mõrumandli lõhnaga vedelik — n i t r o b e n s e e n — ning eraldub vesi:

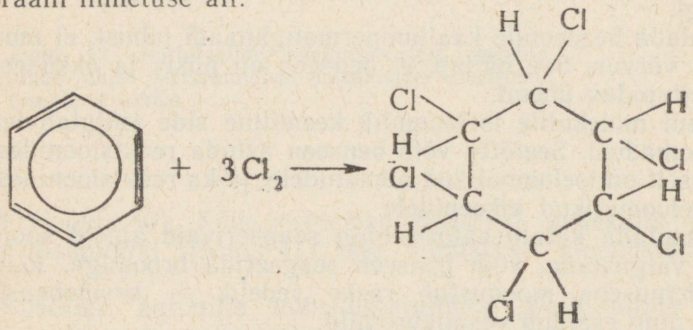


nitrobenseen

Benseeni vesiniku aatom (või mitu vesiniku aatomit) asendub nitrorühmaga — NO_2, mille tõttu seda asendusreaktsiooni nimetatakse nitreerimiseks.

Omaduse tõttu võtta osa asendusreaktsioonidest sarnaneb benseen küllastunud süsivesinikega.

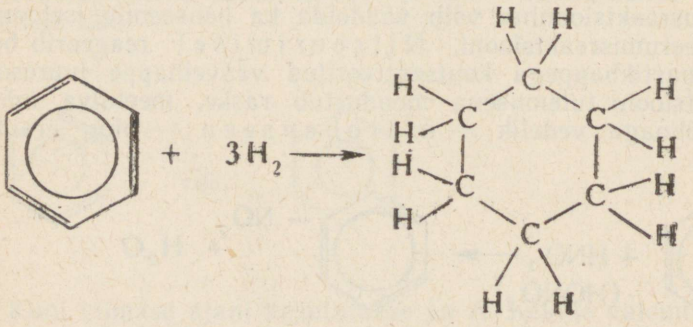
Eri tingimustel astub benseen ka liitumisreaktsiooni halogeenide ja vesinikuga. Kloori liitumisel benseenile tekib heksaklorotsükloheksaan ($C_6H_6Cl_6$), mida kasutati mürkkemikaalina heksakloraani nimetuse all:



heksaklorotsükloheksaan

On selgunud, et heksakloraan (samuti nagu DDT) on inimestele ja loomadele ohtlik. Ta püsib pinnases ja taimedes kaua aega lagunemata, võib koos toiduga organismi sattuda ja haigestumisi põhjustada. Heksakloraani (ka DDT, anabasiinsulfaadi, tiofossi jt.) tarvitamist on seepärast piiratud ning neid elanikkonnale ei kaubastata.

Vesiniku liitumisel benseenile moodustub tsükloalkaan tsükloheksaan:



tsükloheksaan

Liitumisreaktsioonid benseeniga ei kulge nii energiliselt nagu alkeenidel. (Tehes normaaltingimustes katse broomiveega, ei tähelda me reaktsiooni toimumist.)

Asendusreaktsioonid benseeniga kulgevad aga kergemini kui alkaanide puhul. Nõnda väljendubki benseeni struktuuri mõju tema omadustele.

4. BENSEENI SAAMINE.

- *Kivisüsi — benseeni tootmise lähteaine*
- *Nafta kasutamine benseeni saamiseks*

Benseeni ja teiste aromaatsete süsivesinike tootmise tähtsamad toorained on kivisüsi ja nafta.

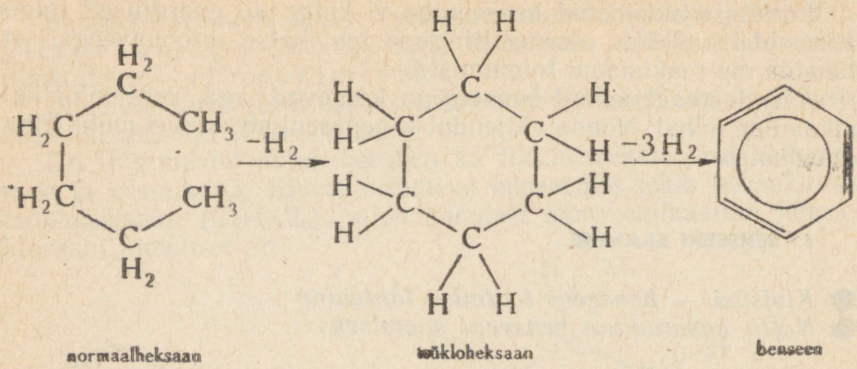
Kivisöe koksistamise saadustest kasutatakse benseeni tootmiseks tavaliselt koksigaasi ja kivisöetõrva. Koksigaasist eraldatakse benseeniaurud gaasi pesemisel ainetega, milles benseen lahustub. Kivisöetõrvast, mis sisaldab benseeni umbes 1%, saadakse teda destillatsiooni abil.

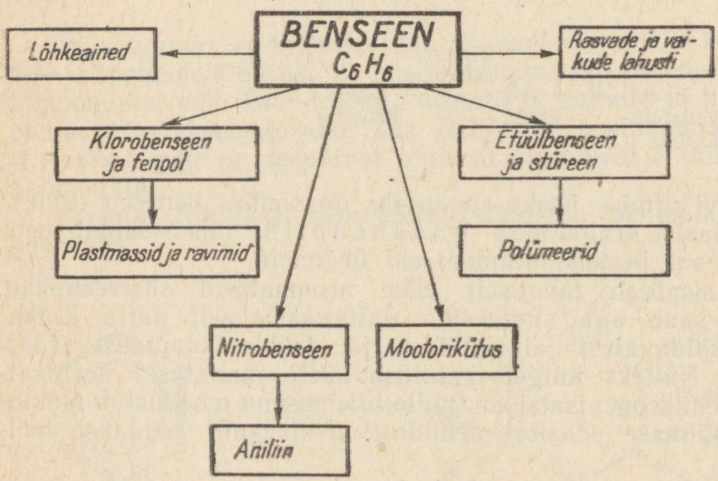
Ka koks võib olla lähteaineks benseeni saamisel. Seejuures on vaheproduktideks kaltsiumkarbiid ja etüün:

$$\underset{\text{koks}}{C} \xrightarrow{+CaO} \underset{\substack{\text{kaltsium-}\\\text{karbiid}}}{CaC_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{etüün}}{C_2H_2} \xrightarrow[\text{satsioon}]{\text{trimeri-}} \underset{\text{benseen}}{C_6H_6}$$

Põlevkivi utmise üheks saaduseks on samuti benseen. Põlevkivi uttegaasist eraldatakse g a a s b e n s i i n, mis sisaldab benseeni, tolueeni ja teisi aromaatseid ühendeid.

Nafta sisaldab tavaliselt vähe aromaatseid süsivesinikke. Viimaseid saab aga sünteesida naftagaasis või nafta krakkgaasis sisalduvatest alkaanidest ja tsükloalkaanidest (nafteenidest). Näiteks kulgeb katalüsaatorite manulusel normaalheksaani dehüdrogenisatsioon, mille tulemusena moodustub tsükloheksaan. Viimase edasisel dehüdrogenisatsioonil saadakse benseen:





Joonis 43. Benseeni kasutusalasid.

Benseen on üks tähtsamaid lähteaineid orgaanilises sünteesis. Temast valmistatakse nitrobenseeni, millel omakorda baseerub aniliini ja aniliinvärvide tootmine. Benseenist saadakse mitmeid mürkaineid, ravimeid, monomeere kõrgmolekulaarsete ühendite tootmiseks jne. Benseen on heaks lahustiks mitmesugustele vaikudele. Sellel põhineb tema kasutamine lakkide tootmisel.

Toorbenseeni lisamine benseenile tõstab mootorikütuse kvaliteeti.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletage benseenituuma ja aromaatsete süsivesinike mõisteid.
2. Miks benseeni leeki ei tohi kustutada veega?
3. Missugused eksperimentaalsed andmed tõendavad, et benseeni molekulis ei esine tavalisi kaksiksidemeid?
4. Millega seletada A. Kekulé poolt antud benseeni valemi kasutamist ka tänapäeval?
5. Kuidas on võimalik keemiliste omaduste põhjal eristada heksaani, hekseeni ja benseeni?
6. Millistesse erinevatesse reaktsioonidesse võivad astuda benseen ja kloor? Millised on nende reaktsioonide saadused?
7. Kuidas on võimalik broomiveest lähtudes valmistada broomi lahust benseenis?
8. Miks benseeni liitumisreaktsioonid ei kulge nii energiliselt nagu alkeenide liitumisreaktsioonid? Tooge näiteid nende reaktsioonide kohta.
9. Millega seletada, et halogeenide asendusreaktsioonid alkaanidega toimuvad energilisemalt kui benseeniga?

. . .

10. Mitu kilogrammi kivisöetõrva kulub 10 kg benseeni tootmiseks, kui kivisöetõrv sisaldab 1,6% benseeni?
11. Mitu liitrit hapnikku kulub a) 5 mooli, b) 15,6 g benseeni täielikuks põlemiseks?
12. Arvutage, kui palju benseeni ja kloori kulub 10 kg heksakloraani valmistamiseks.
13. 24 kg broomist ja 11,7 kg benseenist saadi 20,01 kg bromobenseeni. Leidke saagise protsent.
14. Arvutage, kui palju benseeni kulub 1 tonni nitrobenseeni saamiseks, kui benseen sisaldab 8% lisandeid.

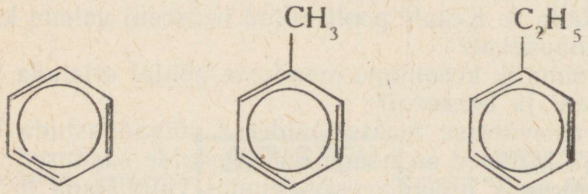
§ 2. BENSEENI ALKÜÜLHOMOLOOGID.

- *Molekuli ehitus ja nimetused*
- *Keemilised omadused*
- *Aatomite vastastikune toime molekulis*
- *Saamine ja kasutamine*

Keemilistes reaktsioonides võivad benseenituuma vesiniku aatomid asenduda teiste aatomite või radikaalidega. Sellisel viisil tekivad benseeni derivaadid.

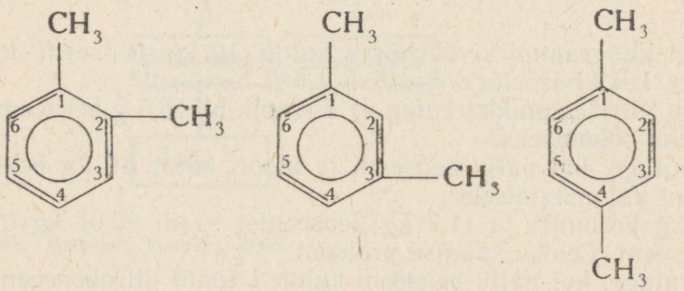
Benseeni derivaate, mille benseenituuma üht või mitut vesiniku aatomit asendavad alküülradikaalid, nimetatakse benseeni alküülhomoloogideks.

Benseeni alküülhomoloogide igale järgnevale liikmele lisandub homoloogiline vahe $-CH_2$:



benseen metüülbenseen tolueen etüülbenseen

Juhul kui alküülradikaal asendab benseenituumas enam kui ühe vesiniku aatomi, on võimalikud isomeerid. Nende tähistamiseks nummerdatakse süsiniku aatomid:



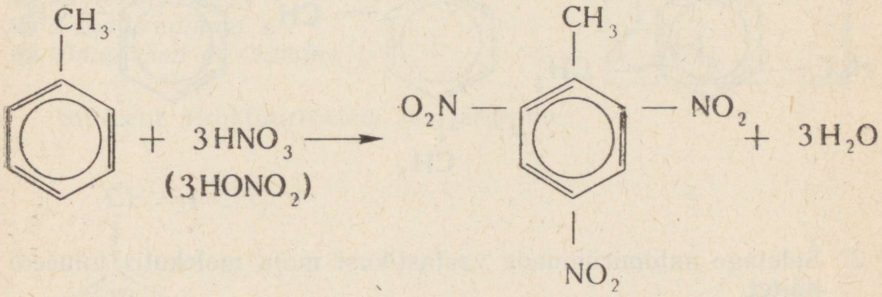
1,2-dimetüülbenseen 1,3-dimetüülbenseen 1,4-dimetüülbenseen

Benseeni alküülhomoloogid sarnanevad keemilistelt omadustelt benseeniga. Nad reageerivad halogeenidega, nitreeruvad, astuvad liitumisreaktsioonidesse vesinikuga jne. Nimetatud reaktsioonid kulgevad aga benseeni alküülhomoloogide puhul märksa intensiivsemalt kui benseeniga.

Benseen ei reageeri kaaliumpermanganaadi lahusega (värvus ei muutu), metüülbenseen aga reageerib. Nimelt oksüdeerub kaaliumpermanganaadi toimel tolueeni metüülradikaal ($-CH_3$). Asjaolu, et metüülradikaal tolueeni koostises oksüdeerub, osutab benseenituuma suurele mõjule. (Metaan teatavasti kaaliumpermanganaadi toimel ei oksüdeeru.) Metüülradikaal tolueeni molekulis mõjustab omakorda aga benseenituuma reaktsioonivõimet. Tolueeni molekulis on vesiniku aatomid hõlpsamini asendatavad kui benseeni puhul. Metüülbenseeni keemiliste omaduste erinevus võrreldes benseeniga näitab aatomite ja aatomirühmade vastastikust toimet molekulides.

Benseeni alküülhomoloogidest on tähtsamad metüülbenseen, dimetüülbenseen ja etüülbenseen.

Metüülbenseen ehk tolueen on benseeniga sarnanev värvuseta vedelik. Tema nitreerimisel saadakse tugevajõuline lõhkeaine trinitrotolueen (ka trotüül ehk tol):



trinitrotolueen

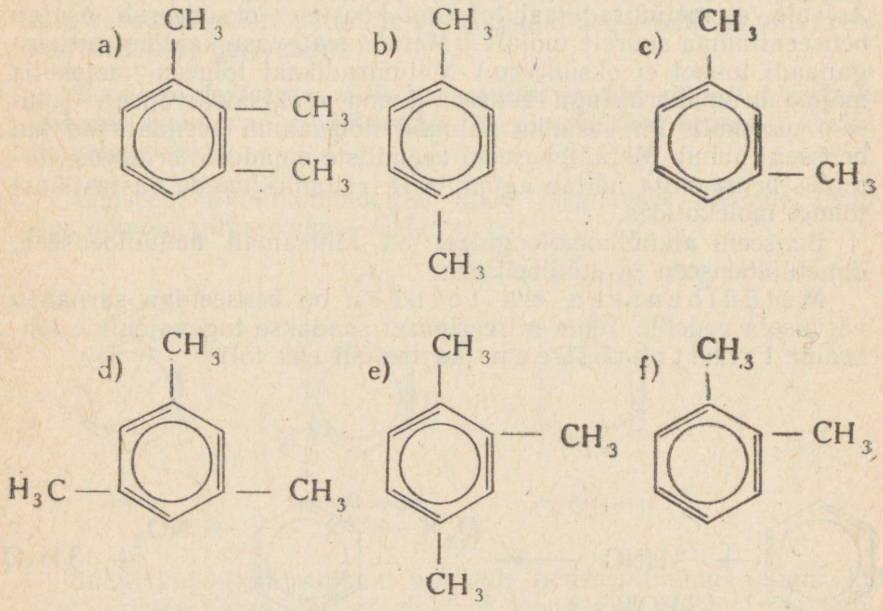
Tolueeni kasutatakse ka ravimite ja värvainete valmistamisel, lahustina, sünteetilise magusaine sahhariini tootmiseks jne.

Tolueeni, nagu benseenigi, toodetakse kivisöetõrvast ja nafta töötlemise saadustest.

Dimetüülbenseeni ehk ksüleeni kasutatakse lähteainena lavsaani tootmisel. Etüülbenseen on aga fenüületeeni ehk stüreeni tootmise lähteaine.

Küsimusi ja ülesandeid.

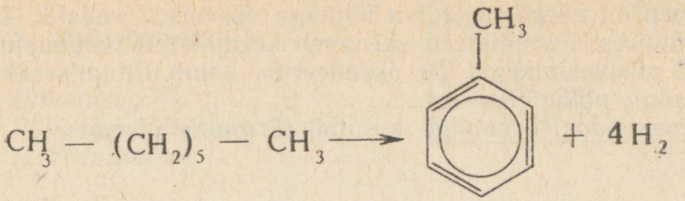
1. Tuletage benseeni alküülhomoloogide üldvalem. $C_{6+n}H_{6+(2n+1)}$
2. Millised esitatud valemid tähistavad isomeere? Kuidas vastavaid aineid nimetatakse?



3. Seletage aatomirühmade vastastikust mõju molekulis tolueeni näitel.
4. Benseeni alküülhomoloog, mille molekul sisaldab seitse süsiniku aatomit, reageerib kaaliumpermanganaadiga ja annab liitumisreaktsioonil klooriga heksaklorometüültsükloheksaani. Millise benseeni alküülhomoloogiga on tegemist?

. . .

5. Tolueeni saadakse normaalheptaani dehüdrogenisatsioonil järgmise skeemi kohaselt:

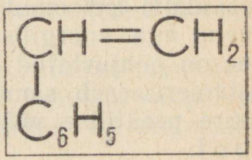


Mitu liitrit vesinikku eraldub 400 g normaalheptaani muutmisel tolueeniks?

6. Mitu liitrit süsinikdioksiidi (normaaltingimustel) tekib 46 g tolueeni täielikul põlemisel?
7. Mitu grammi nitrobenseeni tekib 15,6 g benseeni nitreerimisel, kui saagise protsent on 86?
8. Mitu kilogrammi 65%-list lämmastikhapet kulub 312 kg benseeni nitreerimisel, kui happest kasutatakse ära vaid 50%?

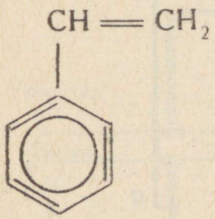
§ 3. FENÜÜLETEEN JA TEMAST TOODETAVAD POLÜMEERID.

1. FENÜÜLETEEN EHK STÜREEN (STÜROOL).



- *Molekuli ehitus*
- *Fenüülradikaal*
- *Omadused ja saamine*

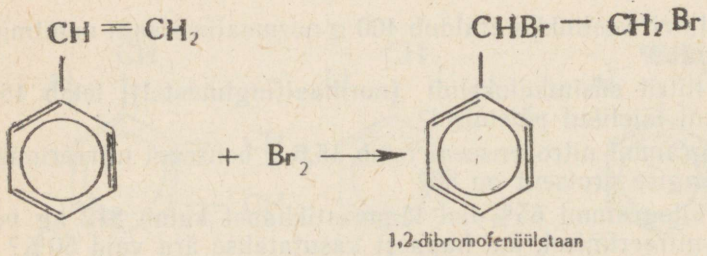
Stüreeni struktuurivalem on järgmine:



Stüreeni võib vaadelda eteeni ($CH_2=CH_2$) derivaadina, mille üks vesiniku aatom on asendunud aromaatse süsivesiniku radikaaliga — fenüülradikaaliga (C_6H_5-). Sellest tuleneb ka stüreeni nimetus rahvusvahelise nomenklatuuri alusel — fenüületeen.

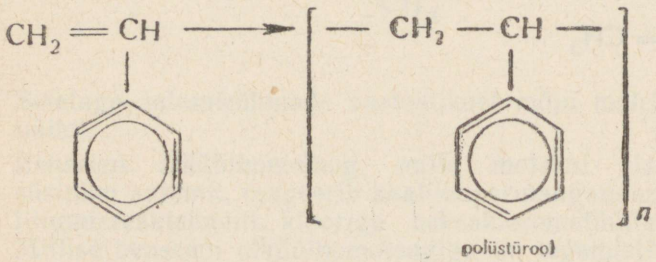
Fenüületeen on nõrga meeldiva lõhnaga värvuseta vedelik. Ta keeb 143° C juures. Fenüületeen sarnaneb keemilistelt omadustelt küllastumata süsivesinikega. Ta oksüdeerub, astub liitumisreaktsioonidesse ning polümeriseerub.

Liitumisreaktsiooni broomiga kujutab järgmine võrrand:



1,2-dibromofenüületaan

Nagu võrrandist nähtub, toimub broomi liitumine küliastumata külgahelale. Viimane annabki stüreenile küllastumata süsivesinikule iseloomulikud omadused. Reaktsioonid stüreeniga kulgevad aga energilisemalt kui küllastumata süsivesinike puhul. See on põhjustatud benseenituuma mõjust külgahelale. Stüreen polümeriseerub samuti palju kiiremini kui eteen. Saaduseks on suure praktilise väärtusega kõrgmolekulaarne aine polüstürool:

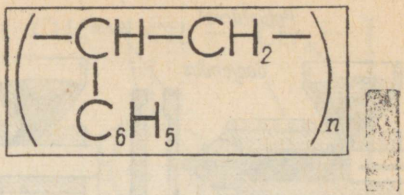


polüstürool

Fenüületeeni tootmise lähteaineks on benseen ja eteen.

Stüreeni kasutatakse peamiselt polüstürooli ja kopolümeeri — butadieenstüroolkautšuki tootmiseks.

2. POLÜSTÜROOL.



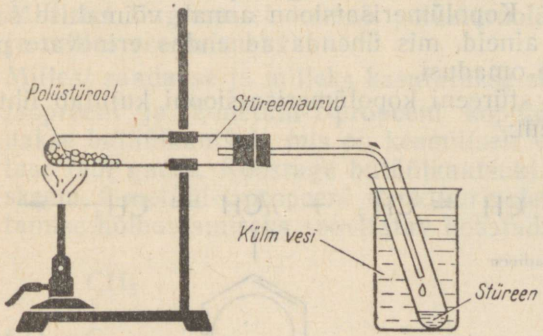
- *Omadused*
- *Polüstüroolesemete tootmine ja kasutamine*

Polüstürool on värvuseta klaasitaoline materjal. Klaasiga sarnaneb ta mitte üksnes läbipaistvuselt, vaid tal on ka klaasile iseloomulik kõla. Seetõttu on polüstüroolesemeid kerge eristada teistest plastmasstoodetest, näiteks orgaanilisest klaasist esemetest, millel see kõla puudub.

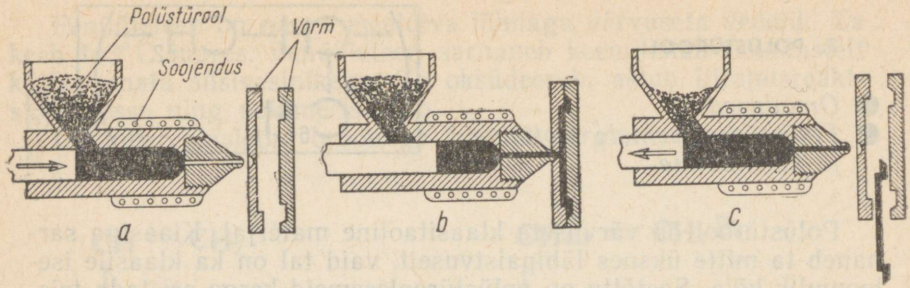
Polüstürool lahustub benseenis, tolueenis, dikloroetaanis ja teistes orgaanilistes lahustites. See omadus võimaldab polüstürooli lahust kasutada liimina. Soojendamisel (300° C juures) polüstürool depolümeriseerub, mille tulemusena tekib uuesti monomeer — stüreen (joonis 44).

Polüstürool on hea elektriisolaator. Temast valmistatakse aparaatide nuppe ja teisi osi, samuti kelmeid kaablite isoleerimiseks. Peale selle valmistatakse polüstüroolist prilliraame, arstiriistu, nööpe, majapidamistarbeid, mänguasju, akumulaatorite karpe, torusid jm.

Polüstüroolesemete kindlaksmääramiseks proovitakse tavaliselt materjali lahustuvust, sulamist ning põlemist. Polüstürool põleb tahmava leegiga. Määramisel arvestatakse muidugi ka materjali väliseid tunnuseid.



Joonis 44. Polüstürooli depolümeriseerimine.



Joonis 45. Press rõhu all valamiseks.

Polüstüroolesemete tootmiseks vajalik polüstürool väljastatakse tehastest graanulitena. Värvilise polüstürooli saamiseks lisatakse vastavat värvainet. Kuna polüstürool on termoplastiline plastmass, toodetakse temast esemeid rõhu all valamisega (joonis 45). Hea vormitavuse tõttu pole talle vaja plastifikaatoreid lisada.

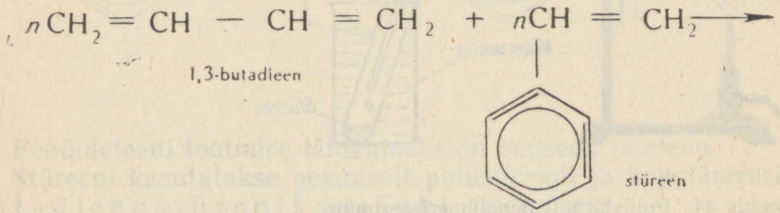
Polüstürooli puudusena tuleb nimetada haprust. Eriotstarbeks toodetakse aga ka löögikindlat polüstürooli.

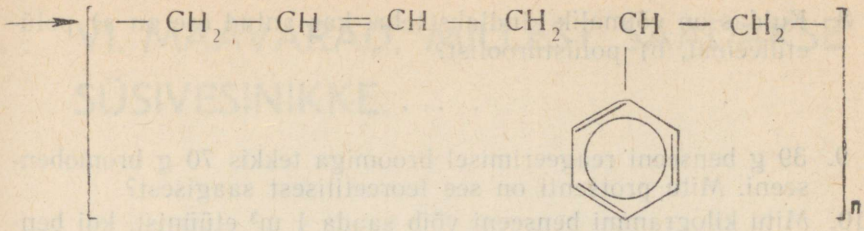
3. BUTADIEENSTÜROOLKAUTŠUK.

- *Kopolümerisatsioonireaktsiooni tähtsus*
- *Kopolümerisatsioonireaktsiooni skeem*

Butadieenstüroolkautšukit saadakse 1,3-butadieeni ($CH_2=CH-CH=CH_2$) ja stüreeni samaaegsel polümerisatsioonil ehk kopolümerisatsioonil. Kopolümerisatsioon annab võimaluse saada kõrgmolekulaarseid aineid, mis ühendavad endas erinevate polümeeride väärtuslikke omadusi.

1,3-butadieeni ja stüreeni kopolümerisatsiooni kujutab lihtsustatult järgmine skeem:



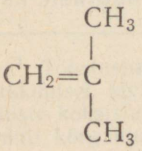


butadieenstüroolkautšuk (buuna-S)

Võrreldes butadieenkautšukiga (buuna) on butadieenstüroolkautšuk (buuna-S) mehhaaniliselt tugevam ning suurema kulumiskindlusega. Viimases ületab ta isegi naturaalkautšuki. Butadieenstüroolkautšuk on väärtuslik tooraine autokummide, transportöörilintide ja teiste tehniliste toodete valmistamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustage stüreeni kui küllastumata süsivesinikku.
2. Stüreeni võib vaadelda ka benseeni derivaadina, milles üks vesiniku aatom on asendunud vinüülradikaaliga ($-CH=CH_2$). Millise nimetuse võiks sellest lähtudes anda stüreenile?
3. Millega seletada, et liitumine stüreeni kaksiksidemele kulgeb intensiivsemalt kui eteeni kaksiksidemele?
4. Väljendage stüreeni polümerisatsiooni ahelpolümerisatsiooni skeemi abil.
5. Millistel tingimustel toimub polüstürooli depolümerisatsioon ja milles see seisneb?
6. Millest saadakse ja milleks kasutatakse stüreeni?
7. Isopreeni ja 2-metüül-1-propeeni kopolümerisatsioonil saadakse butüülkautšuk, mis on keemiliselt väga vastupidav ega lase läbi gaase. Koostage butüülkautšuki saamise reaktsiooni skeem. 2-metüül-1-propeeni struktuurivalemit on skeemi koostamise hõlbustamiseks soovitatav koostada järgmiselt:



8. Kuidas on võimalik kindlaks teha, kas antud ese on a) polüetüleenist, b) polüstüroolist?

. . .

9. 39 g benseeni reageerimisel broomiga tekkis 70 g bromobenseeni. Mitu protsenti on see teoreetilisest saagisest?
10. Mitu kilogrammi benseeni võib saada 1 m^3 etüünist, kui benseeni saagis on 28%?

VI. MAAVARAD, MILLEST SAADAKSE SÜSIVESINIKKE.

§ 1. MAAGAAS.

- *Maagaas ja tööstuslik gaas*
- *Maagaasi koostis*
- *Maagaasi kasutamine*

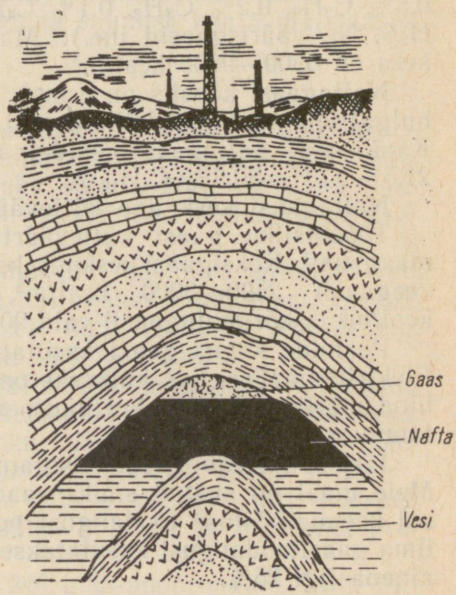
Kütteks ja keemiatööstuse tooraineks kasutatavaid gaase liigitatakse: a) maagaasiks (ka looduslikuks gaasiks) ja b) tööstuslikuks gaasiks[1] (kunstlikult valmistatud).

Maagaas on tekkinud maapõues asuvate orgaaniliste ainete lagunemisel. Gaas on maakoore lõhedes tavaliselt suure surve all.

Maagaasiks tuleb pidada ka naftagaasi. Viimane on naftas lahustunult või gaasina naftakihtide kohal (joonis 46). Naftagaasi survel paiskub nafta puuraugust maapinnale.

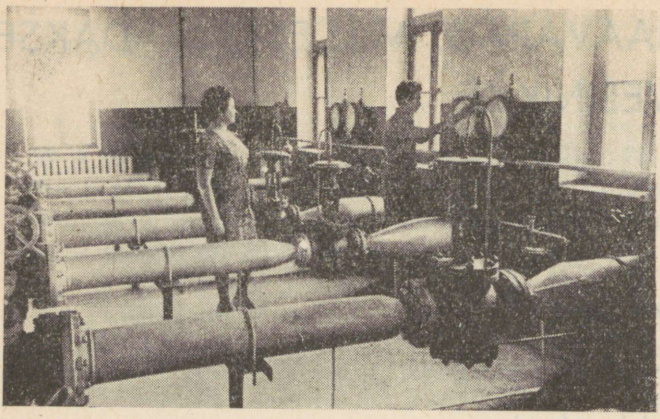
Maagaas sisaldab keskmiselt 94—95% metaani ja 5—6% metaani homolooge (etaani, propaani, butaani) ja teisi gaase.

Erinevate komponentide sisaldus maagaasis sõltub leiukohast. Dašava (Lääne-Ukraina) gaas sisaldab näiteks 97,8% CH_4,



Joonis 46. Naftagaasi esinemine looduses.

[1] Tööstuslikuks gaasiks on nafta krakkimisel, kivisõe, põlevkivi ja teiste kütuste koksistamisel tekkiv gaas ning samuti kõrgahjugaas.



Joonis 47. Tallinna gaasijaotusjaamas.

0,5% C_2H_6, 0,2% C_3H_8, 0,1% C_4H_{10} ja 1,4% teisi gaase (CO_2, H_2S, N_2, väärisgaasid jne.). Maagaasi keskmiseks kütteväärtuseks on 6500—9000 kcal/m³.

Naftagaasi koostis on erinev. Selles on suheliselt vähe metaani, hulgaliselt aga teisi küllastunud süsivesinikke. Groznõi (Põhja-Kaukaasia) naftagaas sisaldab näiteks 30,8% CH_4, 7,5% C_2H_6, 21,5% C_3H_8, 30,3% C_4H_{10} jt.

Naftagaasi keskmine kütteväärtus on 9000—14 000 kcal/m³.

Tööstusliku gaasi kütteväärtus on tunduvalt madalam kui maagaasil. Koksigaasi keskmiseks kütteväärtuseks on 4300 kcal/m³, veegaasil 2400—3000 kcal/m³, generaatorigaasil 1000—1200 kcal/m³ ja kõrgahjugaasil vaid 900 kcal/m³.

Peamine kogus gaasi kasutatakse energeetiliseks otstarbeks. Elektrijaamades, kus kütuseks on gaas, tuleb elektrienergia omahind märksa odavam kui hüdroelektrijaamades, sest viimase ehitamine on kulukam.

Järjest kasvab gaasi kasutamine keemiatööstuse toorainena. Meie maal on seatud sihiks saada lähemate aastakümnete jooksul keemiatööstuse toodangust pool maagaasi baasil. Kogu maailma gaasitoodangust kasutatakse tänapäeval keemiatööstuse toorainena ligi 25%.

Gaasijuhtmed on rajatud ka Eesti NSV-sse — Kohtla-Järve—Leningrad (1948. a.) ja Kohtla-Järve—Tallinn (1953. a.). Kohtla-

Järve—Tallinn gaasijuhtmele on nüüd ehitatud lisaks veel teine, paralleelne gaasijuhe.

Nimetatud juhtmeid kasutatakse nüüd Tallinna varustamiseks odava maagaasiga. Kohtla-Järvel töötab maagaasi baasil (tuleb läbi Leningradi) lämmastikväetiste tehas.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millised eelised on maagaasil keemiatööstuse selliste toorainete ees, nagu kivisüsi, nafta ja põlevkivi?
2. Kirjutage võrrandid järgmiste muundumiste kohta:

   a) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl$
   b) $C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 \rightarrow C_3H_7Br$
   c) $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl$

3. Koostage jodometaani, kloroetaani, 1,2-dibromoetaani, 1,1,2,2-tetrabromobutaani, normaalheksaani, tsükloheksaani ning jodopentaani molekuli- ja struktuurivalemid.
4. Koostage reaktsiooni võrrandid a) vesiniku, b) etüüni, c) metaani kloorderivaatide ja d) tahma saamise kohta maagaasist (metaanist).

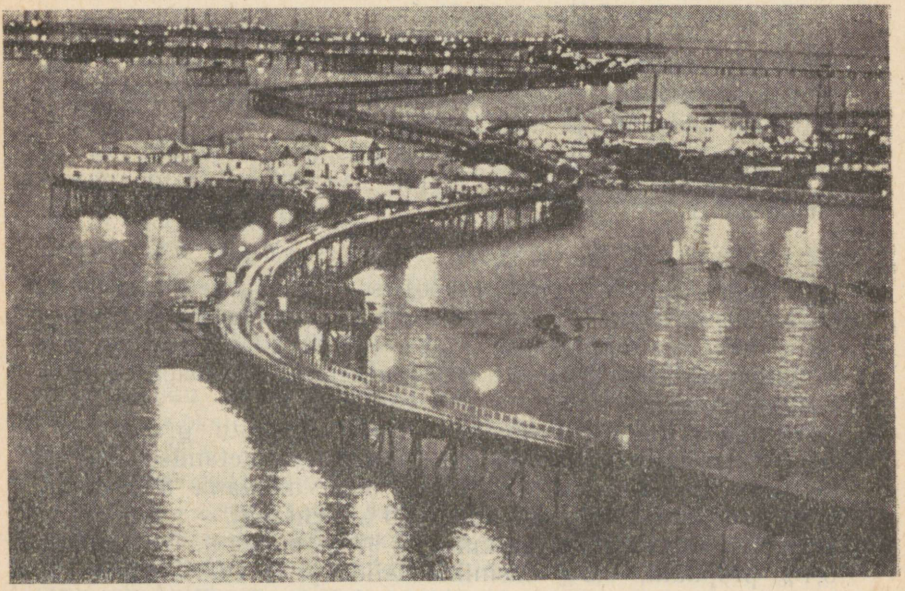
. . .

5. Gaasiliste kütuste keemilise koostise määramisel absorbeeritakse süsinikdioksiid kaaliumhüdroksiidi lahusega. Arvutage, mitu liitrit süsinikdioksiidi saaks siduda 20 g 30%-lise kaaliumhüdroksiidi lahuse abil, kui reaktsiooni saaduseks on kaaliumkarbonaat.
6. Arvutage, mitu liitrit süsinikdioksiidi ja mitu grammi vett tekib 10 m^3 Groznõis toodetud naftagaasi põletamisel, kui see sisaldab ruumalaliselt keskmiselt 30% metaani, 8% etaani, 20% propaani, 26% butaani ja 16% pentaani.
7. Dašava gaas sisaldab keskmiselt 97% metaani, 1% etaani, 0,4% propaani, 0,2% süsinikdioksiidi ja 1,4% lämmastikku. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 1 m^3 selle gaasi põletamiseks (kui hapnikku on õhus ruumalaliselt 20%)?
8. Kui suure ruumala võtab enda alla gaasisegu, mis koosneb 0,25 moolist metaanist, 1,2 moolist etaanist ja 3 moolist propaanist (normaaltingimustel)?
9. Propaani bromeerimisel saadi 246 g bromopropaani. Mitu liitrit propaani kulus reaktsioonil, kui reaktsiooni saagiseks võtta 100%?

§ 2. NAFTA JA NAFTASAADUSED.

Nafta on üks tähtsamaid maavarasid, mis rahuldab nii transpordi kui ka keemiatööstuse vajadusi. Naftat esineb maakoores enamasti 200—5000 m sügavusel, kus temaga on läbi imbunud urbsed kivimid (liivakivi, lubjakivi jm.). Nafta alla koguneb vesi, nafta kohale aga gaas.

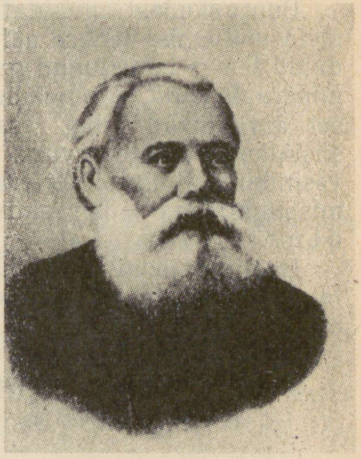
Naftat kasutati juba kauges minevikus. Esialgu toodeti teda nafta väljumise kohtadesse kaevatud kaevudest. XIX sajandi keskpaiku hakati nafta tootmiseks puurauke rajama. Tänapäeval rajatakse puurauke ka rannikuäärsesse merre, et ammutada naftat merepõhja all paiknevatest maardlatest (joonis 48).



Joonis 48. Üks naftatootmise rajoone Kaspia merel.

- *Alkaanid, tsükloalkaanid ja aromaatsed süsivesinikud nafta koostises*
- *Nafta füüsikalised omadused*
- *Nafta kütteväärtus*

Nafta on mitmesuguste vedelate süsivesinike segu, milles on lahustunult veel gaasilisi ja tahkeid süsivesinikke. Erinevate leiukohtade naftal on erinev koostis. Sageli on koostiselt erinev isegi sama leiukoha erinevates kihtides esinev nafta. Grožnõi ja Lääne-Ukraina nafta sisaldab näiteks rohkesti alkaane, Bakuu nafta koosneb aga peamiselt tsükloalkaanidest. Viimaste olemasolu nafta koostises avastas vene keemik *V. Markovnikov*, kes nimetas neid nafteenideks. Nõukogude Liidu leiukohtade nafta sisaldab peamiselt tsükloalkaane (üle 70%). Mitmete leiukohtade naftas esineb ka aromaatseid süsivesinikke.



V. Markovnikov (1839—1904).

Nafta on iseloomuliku lõhnaga viskoosne vedelik. Nafta värvus on erinevates leiukohtades erinev. Tavaliselt on nafta pruuni, tumepruuni või musta värvusega. Esineb aga ka punakat ja kollast naftat ning isegi läbipaistvat värvuseta naftat. Nafta värvus ja tihedus sõltuvad koostisest. Tumeda värvusega nafta sisaldab enam suure molekulmassiga, heledama värvusega nafta aga väiksema molekulmassiga süsivesinikke. Nafta keskmine tihedus on 0,7—0,95. Vees nafta praktiliselt ei lahustu. Naftal puudub kindel keemispunkt.

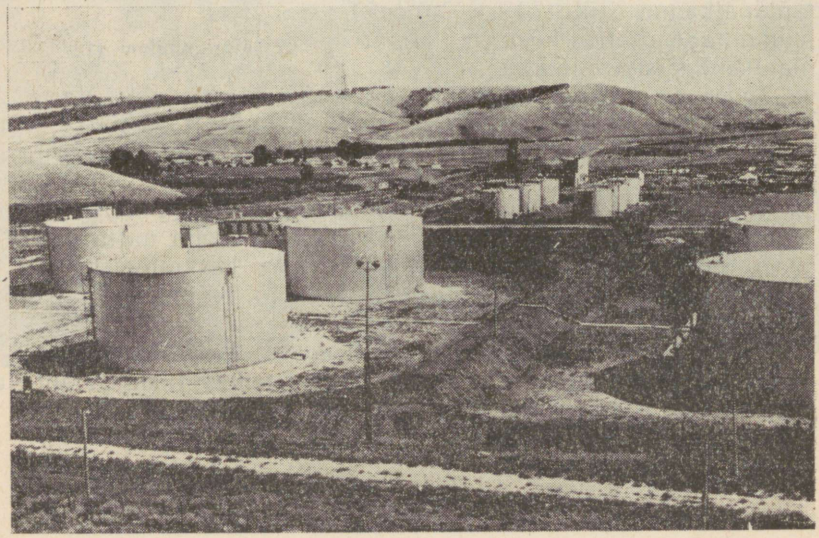
Nafta põleb tugevasti tahmava leegiga. Tema kütteväärtus on 10 500—11 000 kcal/kg. On teada, et muiste kasutasid Bakuu elanikud kütteks naftaga immutatud mulda.

- *Astmeline destillatsioon ehk fraktsioneerimine*
- *Tööstuslik fraktsioneerimisseade*
- *Tähtsamad nafta fraktsioonid*
- *Nafta fraktsioneerimissaaduste kasutamine*

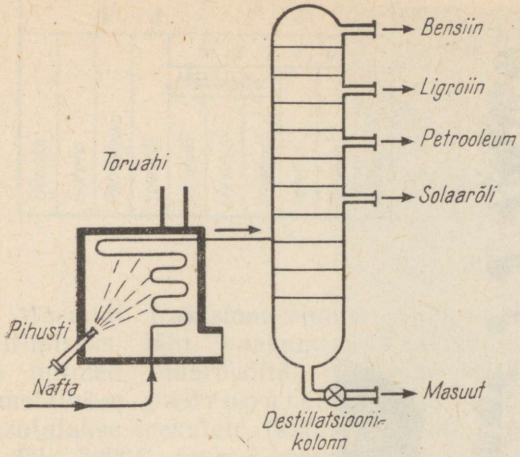
Puuraukudest ammutatav nafta pumbatakse mööda torujuhtmeid töötlemise tehase naftareservuaaridesse. Kui naftast on eraldatud temas lahustunud gaasid (metaan, etaan, propaan, butaan), mineraalsoolad, vesi ja muda, teda destilleeritakse. Destilleerimisel aurustuvad ning eralduvad naftast kõigepealt väiksema süsiniku aatomite arvuga ning madalama keemispunktiga süsivesinikud. Viimaseid ei eraldata aga üksikult, vaid lähedaste keemispunktidega süsivesinike rühmadena, nn. fraktsioonidena.

Destillatsiooni, mille puhul segust eraldatakse teatavates kindlates temperatuurivahemikes keevad fraktsioonid, nimetatakse astmeliseks destillatsiooniks ehk fraktsioneerimiseks.

Tööstuslik seade, milles toimub nafta fraktsioneerimine, koos-



Joonis 49. Naftareservuaarid Baškiiri ANSV-s.



Joonis 50. Nafta töötlemise seadme skeem.

neb toruahjust, milles naftat soojendatakse, ja destillatsioonikolonnist (joonis 50). Toruahjus tekkivad aurud suunatakse kuni 40 m kõrgusessse destillatsioonikolonni, kus nafta jaotatakse temas sisalduvate süsivesinike keemispiiri alusel erinevateks fraktsioonideks.

Tavaliselt kogutakse järgmisi fraktsioone:

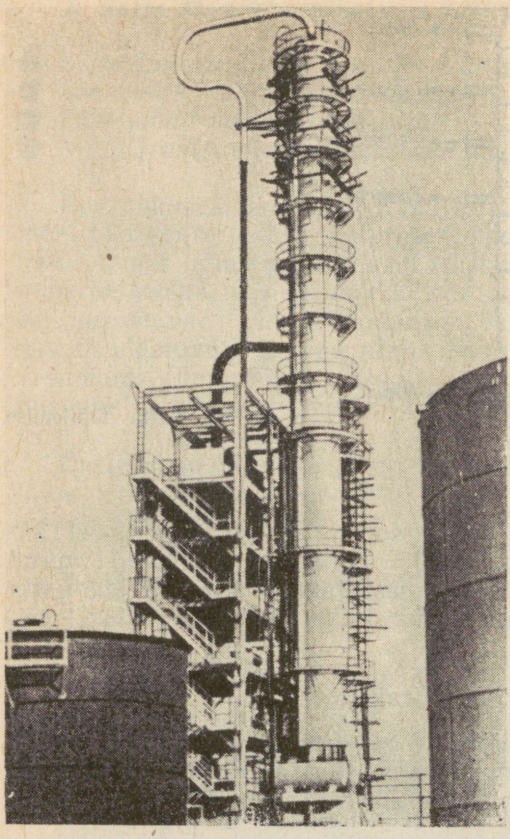
I fraktsioon ehk bensiini fraktsioon. See fraktsioon kogutakse temperatuurivahemikus 40—150° C ning ta koosneb süsivesinikest, mille molekulid sisaldavad 5—9 süsiniku aatomit. Bensiini fraktsiooni saadakse naftast 10—20%.

II fraktsioon ehk ligroiini fraktsioon on keemistemperatuuriga 150—200° C. Siia kuuluvad süsivesinikud 8—14 süsiniku aatomiga molekulis.

III fraktsioon ehk petrooleumi fraktsioon kogutakse temperatuurivahemikus 200—280° C. Siia kuuluvad süsivesinikud aatomite arvuga 12—18. See fraktsioon moodustab nafta massist 55—75%.

IV fraktsioonil saadakse solaarõli (280—350° C).

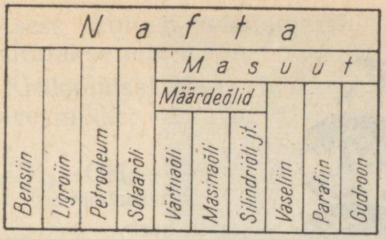
V fraktsioon kujutab endast nafta destillatsiooni jääki ja seda nimetatakse masuudiks. Masuut on must veniv vedelik, mis sisaldab suure süsiniku aatomite arvuga süsivesinikke (keevad temperatuuril üle 350° C). Need ei destilleeru normaalrõhul, vaid lagunevad.



Joonis 51. Vaade nafta destillatsioonikolonnile.

Iga fraktsiooni on võimalik veel omakorda fraktsioneerida. Sel teel saadakse esimesest fraktsioonist petrooleetrit (k. t. 40—70° C), mis on heaks lahustiks rasvadele ja vaikudele, ning mitmeid bensiinisorte, mida kasutatakse karburaatormootorite kütusena.

Ligroiini ja petrooleumi kasutatakse traktorimootorite, reaktiivlennukite ja raketikütusena. Petrooleumi kasutatakse mõningal määral veel põletusainena petrooleumilampides ja laternates. Sageli võetakse destillatsioonikolonnist ligroiini ja petrooleumi asemel üks ühine fraktsioon, mida kasutatakse reaktiivkütusena. Solaarõli on tuntud diiselmootorite kütusena, kütteõlina ja keemiatööstuses lahustina.



Joonis 52. Nafta tähtsamad fraktsioneerimissaadused.

Masuudi fraktsioneerimine viiakse süsivesinike lagunemise vältimiseks läbi vaakumis. Vaakumdestillatsiooni saadusteks on mitmed määrdeõlid. Masuudi vaakumdestillatsiooni jääki nimetatakse gudrooniks ehk naftabituumeniks ja teda kasutatakse teekatete (asfaldi) valmistamiseks.

Üle 300° C juures keevate fraktsioonide destilleerimisel veeauruga saadakse vaseliini, mis on vedelate ja tahkete süsivesinike segu. Mõnedest naftasortidest saadakse ka parafiini, mis on tahkete süsivesinike segu.

3. KRAKKIMINE.

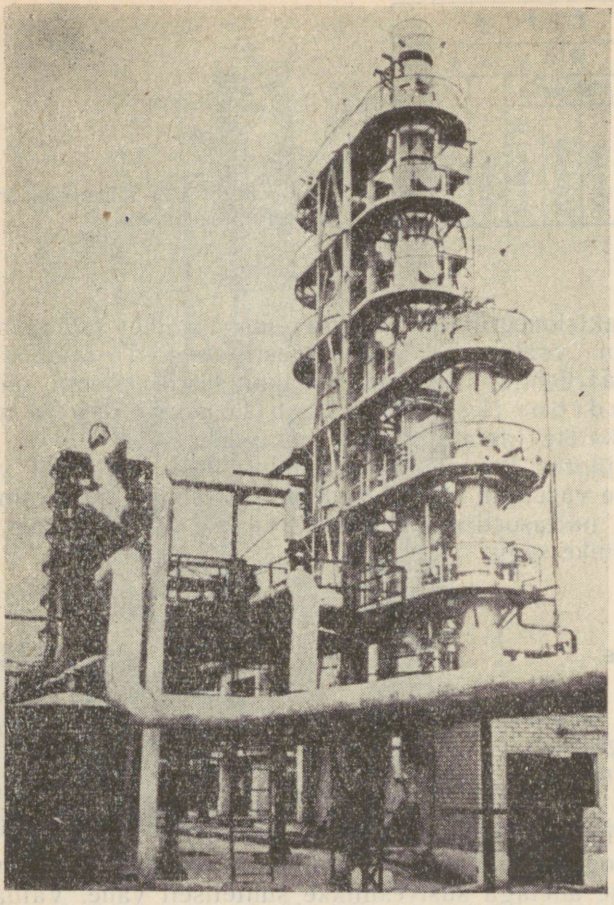
- *Termiline ja katalüütiline krakkimine*
- *Nafta krakkgaasid*
- *Aromatiseerimine*

Fraktsioneerimisel saadakse naftast kuni 20% bensiini. Suuremat bensiinikogust pole sel viisil võimalik saada, sest nafta sisaldab lühikese ahelaga süsivesinikke suhteliselt vähe. Valdava osa nafta koostises esinevatest ühenditest moodustavad pikkade ahelatega süsivesinikud.

Naftast toodetava bensiini hulka on võimalik suurendada krakkimisega. Krakkimisel lagunevad pikad süsiniku aatomite ahelad ning tekivad väiksema molekulmassiga küllastunud ja küllastumata süsivesinikud. Näiteks võib süsivesinik dodekaan ($C_{12}H_{26}$) laguneda heksaaniks (C_6H_{14}) ja hekseeniks (C_6H_{12}):

$$\underset{\text{dodekaan}}{C_{12}H_{26}} \longrightarrow \underset{\text{heksaan}}{C_6H_{14}} + \underset{\text{hekseen}}{C_6H_{12}}$$

dodekaan keemispunkt 216° — heksaan keemispunkt 69° — hekseen keemispunkt 63,5°



Joonis 53. Krakkimisseade nafta töötlemise tehases.

Tekkinud süsivesinike segu keemistemperatuur on tunduvalt madalam ja vastab bensiini keemistemperatuurile.

Krakkimiseks kasutatakse tavaliselt nafta fraktsioone, mis keevad temperatuuril 200—350° C.

Krakkimiseks kuumutatakse vastavaid nafta fraktsioone kõrgel temperatuuril ja rõhul. Bensiini saagis on kuni 60%. Katalüsaatorite kasutamisega võib aga saada kuni 80% bensiini, kusjuures

protsess kulgeb madalamal temperatuuril. Katalüsaatoritena kasutatakse mitmeid alumosilikaate.

Krakkimisel laguneb ka osa bensiini fraktsioonile vastavaid süsivesinikke:

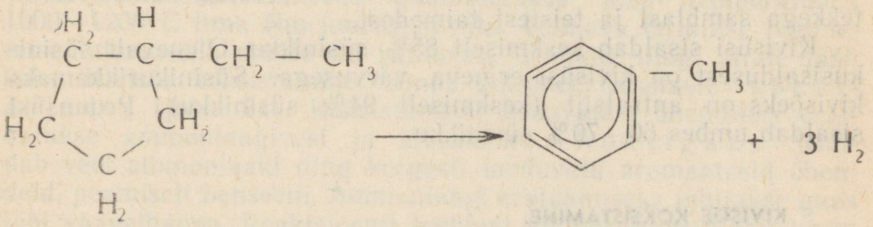
$$\underset{\text{normaalheksaan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{propaan}}{CH_3-CH_2-CH_3} + \underset{\text{propeen}}{CH_2=CH-CH_3}$$

Selle tulemusena tekib krakkimisel suurel hulgal gaasilisi küllastunud ja küllastumata süsivesinikke — nafta krakkgaase (vt. joonis 24). Tänapäeval ei ole viimastel väiksem tähtsus kui krakkimisel saadaval bensiinil.

Esimese patendi täiuslikule krakkimismenetlusele võttis vene insener *V. Šuhhov* 1891. aastal.

Nafta töötlemisel kasutatakse mitmeid katalüütilisi protsesse. Üheks viimasel ajal hoogsalt arenevaks protsessiks on aromatiseerimine. Aromatiseerimisel muudetakse nafta või tema fraktsioonide koostises sisalduvad alkaanid ja tsükloalkaanid aromaatseteks süsivesinikeks. Näiteks kulgeb katalüsaatorite toimel etüültsüklopentaani dehüdrogenisatsioon ning tekib aromaatne süsivesinik metüülbenseen ehk tolueen:



etüültsüklopentaan metüülbenseen

Aromatiseerimise eesmärgiks on aromaatsete ühendite tootmine keemiatööstuse vajadusteks või siis bensiini rikastamine aromaatsete ühenditega, mis tõstab bensiini kvaliteeti.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge koostiselt naftagaase ja teisi looduslikke gaase.
2. Miks naftal ei ole konstantset keemispunkti?
3. Miks ei või bensiini, ligroiini, petrooleumi, solaarõli ja masuuti lugeda keemilisteks ühenditeks?
4. Milline süsivesinike füüsikaline omadus on aluseks nafta fraktsioneerimisel?
5. Koostage süsivesiniku $C_{16}H_{34}$ krakkimisel kulgeva lagunemisreaktsiooni võrrand.
6. Tooge näiteid nafta krakkgaasidest saadavate küllastumata süsivesinike kasutamise kohta orgaanilises sünteesis.

. . .

7. Kui suurt hoidlat on vaja 10 tonnile naftagaasile, mis sisaldab massi järgi 42% CH_4, 24% C_2H_6, 20% C_3H_8, 10% C_4H_{10} ja 4% C_5H_{12}?
8. Arvutage, mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 1 m^3 gaasisegu põlemisel, kui see sisaldab 60% C_3H_8 ja 40% C_4H_{10}.

§ 3. KIVISÜSI JA TEMA TÖÖTLEMISE SAADUSED.

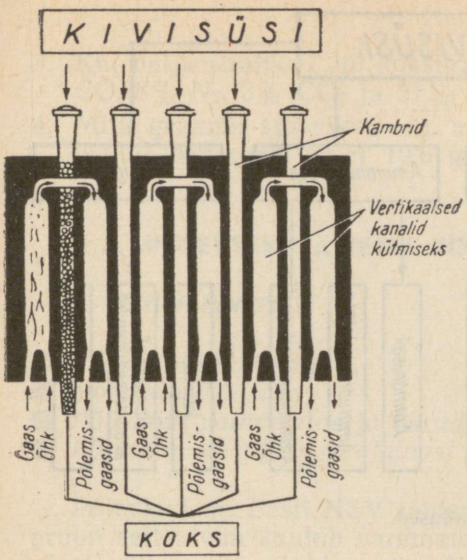
Kivisüsi on tekkinud miljoneid aastaid tagasi ürgsest taimestikust suure rõhu ja kõrge temperatuuri tingimustes. Maakoores asub kivisüsi kihtidena, mille paksus ulatub mõnest sentimeetrist mitmekümne meetrini. Kivisöe teket võib võrrelda näiteks turba tekkega samblast ja teistest taimedest.

Kivisüsi sisaldab keskmiselt 85% süsinikku. Olenevalt süsinikusisaldusest on kivisüsi erineva värvusega. Süsinikurikkamaks kivisöeks on antratsiit (keskmiselt 94% süsinikku). Pruunsüsi sisaldab umbes 60—70% süsinikku.

KIVISÖE KOKSISTAMINE.

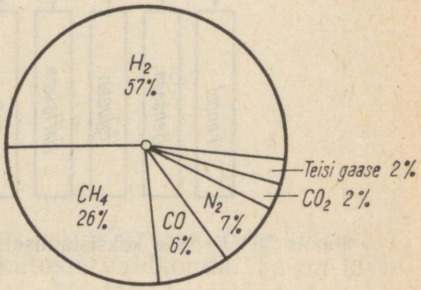
- *Koksistamise tingimused*
- *Koksistamise saadused*
- *Koksistamise saaduste kasutusalad*

Kivisüsi on väärtuslik kütus soojuselektrijaamades, keskküttekatelde küttekolletes jm. Suur osa kaevandatavast söest läheb aga termilisele töötlemisele. Kuna kivisöe termilise töötlemise peami-



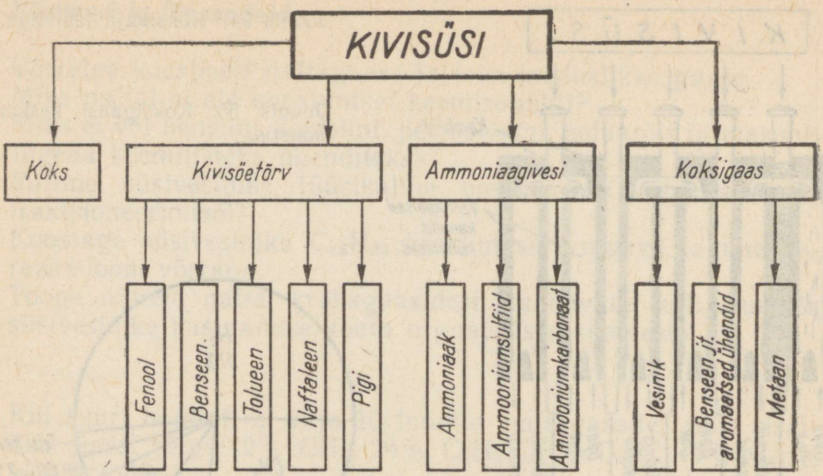
Joonis 54. Koksiahju läbilõige.

Joonis 55. Koksigaasi keskmine koostis.



seks eesmärgiks on juba ammust ajast olnud kõrgahjude jaoks koksi saamine, siis tuntakse seda protsessi ka koksistamise nime all.

Kivisöe koksistamiseks kuumutatakse teda temperatuuril 1000—1200° C ilma õhu juurdepääsuta. Toimuva termilise lagunemise tulemusena eralduvad lenduvad ühendid ning järele jääb koks. Kivisöe koksistamine toimub koksikeemiatehaste koksiahjudes (joon. 54). Koksistamisel tekkivatest ühenditest eraldatakse ammoniaagivesi ja kivisöetõrv. Koksigaas sisaldab veel ammoniaaki ning kergesti lenduvaid aromaatseid ühendeid, peamiselt benseeni. Ammoniaagi eraldamiseks juhitakse gaas läbi väävelhappe. Reaktsioonil tekkivat ammooniumsulfaati kasutatakse mineraalväetisena. Aromaatsete ühendite (benseeni, tolueeni jt.) eraldamiseks pestakse gaasi solaarõliga. Seejärel soojendatakse solaarõli, milles on lahustunud aromaatsed ühendid. Viimased lenduvad ja solaarõli võib uuesti kasutada gaasi pesemiseks. Puhastatud koksigaasi koostist väljendab skeem joonisel 55. Koksigaasi koostisse kuulub palju põlevaid komponente (vesinik, metaan, süsinikoksiid), seepärast kasutatakse teda nii energeetilise kütusena tööstuses (klaasisulatamisel, martäänahjudes jm.)



Joonis 56. Kivisöe koksistamise saadused.

kui ka majapidamisgaasina. Koksigaasi koostisse kuuluvat vesinikku võib kasutada ammoniaagi sünteesiks.

A m m o n i a a g i v e e s on lahustunud ammoniaak ja mitmed ammooniumisoolad. Ammoniaagivett kasutatakse ammoniaagi ja ammooniumisoolade saamiseks.

K i v i s õ e t õ r v on must viskoosne vedelik. Fraktsioneerimisel eraldatakse temast benseen, metüülbenseen ehk tolueen, fenool, naftaleen ja teised tähtsad orgaanilise sünteesi lähteained. Fraktsioneerimisel saadavaid raskeid õlisid kasutatakse immutusvahendina. Destillatsioonijääk on pigi, mida kasutatakse lakkide valmistamiseks, puidu ja papi immutamiseks, teekatete valmistamiseks, elektroodikoksi tootmiseks jm.

K o k s on mustjashall aine. Ta põleb peaaegu leegita. Kõrge kütteväärtuse ja redutseerimisvõime tõttu kasutatakse teda metallurgias.

Kivisöe koksistamise saadusi vt. skeemilt joonisel 56.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tooge näiteid aromaatsete ühendite tootmise tööstuslikest viisidest.
2. Iseloomustage koksi. Milleks teda kasutatakse?

. . .

3. Kui palju kaalub 1 m^3 koksigaasi, mis koosneb 26% CH_4, 6% CO, 8% N_2, 3% CO_2 ja 57% H_2?
4. Mitu grammi süsinikku on a) 46 g metüülbenseenis, b) 0,5 moolis benseenis ja c) 10,6 g etüülbenseenis?

§ 4. PÕLEVKIVI JA TEMA TÖÖTLEMISE SAADUSED.

1. EESTI PÕLEVKIVI.

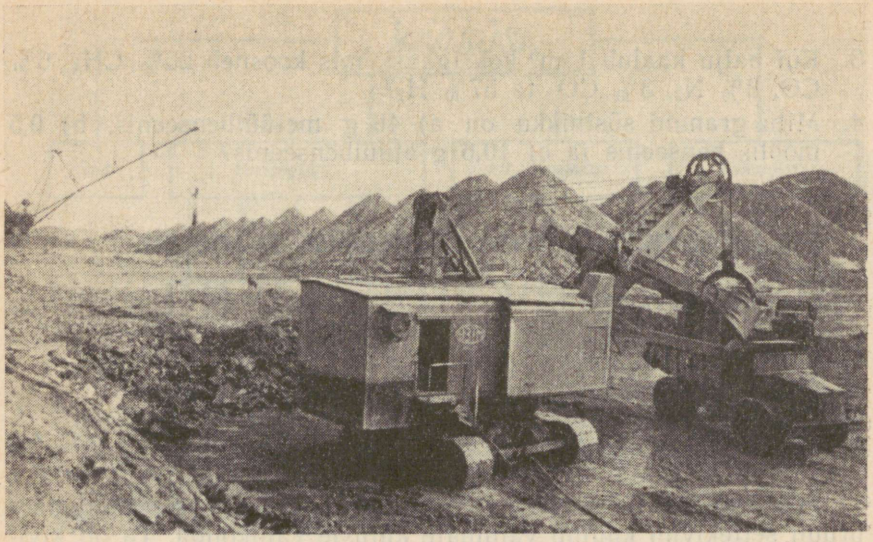
- *Põlevkivi tekkimine*
- *Põlevkivi koostis*
- *Põlevkivi paiknemine ja varud*
- *Põlevkivi kasutamise ajaloost*

Põlevkivi on Eesti NSV tähtsaim maapõuevara. See kollakaspruun settekivim kuulub vanimate kütuste valdkonda. Ta on kivisöest miljoneid aastaid vanem. Eesti põlevkivi on tekkinud enam kui 400 miljonit aastat tagasi mere põhja settinud mereloomakeste ning -taimede jäänustest.

Põlevkivikihid paiknevad vaheldumisi lubjakivikihtidega. See vaheldumine on tingitud kunagistest kliimamuutustest. Kuiva kliimaga perioodil sadenes vee aurumise tõttu rohkem kaltsiumkarbonaati (mis moodustab lubjakivikihi), niiske kliimaga perioodil aga orgaanilise aine poolest rikkaid setteid, millest hiljem moodustusid põlevkivikihid.

Põlevkivi sisaldab 35—40% orgaanilist ainet— k e r o g e e n i — ja 60—65% mineraalainet. Nimetus *kerogeen* tuleneb kreeka keelest ja tähendab *tulesüütaja*. Keemilise töötlemise ja energeetilise kasutamise seisukohalt on põlevkivi kerogeenisisaldus olulise tähtsusega. Mida rohkem sisaldab põlevkivi kerogeeni, seda kvaliteetsem ta on. Kerogeenisisaldus on suurem tumedama värvusega põlevkivisortides. Kerogeen sisaldab keskmiselt 77% süsinikku, 8,5% vesinikku ja 11% hapnikku.

Põlevkivilademed paiknevad meie vabariigi territooriumil Soome lahest Peipsi järveni ja Rakvere lähistelt kuni Narvani ning ida suunas veelgi kaugemale, Leningradi oblastisse. Põlevkivibasseini potentsiaalseid varusid hinnatakse enam kui 10 miljardile tonnile. Põlevkivi leidub rikkalikult ka Leningradi oblastis, Volga ääres, Kesk-Aasia vabariikides, Karpaatides jm. Välisriikidest on põlevkivi leiukohti Ameerika Ühendriikides, Kanadas,



Joonis 57. Põlevkivi kaevandamine lahtisest karjäärist.

Brasiilias, Hispaanias, Inglismaal, Itaalias, Prantsusmaal, Rootsis, Hiina RV-s jm.

Põlevkivikihid asuvad Kirde-Eestis maapinnale väga lähedal, mistõttu ka esimesed teated neist on väga vanad.

Rahvasuu pajatab, et keegi Järve küla elanik ehitanud endale sauna, kasutades ahju ehitamiseks sama küla paemurrust võetud pruunikat paasi. Sauna kütmisel aga ahjukivid süttinud ning kogu saun põlenud maha.

Räägitakse ka, et põlevkivi avastatud hoopis karjaste poolt, kes teinud põllult kogutud pruunidest kividest tuleaseme, mis hiljem koos hagudega ära põlenud. Omadusest põleda tuleneb ka nimetus — põlevkivi.

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

Põlevkivi kaevandamine meie vabariigis algas Esimese maailmasõja ajal, kui lakkas Petrogradi varustamine Poolast ja Inglismaalt sisseveetava kivisõega. Kütusekriisi tõttu rajati 1916. a. Jõhvi ja Kohtla raudteejaamade vahelisele maa-alale kiirendatud korras kaevandus ning juba samal aastal saadeti esimene rongi-

täis põlevkivi Petrogradi, kus teda hakati kasutama kütusena elektrijaamas ning gaasivabrikus gaasi tootmiseks. Saksa okupatsiooni ajal 1918. a. katkes põlevkivi tööstuslik kasutamine. Pärast Esimese maailmasõja lõppu hakati taas arendama põlevkivitööstust ja 1921. a. ehitati Kohtla-Järvele põlevkivi utmise seade. Kodanlik valitsus võimaldas välisfirmadel soodsatel tingimustel rajada põlevkivikaevandusi ja töötlemistehaseid. Nii loodi Saksa, Rootsi ja Inglise kapitaliga põlevkivitööstuse ettevõtted. Põlevkivitööstuse loomise eesmärgiks oli toota vedelkütuseid — põlevkiviõli ja bensiini. Seega oli tolleaegne põlevkivitööstus põhiliselt kütuse vääristamise tööstus, kus madalakvaliteediline tahke kütus muundati kvaliteetsemaks vedelkütuseks.

Põlevkivikaevanduses toimusid kõik tööd inimjõul, alates põlevkivi lahtimurdmisest kuni selle laadimiseni. Kaevurite poolt põlevkiviga täidetud vagonettidest koosnevaid ronge vedasid hobused. Alles kodanluse võimu lõpuaastail hakati suuremaid kaevandusi mehhaniseerima.

Suure Isamaasõja ajal hävitasid fašistid praktiliselt kogu põlevkivitööstuse. 1944. a. hakati põlevkivitööstust taastama ja 1946. a. saavutati juba sõjaeelne tase. Nõukogude võimu ajal on kaevandused täielikult mehhaniseeritud ja elektrifitseeritud. Ohutustehnilised abinõud kindlustavad töötajate tervise kaitse.

Eesti põlevkivi tootmist iseloomustavad järgmised andmed (toodang miljonites tonnides).

Tabel 9

Põlevkivi tootmine kodanlikus Eestis ja Eesti NSV-s.

1925. a.	1940. a.	1945. a.	1950. a.	1958. a.	1965. a.	1969. a.
0,29	1,9	0,9	3,5	9,0	15,8	17,5

Toodang on antud miljonites tonnides.

Põlevkivi tootmises on Eesti NSV nii absoluutse toodangu poolest kui ka toodangu hulgalt iga elaniku kohta Nõukogude Liidus esikohal. Põlevkivi kasutatakse nii energeetiliseks otstarbeks kui ka keemiatööstuse toorainena. Suuri teeneid põlevkivi keemilise uurimise ja kasutusalade selgitamisel on vabariigi teadlastel, eeskätt professoritel *P. Kogermannil*, *H. Raudsepal* ja *A. Aarnal*.

2. PÕLEVKIVI TERMILINE TÖÖTLEMINE.

- *Utmine ja koksistamine*
- *Põlevkivi termilise töötlemise põhisaadused*
- *Utmine generaatoris, tunnelahjus ja tahke soojuskandjaga utteseadmes*
- *Põlevkivi termiline töötlemine kamberahjudes*



P. Kogerman (1891—1951).

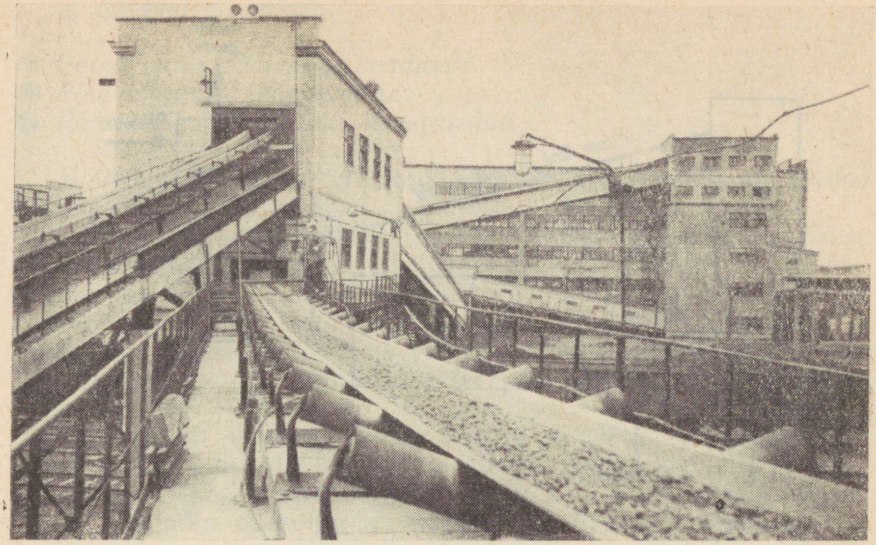
Põlevkivi termiliseks töötlemiseks kuumutatakse teda kõrgel temperatuuril ilma õhu juurdepääsuta. Seejuures põlevkivi orgaaniline osa — kerogeen — laguneb ning moodustuvad põlevkivigaas, põlevkiviõli ja koks. Kuumutamisel 500° C juures on õli saagis suhteliselt suur. Niisugusel temperatuuril kulgevat protsessi nimetatakse poolkoksistamiseks ehk utmiseks. Kõrgemal temperatuuril saadakse õli vähem, gaasi aga tunduvalt rohkem. 1000—1200° C juures kulgevat protsessi nimetatakse koksistamiseks (ka gaasistamiseks). Koksistamisel tekkiv põlevkiviõli (koksitõrv) sisaldab hulgaliselt aromaatseid süsivesinikke. Utmisel saadavas põlevkiviõlis (utteõlis ehk uttetõrvas) on neid tunduvalt vähem. Koksistamisel saadava gaasi küteväärtus on kõrgem kui uttegaasil.

Põlevkivi termiline töötlemine Eesti NSV-s toimub V. I. Lenini nimelises Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaadis ja Põlevkivikeemiakombinaadis «Kiviõli».

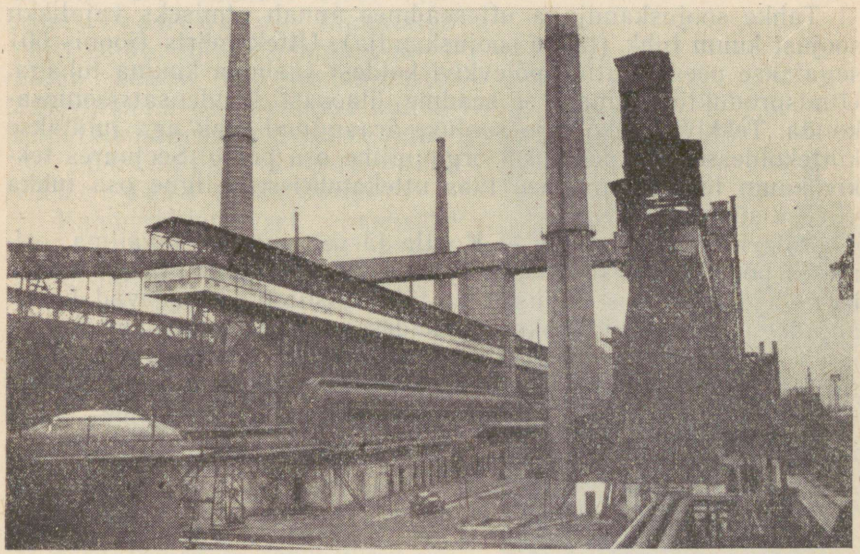
Utmisseadmetena kasutatakse generaatoreid, tunnelahje ja tahke soojuskandjaga utteseadet.

Generaatoris toimub utmine ülespoole tõusvate ja põlevkivikihte läbivate kuumade gaaside toimel.

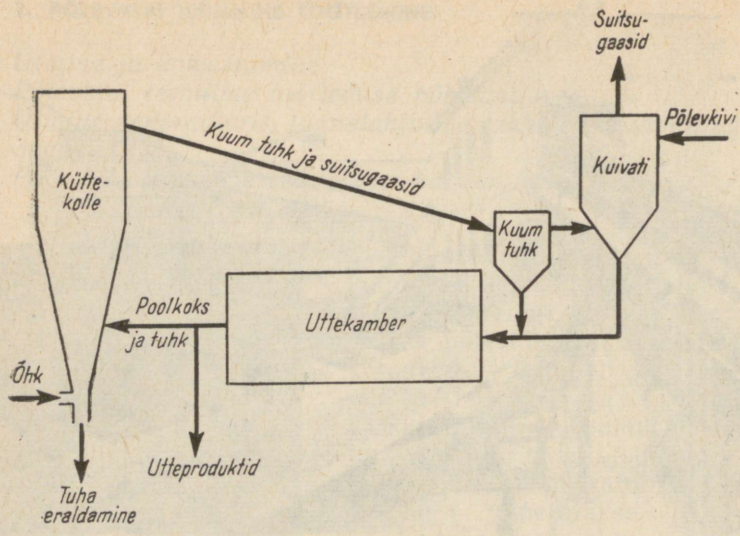
Tunnelahjud kujutavad endast 50 m pikkusi torukujulisi ahje, milles liiguvad põlevkiviga täidetud vagonetid. Tunnelahjudest saadav õli on kvaliteetsem kui generaatoritest saadav õli ning läheb fraktsioneerimisele. Generaatoriõli kasutatakse peamiselt kütteõlina. Tunnelahjugaas ületab küteväärtuselt generaatorigaasi.



Joonis 58. Vaade põlevkivi rikastusvabrikule.



Joonis 59. Kamberahjud maailma esimeses põlevkivigaasi tehases Kohtla-Järvel.



Joonis 60. Põlevkivi utmine tahke soojuskandjaga.

Tahke soojuskandjaga utteseadmes annab utmiseks vajalikku soojust kuum tuhk (tahke soojuskandja). Uttekambris (joonis 60) segatakse peeneteraline põlevkivi koldest saabuva kuuma tuhaga. Utmisproduktid suunatakse seadme ülaosast kondensatsiooniosakonda. Tekkiv poolkoks ja soojuse äraandnud tuhk aga juhitakse küttekoldesse, kus poolkoksi orgaaniline osa põleb. Seejuures tekkiv kuum tuhk suunatakse taas uttekambrisse. Liigne osa tuhka viiakse süsteemist välja.

Põlevkivi gaasistatakse Kohtla-Järvel asuvas maailma esimeses põlevkivigaasi tehases (joonis 59). Protsess toimub kamberahjudes, mis ehituselt ja tööprintsiibilt sarnanevad koksiahjudega. Põlevkivi viiakse pikkadesse kitsastesse kambritesse, mida külgedelt kuumutatakse gaasileegiga. Küttegaasina kasutatakse uttegeneraatorite gaasi. Kamberahjudest saadav kõrgeväärtuslik gaas läheb pärast puhastamist kasutamisele majapidamisgaasina.

- *Põlevkiviõli töötlemise saadused*
- *Põlevkivigaasi kasutamine*
- *Põlevkivikoksi ja -tuha kasutusalad*

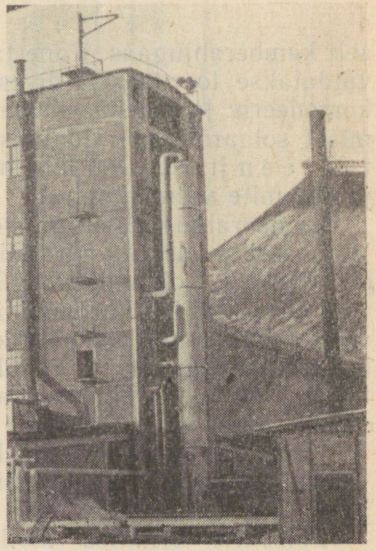
Põlevkivi termilisel töötlemisel saadav põlevkiviõli on moodsa keemiatööstuse tooraineks.

Põlevkivi utmisel tekkiva toorõli fraktsioneerimisel saadakse üksteisest tiheduselt ja keemispiiridelt erinevaid õlisid. Neid nimetatakse kerge-, kesk- ja raskeõliks. Kerge- ja keskõlist toodetakse benseeni ja teisi mootorikütuseid. Raskeõli kasutatakse kütteõlina ja elektroodikoksi valmistamiseks. Temast toodetakse ka bituumenit, mida kasutatakse teekatte ja katusepapi valmistamisel.

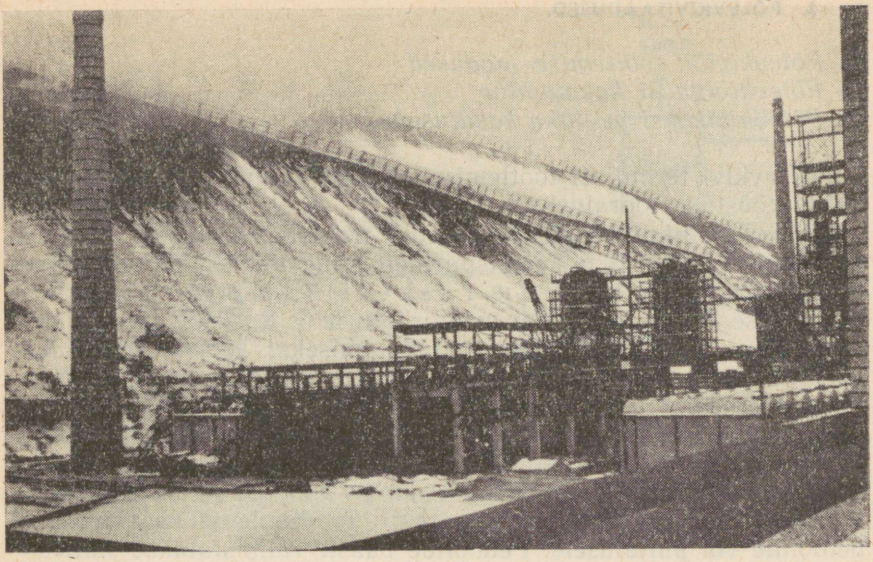
Põlevkiviõli sisaldab umbes 20% fenoole. Fenoole on ka uttevees. Fenoolid eraldatakse ja neist valmistatakse mitmeid keemiatooteid. Tuntud on näiteks liimivaik DFK, mida kasutatakse veekindla puiduliimina parketi ja linoleumi kinnitamisel betoonile või puitalusele. Fenoolide baasil valmistatakse sünteetilisi parkaineid nahatööstusele, umbrohutõrjevahendit nitrafeeni jm. Fenoolide antiseptilise toime tõttu kasutatakse põlevkiviõli juba ammust ajast immutusvahendina. Immutatud puit säilib niiskes mullas 6—7 korda kauem kui immutamata. Põlevkiviõlis sisalduvatest küllastumata süsivesinikest valmistatakse sünteetilisi pesemisvahendeid (sulfonool).

Kamberahjutõrvast saadakse naftaleeni (naftaliini), millest valmistatakse lakivaike. Kamberahjutõrva kasutatakse ka katusetõrva valmistamiseks ja puidu immutamiseks.

Ka **põlevkivigaas** on lähteaineks mitmete keemiatoodete valmistamisel. Kõne alla tuleb peami-



Joonis 61. Põlevkiviõli destilleerimise seade Kohtla-Järvel.



Joonis 62. Kohtla-Järve V. I. Lenini nim. Põlevkivitöötlemise Kombinaadi elektroodikoksi tsehh. Taamal tuhamäed.

selt kamberahjugaas. Enne tarbijaile saatmist (küttegaasina) kõrvaldatakse toorgaasist divesiniksulfiid kui torustikku tugevasti korrodeeriv ja põlemisel vääveldioksiidi tekitav aine. Gaasi pesemisel solaarõliga eraldatakse aromaatsed ühendid benseen, tolueen jt. Need on lähteaineteks mitmesuguste keemiasaaduste ja ravimite valmistamisel.

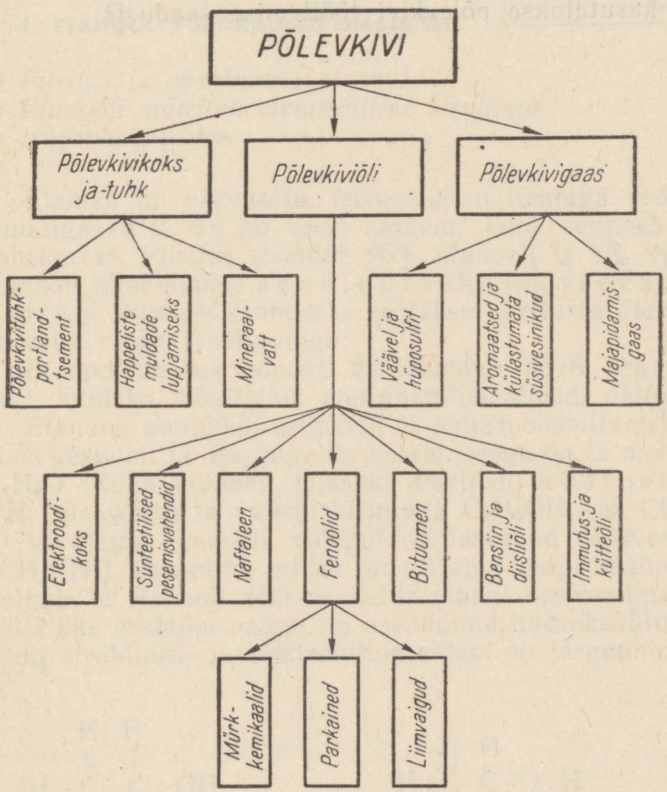
Kamberahjugaasist on võimalik sünteesida ammoniaaki. Viimasest saadakse väärtuslikku lämmastikväetist karbamiidi [$CO(NH_2)_2$]. Kohtla-Järvel 1969. aastal käikulastud lämmastikväetiste tehas toodab karbamiidi esialgu maagaasi baasil. Töötatakse välja tehnoloogiat ka põlevkivigaasi kasutamiseks selleks otstarbeks. Karbamiidist ja Kiviõlis valmistatavast formaliinist toodetakse Kohtla-Järvel karbamiidvaike. Karbamiidi ei pruugi selleks nüüd sisse vedada.

Kamberahjugaasis sisalduvate küllastumata süsivesinike (eteeni, propeeni jne.) baasil saab toota kelmelisi ja kiudmaterjale.

Põlevkivi termilise töötlemise jäägiks on **põlevkivikoks** ja

-tuhk. Kokku tekib neid aastas üle 6 miljoni tonni. Üle poole sellest moodustab suurte elektrijaamade tolmtuhk. Väike kogus kamberahjude koksi kasutatakse ära mineraalvati valmistamiseks Kohtla Mineraalvatitehases. Selleks kuumutatakse põlevkivikoksi ning surutakse tekkiv mass läbi peente avade. Nii tekivad peened kiud, mis moodustavad kerge ja soojapidava ehitusmaterjali — mineraalvati. Elektrijaamade tolmtuhka kasutatakse kas otseselt sideainena või koos tsemendiga. Põllumajanduses kasutatakse põlevkivituhka happeliste muldade lupjamiseks.

Põlevkivi töötlemise tähtsamaid saadusi kujutab skeem joonisel 63.



Joonis 63. Tähtsamad põlevkivisaadused.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustage põlevkivi leidumisest Eesti NSV-s ja teistes liiduvabariikides. Näidake kaardil tähtsamad põlevkivi leiukohad.
2. Millisel kahel viisil toimub põlevkivi termiline töötlemine?
3. Millist põlevkivi termilise töötlemise viisi kasutatakse Kohtla-Järve põlevkivigaasitehases?
4. Milliseid põlevkivi utmisseadmeid kasutatakse Eesti NSV põlevkivi töötlemise ettevõtetes?
5. Nimetage, millistesse ettevõtetesse on koondatud põlevkivi töötlemine Eesti NSV-s.
6. Nimetage tööstusharusid, mis vajavad elektroodikoksi.
7. Milleks kasutatakse põlevkivi töötlemise saadusi?

VII. ALKOHOLID JA FENOOLID.

§ 1. ETANOOL (ETÜÜLALKOHOL).

CH_3-CH_2-OH

1. ETANOOLI FÜÜSIKALISED OMADUSED.

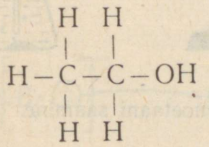
- *Piiritus ja absoluutne alkohol*
- *Etanooli molekuli elektroniline struktuur*
- *Hüdroksüülrühm*

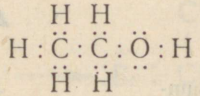
Etanool on värvuseta, iseloomuliku lõhnaga vedelik, keemispunktiga 78° C. Ta on veest kergem, kuid seguneb veega igas vahekorras. Piiritus sisaldab 95% etanooli ja 5% vett. 100%-list etanooli nimetatakse absoluutseks ehk veevabaks alkoholiks. Viimase saamiseks seotakse piirituses olev vesi näiteks veevaba vask(II)sulfaadiga.

Etanool on hea lahusti. Ta lahustab hästi orgaanilisi ühendeid, kuid ka mõningaid anorgaanilisi aineid, näiteks joodi.

Etanooli analüüsil selgitati, et tema molekulis on kaks süsiniku, kuus vesiniku ja üks hapniku aatom, seega on ta molekulaarvalem C_2H_6O. Kuna etanooli molekul sisaldab hüdroksüülrühma OH, siis võime ta valemi kirjutada C_2H_5OH ehk CH_3CH_2OH.

Võrdleme etanooli valemit küllastunud süsivesiniku etaani (CH_3CH_3) valemiga, milles on niisama palju süsiniku aatomeid. Selgub, et etanooli võib vaadelda etaani derivaadina, mille molekulis üks vesiniku aatom on asendunud hüdroksüülrühmaga. Etanooli struktuuri- ja elektroniline valem on järgmine:





2. ETANOOLI KEEMILISED OMADUSED.

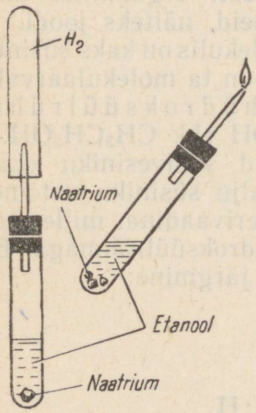
- *Alkoholaatide teke*
- *Etanooli reageerimine vesinikhalogeniididega*
- *Dehüdratatsioonireaktsioon*
- *Alkoholide funktsionaalne rühm*

Etanooli keemilised omadused on seotud hüdroksüülrühmaga **OH.** Anorgaaniliste ühendite koostises esineb OH-rühm tavaliselt negatiivselt laetud ioonina ja teda nimetatakse hüdroksiidrühmaks, etanooli molekulis ei esine OH-rühm aga ioonina, vaid vesiniku aatomi asendajana etaanis, ning kannab nimetust hüdroksüülrühm. Sellest tingituna ei ole etanoolil ka aluselisi omadusi, nagu võiks oletada valemi järgi. Ta on neutraalse reaktsiooniga ega muuda indikaatorite värvust.

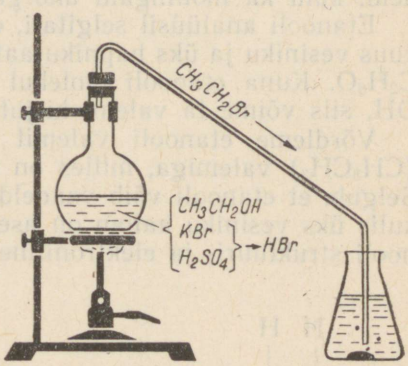
Etanool põleb sinaka leegiga, moodustades süsinikdioksiidi ja veeauru:

$$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Etanool reageerib leelis- ja leelismuldmetallidega, moodustades nn. alkoholaate. Naatriumi reageerimisel etanooliga moodustub naatriumetoksiid (naatriumalkoholaat) ja eraldub vesinik, mida võib koguda ja süüdata (joonis 64). Teades katseks võetud lähteainete koguseid ja määrates eralduva vesiniku hulga



Joonis 64. Naatriumetoksiidi saamine.



Joonis 65. Bromoetaani saamine.

ruumalaliselt, selgub, et ühe mooli etanooli kohta eraldub üks g-aatom vesinikku, s. t. vesinik eraldub ainult hüdroksüülrühma arvel.

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$$

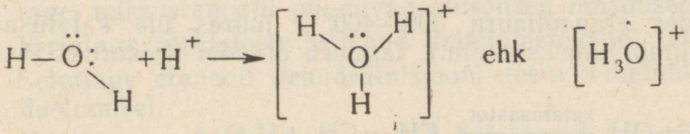
Naatriumetoksiid (CH_3CH_2ONa) on tahke kristalne etanoolis lahustuv aine, mis hüdrolüüsub kergesti vee toimel:

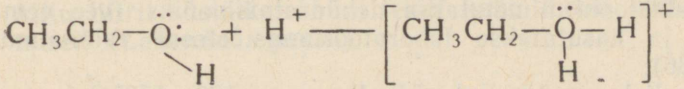
$$CH_3CH_2ONa + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + NaOH$$

Etanool reageerib vesinikhalogeenidega, moodustades etaani halogeenderivaate, kusjuures hüdroksüülrühm asendub halogeeniga. Etanooli reageerimisel vesinikbromiidiga moodustub bromoetaan:

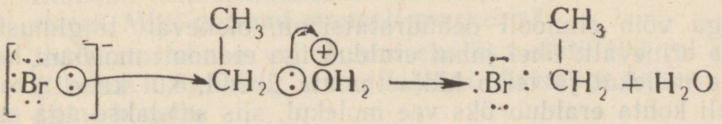
$$CH_3CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

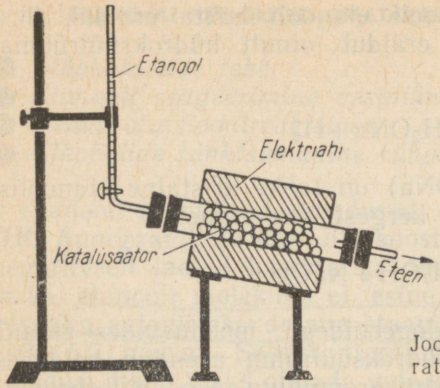
Selgitame seda protsessi elektroniteooria seisukohalt. Alkoholid reageerivad vesinikhalogeniidide dissotsiatsioonil moodustunud vesinikioonidega nii nagu vesigi.





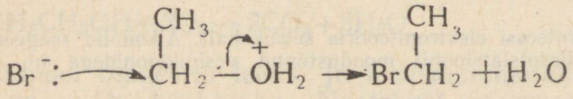
Seega sisaldab vesilahus järgmisi ioone: H_3O^+, Br^-, $CH_3CH_2OH_2^+$, viimases ioonis nõrgeneb side süsiniku ja hapniku aatomi vahel (—C—O—), mille tulemusena eraldub vee molekul. Bromiidioon annab etüülradikaalile elektronipaari ja liitub:





Joonis 66. Eteeni saamine etanooli dehüdratatsioonil.

Lihtsamalt:



Juhtides etanooliauru 300—400° C juures üle katalüsaatori (savi, alumiiniumoksiid jm.), laguneb etanool veeauruks ja eteeniks:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300—400^\circ C]{\text{katalüsaator}} CH_2=CH_2+H_2O$$

Seda reaktsiooni nimetatakse dehüdratatsiooniks (vee eemaldamiseks) ja kasutatakse laboratooriumis eteeni valmistamiseks (joonis 66).

Etanooli kuumutamisel väävelhappega 130—150° C juures toimub samuti dehüdratatsioon, kusjuures eraldub kahe etanooli molekuli kohta üks vee molekul ja saadakse dietüüleeter:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2O\boxed{H} \\ CH_3CH_2\boxed{OH} \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{dietüüleeter}}{CH_3CH_2OCH_2CH_3}+H_2O$$

Seega võib etanooli dehüdratatsioon, olenevalt tingimustest, kulgeda erinevalt: ühel juhul eraldub iga etanooli molekuli kohta üks vee molekul ja tekib küllastumata ühend; kui kahe alkoholi molekuli kohta eraldub üks vee molekul, siis saadakse aga eeter.

Võrreldes reaktsiooni võrrandeid, mis iseloomustavad etanooli keemilisi omadusi (alkoholaadi teke, reageerimine vesinikhalogeniididega, dehüdratatsioon), järeldub, et kõik reaktsioonid kulgevad hüdroksüülrühma osavõtul. Hüdroksüülrühm on etanoolile ja teistele alkoholidele iseloomulik rühm.

Hüdroksüülrühma nimetatakse alkoholide funktsionaalseks rühmaks. Hüdroksüülrühma reaktsioonivõimelisus järeldub etanooli elektronilisest valemist. Kui tähistame etanooli valemis süsivesiniku radikaali R, siis saame valemiks ROH, mis on sarnane vee valemiga HOH. Nii nagu vee molekulis esineb ka alkoholi molekulis hapniku ja vesiniku aatomi vahel polaarne kovalentne side. Seepärast toimub ka naatriumi reageerimine vee ja alkoholidega analoogiliselt:

$$2R-OH+2Na \rightarrow 2R-ONa+H_2\uparrow$$
$$2H-OH+2Na \rightarrow 2NaOH+H_2\uparrow$$

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Selgitage mõisted: a) piiritus, b) absoluutne alkohol.
2. Võrrelge etanooli ja naatriumhüdroksiidi valemeid ning seletage, miks etanoolil puuduvad aluselised omadused.
3. Kirjutage reaktsiooni võrrand kaltsiumetoksiidi tekke kohta.
4. Selgitage etanooli dehüdratatsiooni eteeni ja dietüüleetri moodustumisel.
5. Kirjutage reaktsiooni võrrandid jodoetaani tekkimise kohta etanoolist.
6. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib kahe mooli etanooli põlemisel? (Lahendada peast.)

. . .

7. Mitu grammi vask(II)sulfaati kulub 100 g piirituse muutmiseks absoluutseks alkoholiks, kui vask(II)sulfaati tuleb võtta 20%-lises ülehulgas?
8. Arvutage etanooliaurude tihedus õhu suhtes.
9. Etanooli dehüdratatsioonil moodustus a) 1,5 mooli, b) 100 g eteeni. Mitu grammi etanooli reageeris?
10. Indikaatorlahuse valmistamiseks lahustati 100 ml etanoolis (tihedus 0,8) 0,3 g fenoolftaleiini. Arvutage lahuse protsendiline koostis.

- *Alkoholkäärimine*
- *Etanooli tootmine puidust*
- *Eteeni hüdratatsioon*
- *Etanooli rakendusalad*

Etanooli toodetakse suurtööstuslikult peamiselt kolmel meetodil: 1) suhkruid sisaldavate lahuste kääritamisel, 2) puidutöötlemisjääkide kasutamisel, 3) nafta krakkgaaside (eteeni) baasil. Tooraineks on kas toiduained (kartul, teravili) või siis toiduks mittekasutatavad ained (puit, nafta).

Vanad egiptlased selgitasid juba kauges minevikus, enam kui 2000 a. tagasi, et viinamarjamahl muutub käärimisel veiniks, samuti osati valmistada õlut. Kuid alles XII sajandil saadi Euroopas veini destilleerimisel etanooli, mida nimetati *spiritus vini* (viina vaim) järgi piirituseks. Alkeemikud andsid piiritusele araabiapärase nimetuse a l k o h o l.

Etanooli tootmisel kartulitest ja teraviljast suhkrustatakse neis sisalduv tärklis linnaste[1] fermentide abil suhkruks ja viimane kääritatakse pärmiga etanooliks ja süsinikdioksiidiks:

$$\text{Kartuli või teravilja tärklis} \xrightarrow[\text{fermendid}]{\text{linnaste}} \underset{\substack{\text{suhkur}\\(\text{maltoos})}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[\text{fermendid}]{\text{pärmseente}} \underset{\text{glükoos}}{2C_6H_{12}O_6}$$

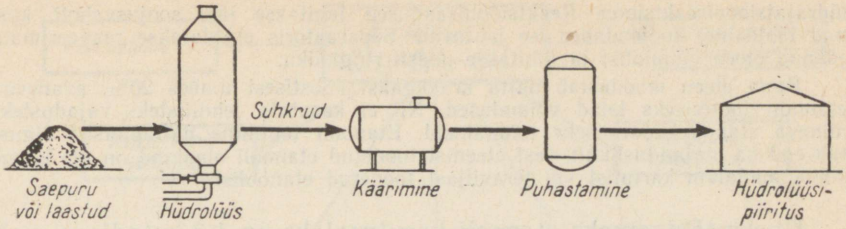
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{fermendid}]{\text{pärmseente}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Pärmseeni leidub alati õhus, puuviljadel, marjadel, pinnases ja vees, mistõttu on suhkrut sisaldavate vedelike alkoholkäärimine looduses väga levinud. Pärmseente toimel käärib piimas sisalduv piimasuhkur ja seepärast sisaldavad hapupiim ja kefiir umbes 0,5% etanooli. Alkoholkäärimise protsessi selgitas XIX sajandi keskel tuntud prantsuse teadlane *L. Pasteur*. Ta näitas, et suhkru lõhustumine alkoholiks ja süsinikdioksiidiks toimub pärmseente elutegevuse mõjul.

Puuvilja- või marjamahla kääritamisel pärmseentega saadakse vein. Pärmseente elutegevust mõjutab alkoholi kontsentratsioon. 10%-lise etanoolisisalduse puhul nende kasv peatub, 16%-lise puhul aga käärimine lakkab. Seepärast ei ole naturaalveini alkoholisisaldus tavaliselt üle 12—15%.

---

[1] Idanenud odraterad.



Joonis 67. Hüdrolüüsipiirituse saamine puidu hüdrolüüsil.

Kuna etanool on sünteetilise kautšuki tootmise tooraine ja viimase tootmine kiiresti suurenes, hakati otsima võimalusi, et asendada etanooli saamisel kartul ja teraviljad teiste lähteainetega. Nüüd toodetaksegi tehniliseks vajaduseks minevat etanooli puidutöötlemisjääkidest. Selleks kasutatakse tselluloosi tootmisel saadavaid heitlahuseid, mis sisaldavad suhkrut, viimane kääritatakse aga etanooliks.

Kui kuumutada saepuru või puulaaste mineraalhapetega, toimub tselluloosi hüdrolüüs ja tekib suhkur. Suhkru lahuse kääritamisel saadakse etanool. Sel menetlusel toodetavat tehnilist etanooli nimetatakse hüdrolüüsipiirituseks. Hüdrolüüsipiiritus sisaldab alati mürgist metanooli. Hüdrolüüsipiirituse tootmise skeemi vt. jooniselt 67.

Sünteetiliselt toodetakse etanooli nafta krakkgaasis sisalduvast eteenist. See reaktsioon on vastupidine etanooli dehüdratatsioonireaktsioonile. Eteen reageerib veeauruga katalüsaatori juuresolekul:

$$CH_2=CH_2+H_2O \xrightarrow{\text{katalüsaator}} CH_3CH_2OH$$

Seda reaktsiooni nimetatakse eteeni hüdratatsioonireaktsiooniks. Eteeni hüdratatsioonireaktsiooni tingimused: temperatuur 200°—300°, rõhk 75—100 at, katalüsaator — fosforhape.

Tehnoloogiline skeem etanooli sünteetiliseks tootmiseks eteenist on esitatud joonisel 68.

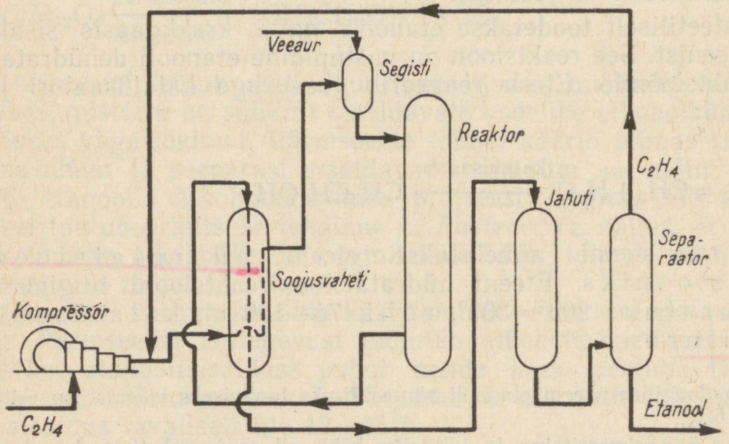
Eteen komprimeeritakse ja juhitakse rõhu all soojusvahetisse, kus toimub eelsoojendamine reaktorist väljuvate reaktsioonisaaduste soojuse arvel. Soojendatud eteen segatakse segistis veeauruga ja juhitakse reaktorisse, kus toimub

hüdratatsioonireaktsioon. Reaktsioonisaadused juhitakse läbi soojusvaheti, kus nad lähteainet soojendades ise jahtuvad. Separaatoris eraldatakse reageerimata jäänud eteen etanoolist ja juhitakse uuesti ringkäiku.

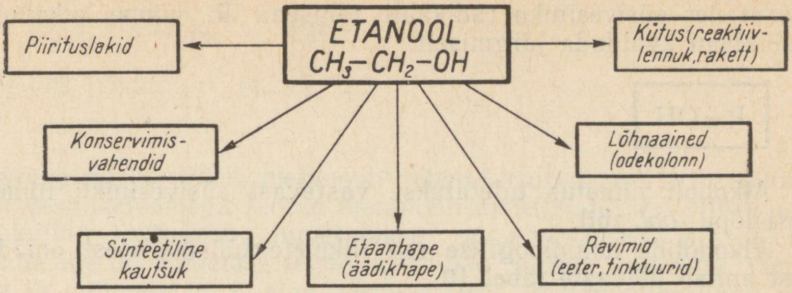
Kuna eteen moodustab nafta krakkgaasi koostisest umbes 20%, avanevad etanooli tootmiseks laiad võimalused. Nii ei kasutata tehnilisteks vajadusteks mineva etanooli tootmiseks toiduaineid. Etanooli tootmine naftagaasist õigustab end ka majanduslikult, sest eteenist toodetud etanooli omahind on üle kolme korra madalam kartulist või teraviljast toodetud etanoolist.

Üheks tähtsamaks etanooli kasutusalaks on 1,3-butadieeni valmistamine, millest omakorda toodetakse sünteetilist kautšukit. Kõrge küttevääruse tõttu rakendatakse etanooli ka reaktiivmootori- ja raketikütusena. Hea lahustina kasutatakse etanooli lakitööstuses (piirituslakid, polituurid), parfümeeriatööstuses (kölnivesi, lõhnaõlid) ja ravimite (eeter, tinktuurid), indikaatorlahuste (fenoolftaleiin), etaanhappe (äädikhappe), värvainete, suitsuta püssirohu jt. ainete valmistamisel. Etanooli antiseptiliste omaduste tõttu konserveeritakse temaga anatoomilisi preparaate. Etanool külmub võrdlemisi madalal temperatuuril (−111° C), seetõttu täidetakse etanooliga nn. piiritustermomeetreid, millega mõõdetakse madalaid temperatuure.

Alkohoolsete jookide (viinad, liköörid) valmistamiseks kasutatakse kartulist või teraviljast saadavat etanooli. Etanool on tugev närvimürk. Hüdrolüüsipiiritus ja eteenist saadud sünteetiline eta-



Joonis 68. Eteeni hüdratatsioonireaktsiooni tehnoloogiline skeem.



Joonis 69. Etanooli kasutusalasid.

nool on lisandite tõttu äärmiselt mürgised. Tehniline piiritus — denaturaat — sisaldab samuti väga mürgiseid aineid ja on äratundmiseks värvistatud lillaks. Viimast kasutatakse ka piiritustampides.

Etanooli kasutusalasid iseloomustab joonis 69.

§ 2. ALKOHOLIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

- *Alkoholide nimetuste tuletamine*
- *Alkoholide füüsikaliste omaduste muutumine homoloogilises reas*
- *Vesiniksideme olemus*
- *Alkoholide aluselisus*
- *Alkoholide isomerism*
- *Alkoholide üldine saamisviis*
- *Alkoholide seos teiste orgaaniliste ühendite klassidega*

Nii nagu süsivesinikud, moodustavad ka alkoholid homoloogilise rea. Asendades süsivesiniku molekulis vesiniku aatomi hüdroksüülrühmaga, saame tuletada järgmised alkoholide valemid:

CH_4	— metaan	CH_3OH	— metanool
C_2H_6	— etaan	C_2H_5OH	— etanool
C_3H_8	— propaan	C_3H_7OH	— propanool
C_4H_{10}	— butaan	C_4H_9OH	— butanool
C_5H_{12}	— pentaan	$C_5H_{11}OH$	— pentanool

Alkoholide homoloogilise rea üldvalem on $C_nH_{2n+1}OH$.

Kasutades süsivesiniku radikaali tähisena R, võime alkoholide üldvalemi avaldada järgmiselt:

$$R-OH$$

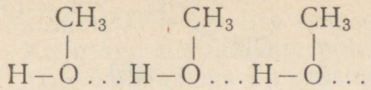
Alkoholi nimetus tuletatakse vastavast süsivesiniku nimetusest lõpu *-ool* abil.

Alkoholide homoloogilise rea liikmete füüsikalistest omadustest annab ülevaate tabel 10.

Tabel 10.

Nimetus	Valem	Sulamispunkt	Keemispunkt	Tihedus
Metanool	CH_3OH	−97	65	0,79
Etanool	C_2H_5OH	−111	78	0,79
Propanool	C_3H_7OH	−127	97	0,80
Butanool	C_4H_9OH	−90	118	0,81
Pentanool	$C_5H_{11}OH$	−78	139	0,81
Heksanool	$C_6H_{13}OH$	−52	156	0,82
Dodekanool	$C_{12}H_{25}OH$	+24	257	0,83

Homoloogilise rea 11 esimest liiget on toatemperatuuril vedelikud, järgmised liikmed on aga tahked. Kõik alkoholid on veest kergemad, nende tihedus on alla ühe. Esimesed homoloogilise rea liikmed lahustuvad hästi vees, molekulmassi kasvuga lahustuvus vees väheneb. Võrreldes alkoholi keemispunkti vastava süsivesiniku keemispunktiga (tabel 10 ja joon. 15) järeldub, et alkoholil on palju kõrgem keemispunkt. Võrdleme näiteks enam-vähem ühesuguse molekulmassiga süsivesiniku ja alkoholi keemispunkte. Etaanil on see −89° C, metanoolil +65° C. Erinevus on 154° C. Sellest järeldub, et metanooli molekulid peavad olema omavahel tugevamini seotud kui etaani molekulid. Alkoholi struktuurivalemist selgub, et hapniku aatomi ümber on vabad elektronipaarid. Ühe alkoholi molekuli hüdroksüülrühma hapniku aatomi vaba elektronipaari arvel moodustub side teise alkoholi molekuli hüdroksüülrühma vesiniku aatomi vahel. Sellist sidet nimetatakse vesiniksidemeks ja tähistatakse kolme punktiga (...).



Seega tuleks vedela metanooli valem kirjutada $(CH_3OH)_n$, kus n on vesiniksidemega seotud metanooli molekulide arv. Niisugust molekulide liitumist nimetatakse assotsieerumiseks. Vesinikside on võrreldes teiste keemilise sideme liikidega väga nõrk ja laguneb juba aine aurustumisel. Metanooliaurudes on ainult CH_3OH molekulid.

Homoloogilise rea liikmete keemilised omadused on ühesugused. Ühteviisi reageerivad nad metallilise naatriumiga:

$$2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3ONa + H_2\uparrow$$

naatriummetoksiid

$$2C_4H_9OH + 2Na \rightarrow 2C_4H_9ONa + H_2\uparrow$$

naatriumbutoksiid

ja vesinikhalogeniididega:

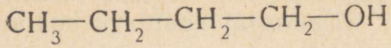
$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$
$$C_3H_7OH + HBr \rightarrow C_3H_7Br + H_2O$$

Kõik alkoholid põlevad:

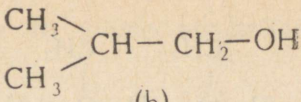
$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$
$$2C_3H_7OH + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O$$

Eespool käsitletud alkoholide molekuli koostisse kuulub üks hüdroksüülrühm. Alkoholide aluselisust näitab hüdroksüülrühmade arv molekulis. Nimetatud alkoholid on kõik ühealuselised alkoholid. Kahealuselise alkoholi näiteks on etaandiool $-HOCH_2CH_2OH$.

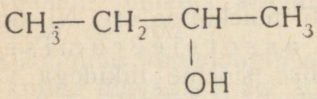
Isomeerianähtuse käsitlemisel nägime, et see võib olla tingitud süsiniku aatomite ahela hargnemisest. Kuid isomeeria võib olla tingitud ka hüdroksüülrühma erinevast paigutusest ahelas. Butanoolil (C_4H_9OH) on siis järgmised isomeerid:



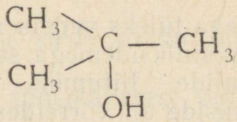
(a)



(b)



(c)



(d)

Süsivesinike halogeenderivaatide hüdrolüüsil leeliste vesilahustega moodustuvad alkoholid:

$$CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$$
$$CH_3CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3CH_2OH + KBr$$

Kuna süsivesinike halogeenderivaate saadakse süsivesinike reageerimisel halogeenidega, võime süsivesinike, nende halogeenderivaatide ja alkoholide vahelise seose avaldada järgmiselt:

Süsivesinik $\xrightarrow{\text{halogeen}}$ **süsivesiniku halogeenderivaat** $\xrightarrow{\text{leelis}}$ **alkohol**

Küsimusi ja ülesandeid.

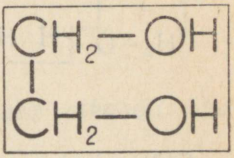
1. Mis on etanooli tootmise põhitoorained?
2. Kuidas kasutatakse soojusvahetusprintsiipi eteeni hüdratatsiooniprotsessil?
3. Tuletage nimetus alkoholidele, mille molekulivalemid on järgmised: a) $C_6H_{13}OH$, b) $C_8H_{17}OH$, c) $C_9H_{19}OH$, d) $C_{10}H_{21}OH$.
4. Kirjutage pentanooli kõigi isomeeride struktuurivalemid.
5. Selgitage vesiniksideme teket etanooli molekulide vahel.

. . .

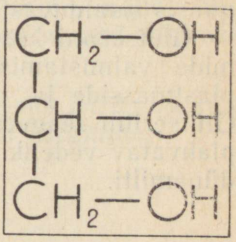
6. Kirjutage sünteesireaktsioonide võrrandid: a) propaanist kloropropaani, b) kloropropaanist propanooli, c) butaanist bromobutaani, d) bromobutaanist butanooli saamiseks.
7. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 100 g alkoholisegu põletamiseks, kui viimases on 20% metanooli, 30% etanooli ja 50% propanooli?
8. Mitu liitrit eteeni võib saada 100 g etanooli lagundamisel, kui protsessi saagis on 20%?
9. Mitu a) kuupmeetrit, b) kilogrammi eteeni on vaja 10 tonni piirituse tootmiseks?

10. Mitu milliliitrit etanooli (tihedus 0,8) ja mitu grammi joodi kulub 200 g 3%-lise lahuse valmistamiseks?
11. Kirjutage dietüüleetri põlemisreaktsiooni võrrand, kui reaktsioonisaadusteks on süsinikdioksiid ja veeaur. Mitu liitrit õhku kulub 100 g eetri põletamiseks?
12. Ühendi koostises on 37,48% süsinikku, 12,58% vesinikku ja 49,93% hapnikku. Ühendi molekulmass on 32. Leida ühendi molekulivalem.

§ 3. ETAANDIOOL (ETÜLEENGLÜKOOL) JA PROPAANTRIOOL (GLÜTSERIIN).



- *Etaandiooli omadused ja kasutusalad*
- *Propaantriooli omadused*
- *Propaantriooli erinevus ühealuselistest alkoholidest*
- *Propaantriooli saamine ja kasutamine*



Etaandioo l ehk etüleenglükool ($HO-CH_2CH_2-OH$) on kahealuseline alkohol. Ta on vees hästi lahustuv, värvuseta, magusa maitsega õlitaoline vedelik. Etaandiooli vesilahust kasutatakse talvel autoradiaatorites mittekülmuva jahutusvedelikuna, nn. antifriisina. Tuleb aga meeles pidada, et etaandiool ja tema vesilahus on väga mürgised, seepärast peab nendega töötamisel olema väga ettevaatlik.

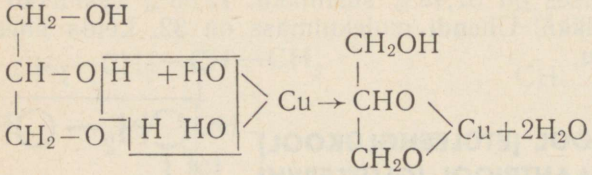
Etaandiooli saadakse eteenist ja teda kasutatakse lõhkeainete, emailvärvide ja mittekortsuva riide — lavsaani tootmisel.

Propaantrioo l ehk glütseriin on kolmealuseline alkohol: $CH_2-CH-CH_2$ (OH OH OH). Ta on vees hästi lahustuv magusa maitsega siirupitaoline vedelik. Propaantriool on veest raskem (tihedus 1,26).

Glütseriin, nagu teisedki alkoholid, reageerib leelismetallidega, näiteks naatriumiga, moodustades naatriumglütseraadi:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 6Na \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-ONa \\ | \\ 2CH-ONa \\ | \\ CH_2-ONa \end{array} + 3H_2\uparrow$$

Kuna glütseriini molekulis on 3 hüdroksüülrühma, siis võib tema keemilistes omadustes täheldada erinevusi, võrreldes ühealuseliste alkoholidega. Glütseriin moodustab glütseraate isegi raskemetalli alustega, näiteks vask(II)hüdroksiidiga:



vaskglütseraat

Glütseriini saadakse rasvade lagundamisel kõrvalproduktina seebi tootmisel. Sünteetiliselt toodetakse glütseriini nafta krakkgaasis sisalduvast propeenist.

Glütseriini kasutatakse nahka pehmendava vahendina kreemide valmistamisel, samuti ka emailvärvide (glüftaalvärvid), plastmasside ja mootori jahutusvedelike (antifriis) saamiseks. Glütseriini reageerimisel lämmastikhappega moodustub äärmiselt plahvatav vedelik — n i t r o g l ü t s e r i i n, millest valmistatakse dünamiiti.

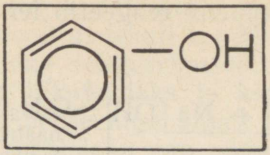
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge füüsikalistelt omadustelt: a) etanooli ja etaandiooli, b) propanooli ja propaantriooli.
2. Võrrelge ühe-, kahe- ja kolmealuseliste alkoholide füüsikalisi omadusi.

. . .

3. Mitu liitrit vesinikku eraldub 4,6 g naatriumi reageerimisel 20 ml propaantriooliga?
4. Arvutage süsiniku, vesiniku ja hapniku protsendiline sisaldus etaandioolis.
5. Mitu grammi vask(II)hüdroksiidi võib reageerida 5 g propaantriooliga?
6. 2,3 g naatriumi reageeris 30 g etaandiooliga. Mitu a) grammi, b) liitrit vesinikku eraldus seejuures?

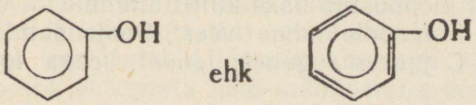
§ 4. FENOOL.



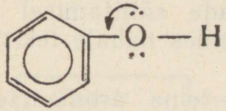
- *Fenooli mõiste*
- *Fenooli dissotsiatsioonivõrrand*
- *Fenooli omadused*
- *Fenoolse hüdroksüülrühma erinevad omadused alkoholi hüdroksüülrühmast*
- *Fenooli saamine ja kasutamine*

Fenoolid on aromaatsete süsivesinike derivaadid, milles üks või mitu benseenituuma vesiniku aatomit on asendunud hüdroksüülrühmaga.

Lihtsaimaks fenoolide esindajaks on fenool ehk hüdroksübenseen (C_6H_5OH), mille struktuurivalem on järgmine:



Tingituna benseenituuma struktuuri omapärast on hüdroksüülrühma hapniku aatomi vabad elektronid tõmmatud mõnevõrra benseenituuma poole (skeemil märgitud noolega):



Selle tulemusena nõrgeneb hüdroksüülrühmas vesiniku ja hapniku vaheline side ja see võib katkeda vesilahuses elektrolüütilise dissotsiatsiooniprotsessi tulemusel. Fenooli elektrolüütilist dissotsiatsiooni võib avaldada järgmise võrrandiga:

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$$

Võrrandist järeldub, et fenooli vesilahusel peavad olema happelised omadused. Fenool on väga nõrk hape, happelise iseloomu tõttu nimetati teda varem karboolhappeks.

Nõrga happena reageerib fenool leelistega, moodustades fenolaate:

$$C_6H_5O\boxed{H} + Na\boxed{OH} \rightarrow \underset{\text{naatrium-fenolaat}}{C_6H_5ONa} + H_2O$$

Kui naatriumfenolaadi vesilahusesse juhtida süsinikdioksiidi, tõrjub tekkiv süsihape fenooli fenolaadist välja:

$$2C_6H_5ONa + \overbrace{H_2O + CO_2}^{H_2CO_3} \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

See kinnitab, et fenool on väga nõrk hape; ta on nõrgem veel sellistest nõrkadest hapetest nagu süsihape ja divesiniksulfiidhape.

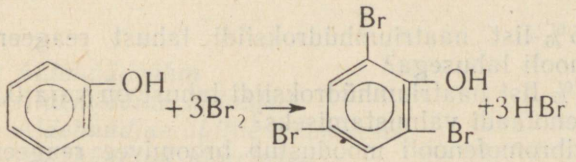
Fenool on omapärase lõhnaga värvuseta kristalne aine, sulamispunktiga 43° C ja keemispunktiga 183° C. Õhus oksüdeerub ta kergesti ja on seepärast roosaka värvusega. Fenool lahustub hästi etanoolis, vees lahustub ta toatemperatuuril raskesti (8 g/100 g vees). Lisades fenoolile vett moodustub kaks kihti: alumine — vee lahus fenoolis ja ülemine — fenooli lahus vees. Soojendamisel lahustuvus suureneb ja 70° C juures seguneb fenool veega igas vahekorras.

Fenoolil on antiseptilised omadused. Ta surmab mikroorganisme, seepärast kasutati teda varem desinfektsioonivahendina. Samblike omadust hävitada mikroorganisme ja mitte mädaneda seletatakse fenoolide sisaldusega. Ka turvas sisaldab fenoole, seepärast kasutatakse turbapulbrit aedviljade säilitamisel ja transportimisel. Fenool on mürgine. Sattudes nahale tekitab ta põletushaavu.

Fenooli keemilised omadused on tingitud tema aromaatsest tuumast ja hüdroksüülrühmast. Nende vastastikuse mõjutamise tulemusel ei ole fenoolil tüüpilise aromaatse ühendi ega ka alkoholi omadusi, nagu võiks järeldada fenooli valemist. Alkoholid on neutraalsed ühendid, fenoolil on aga nõrgalt happelised omadused. Tähistades alkoholide üldvalemit ROH (R — süsivesiniku radikaal) ja fenooli üldvalemit ArOH (Ar — aromaatse tuuma radikaal), võime kirjutada:

$$ROH + NaOH \rightarrow \text{reaktsiooni ei toimu}$$
$$ArOH + NaOH \rightarrow ArONa + H_2O$$

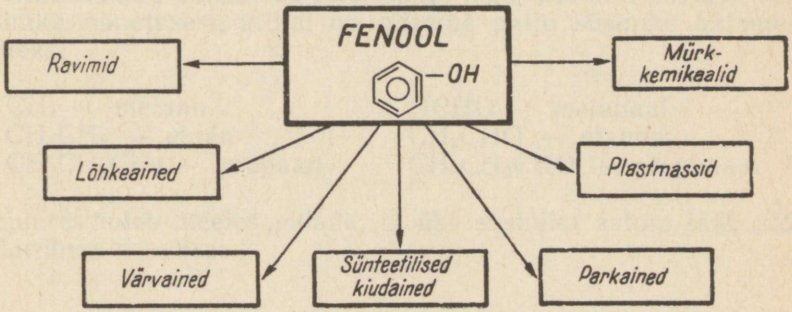
Seega erineb hüdroksüülrühma reageerimisvõime olenevalt sellest, kas ta kuulub alkoholi või fenooli molekuli koostisse. Hüdroksüülrühm mõjutab aromaatse tuuma reageerimisvõimet, muutes vesiniku aatomid benseenituumas liikuvamaks ja kergesti asendatavaks. Halogeenid reageerivad benseeniga ainult katalüsaatorite manulusel, fenooliga toimub reaktsioon aga väga kergesti:



tribromofenool

Reaktsioonil moodustub lahustumatu tribromofenool. Reaktsioon on niivõrd tundlik, et seda kasutatakse fenooli kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks määramiseks.

Fenoole toodetakse kivisöetõrvast, põlevkiviõlidest ja ka sünteetiliselt, lähtudes benseenist. Fenool on omakorda lähteaineks ravimite (aspiriin, salitsüülhape, salool), lõhkeainete (meliniit), värvainete, sünteetiliste kiudainete (nailon, kaproon) ja plastmasside (fenoplastid) valmistamisel. Mikroobe hävitava toime tõttu immutatakse fenooli lahustega hoonete puitosi, aiaposte ja liipreid, et kaitsta neid mädanemise eest. Puidu ebatäielikul põlemisel moodustuv suits sisaldab fenoole. Liha, vorsti ja kala suitsutamisel tekib toiduainetesse väga vähesel määral fenoole, mis takistavad roiskumist. Fenooli kasutusalasid iseloomustab joonis 70.



Joonis 70. Fenooli kasutusalasid.

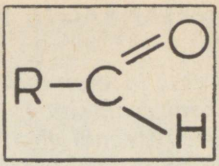
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest erineb fenool alkoholidest?
2. Põhjendage fenooli happelisi omadusi.
3. Seletage fenooli näitel aatomite vastastikust mõju molekulides.

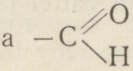
. . .

4. Mitu grammi 5%-list naatriumhüdroksiidi lahust reageerib 50 g 2%-lise fenooli lahusega?
5. Mitu grammi 20%-list naatriumhüdroksiidi lahust on vaja 0,25 mooli naatriumfenolaadi valmistamiseks?
6. Mitu grammi tribromofenooli moodustub broomivee reageerimisel 150 g 0,2%-lise fenooli lahusega?
7. Mitu grammi fenooli eraldub 50 g naatriumfenolaadi reageerimisel vesinikkloriidiga?
8. Desinfitseerimiseks kasutatakse 0,5%-list fenooli vesilahust. Arvutage fenooli ja vee kogus 2,5 kg desinfitseerimislahuse valmistamiseks.

VIII. ALDEHÜÜDID.



- *Aldehüüdrühm*
- *Aldehüüdide üldvalem*
- *Aldehüüdide üldine saamisviis*
- *Aldehüüdide nimetused*

Aldehüüdid on ühendid, mis sisaldavad aldehüüdrühma —CHO, struktuurivalemiga  . Tähistades süsivesiniku radikaali tähega R, saame aldehüüdide üldvalemiks $\boxed{R-CHO}$. Seega on rühm —CHO aldehüüdide funktsionaalseks rühmaks.

Aldehüüde saadakse alkoholide oksüdeerimisel katalüsaatorite manulusel.

$$CH_3CH_2OH + O \xrightarrow{kat.} CH_3CHO + H_2O$$

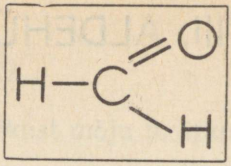
Reaktsiooni võrrandist nähtub, et aldehüüdi saamiseks seotakse alkoholi molekulist kaks vesiniku aatomit. Nimetus *aldehüüd* on tuletatud sõnadest *alcohol dehydrogenatum*, mis tähendab «alkohol, millelt on vesinik ära võetud».

Aldehüüdide nimetused tuletatakse lõpu *-aal* abil vastava süsivesiniku nimetusest, millel on niisama palju süsiniku aatomeid. Näiteks:

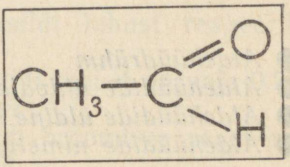
CH_4 — metaan	HCHO — metanaal
CH_3CH_3 — etaan	CH_3CHO — etanaal
$CH_3CH_2CH_3$ — propaan	CH_3CH_2CHO — propanaal

Seejuures tuleb meeles pidada, et üks süsiniku aatom jääb aldehüüdrühma koostisse.

§ 1. METANAAL JA ETANAAL.



- *Metanaali ja etanaali saamine*
- *Kutšerovi reaktsioon*
- *Hõbepeegli reaktsioon*
- *Aldehüüdide oksüdatsioon*
- *Aldehüüdide reduktsioon*
- *Aldehüüdide polümerisatsioon*

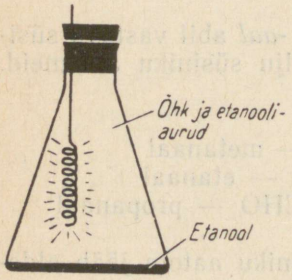


Metanaali ja etanaali saadakse vastavate alkoholide oksüdeerimisel näiteks vaskkatalüsaatori manulusel. Asetades suuremasse kolbi, milles on alkoholi aur, hõõguma aetud vaskspiraali (joonis 71), jätkub hõõgumine mõne aja vältel ja kolbi moodustub iseloomuliku lõhnaga aldehüüd:

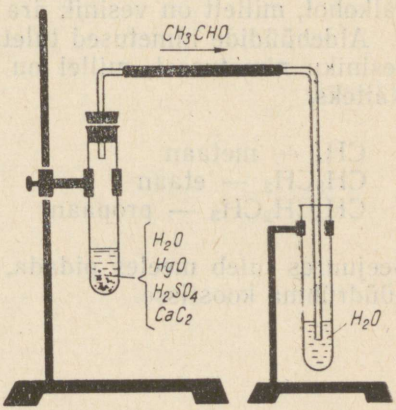
$$CH_3OH \xrightarrow[Cu]{[O]} HCHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[Cu]{[O]} CH_3CHO + H_2O$$

Metanaal, mida sageli nimetatakse formaldehüüdiks, on terava lõhnaga mürgine gaas. Metanaal lahustub hästi vees, tema 40%-list vesilahust nimetatakse formaliiniks.



Joonis 71. Alkoholi oksüdatsioon aldehüüdiks.



Joonis 72. Etanaali saamine Kutšerovi reaktsioonil.

Etanaal (atseetaldehüüd) on õuna lõhnaga kergesti keev vedelik. Tema keemispunkt on +21 °C.

Vene teadlane *M. Kutšerov* avastas möödunud sajandi kaheksakümnendatel aastatel, et etüün ühineb veeauruga elavhõbedasoolade kui katalüsaatori juuresolekul ja moodustab etanaali. Reaktsioon viiakse läbi temperatuuril 90—100 °C. Seejuures toimub etüüni hüdratatsioon:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{\text{kat.}} CH_3CHO$$

Nimetatud reaktsiooni kasutatakse käesoleval ajal tööstuses etanaali tootmiseks. Viimasest võib omakorda saada etanooli ja etaanhapet (äädikhapet).



M. Kutšerov (1850—1911).

Laboratoorselt saab Kutšerovi reaktsiooni joonisel 72 kujutatud seadme abil läbi viia. Etüün saadakse siin kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega.

Aldehüüdid on väga reaktsioonivõimelised ühendid, neile on iseloomulikud oksüdatsiooni-, reduktsiooni-, polümerisatsiooni- ja kondensatsioonireaktsioonid.

Aldehüüdide oksüdatsioonil tekivad orgaanilised happed (karboksüülhapped). Nad oksüdeeruvad kergesti hõbe(I)oksiidi (Ag_2O) või vask(II)hüdroksiidi toimel. Hõbeoksiidi saamiseks segatakse hõbenitraadi lahust ammoniaagi vesilahusega. Esialgu moodustub hõbe(I)hüdroksiid, kuid viimane laguneb kergesti hõbe(I)oksiidiks ja veeks:

$$AgNO_3 + NH_3 \cdot H_2O = AgOH + NH_4NO_3$$
$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Metanaali reageerimisel hõbe(I)oksiidiga oksüdeerub metanaal metaanhappeks (sipelghappeks), hõbe(I)oksiid aga redutseerub metalliliseks hõbedaks:

$$HCHO + Ag_2O \rightarrow HCOOH + 2Ag\downarrow$$

Eralduv hõbe sadestub tavaliselt reaktsiooninõu seintele läikiva peegelkihina. Seepärast nimetatakse seda reaktsiooni hõbe-

peegli reaktsiooniks ning kasutatakse peeglite valmistamisel.

Aldehüüdid oksüdeeruvad ka vask(II)hüdroksiidi toimel. Aldehüüdist moodustub vastav karboksüülhape, vask(II)hüdroksiid taandub aga vask(I)hüdroksiidiks:

$$HCHO + 2Cu(OH)_2 \rightarrow HCOOH + 2CuOH + H_2O$$
$$CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 \rightarrow CH_3COOH + 2CuOH + H_2O$$

Soojendamisel vask(I)hüdroksiid laguneb, seejuures tekib punase värvusega vask(I)oksiid:

$$2CuOH = Cu_2O + H_2O$$

Hõbepeegli- ja vask(I)oksiidi tekkereaktsiooni kasutatakse aldehüüdide tõestamiseks.

Aldehüüdide redutseerimisel moodustuvad alkoholid. See reaktsioon on tegelikult vastupidine aldehüüdide saamisviisile alkoholidest. Reduktsioonireaktsioonil liitub aldehüüdile vesinik nikkel- või plaatinakatalüsaatori manulusel:

$$HCHO + H_2 \xrightarrow{kat.} CH_3OH$$

Meenutades aldehüüdide saamisviisi alkoholidest, aldehüüdide oksüdatsiooni ja reduktsiooni, võime üldkujul kirjutada:

$$\textbf{Alkohol} \underset{\text{reduktsioon}}{\overset{\text{oksüdatsioon}}{\rightleftarrows}} \textbf{aldehüüd} \xrightarrow{\text{oksüdatsioon}} \textbf{hape}$$

Reaktsiooni võrrandites tähistatakse oksüdatsiooni sageli [O] ja reduktsiooni [H]; tähistades süsivesiniku radikaale R ja R_1, saame

$$R-OH \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftarrows}} R_1-CHO \xrightarrow{[O]} R_1-COOH$$

kusjuures radikaalis R_1 on üks süsiniku aatom vähem kui radikaalis R. Selle ühe süsiniku aatomi arvel on moodustunud vastavalt aldehüüdrühm $-CHO$ või karboksüülrühm $-COOH$.

Aldehüüdid polümeriseeruvad polümeeriks, milles monomeeri molekulide arv võib ulatuda kolmest kuni sadadesse tuhandetesse. Kõrgpolümeere kasutatakse heade mehhaaniliste omaduste tõttu masinaehitusmaterjalina.

Aldehüüdide, eriti metanaali kondensatsioonil fenooliga moodustuvad vaigud (fenoolformaldehüüdvaik), mida kasutatakse plastmasside (fenoplastid) saamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millega seletada aldehüüdide suurt reaktsioonivõimelisust?
2. Kirjutage hõbepeegli reaktsiooni võrrand a) etanaaliga, b) propanaaliga.
3. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste ühendite saamiseks: a) etaan → kloroetaan → etanool → etanaal, b) propaan → bromopropaan → propanool → propanaal.
4. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste läbiviimiseks: etaan → eteen → etanool → etanaal.
5. Kolmes katseklaasis on erinevad lahused: ühes metanaali, teises propaantriooli ja kolmandas fenooli vesilahus. Kuidas eristada neid a) füüsikaliste, b) keemiliste omaduste järgi?
6. 50 g metanooli oksüdeeriti metanaaliks ning lahustati 400 g vees. Mitme protsendiline lahus tekkis seejuures?

. . .

7. Mitu kilogrammi metanooli kulub 200 kg metanaali saamiseks, kui saagis on 85%?
8. Kirjutage metanaali, etanaali ja butanaali hüdrogeenimisreaktsioonide võrrandid ja nimetage saaduste nimetused.
9. Mitu kilogrammi etaanhapet võib saada 75 kg etüünist, kui saagis on 70%?

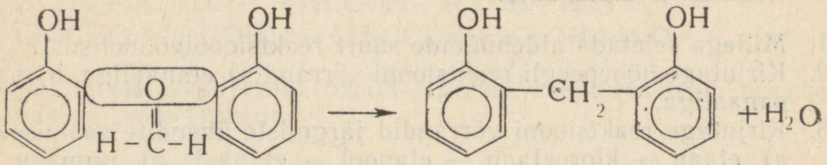
§ 2. FENOOLFORMALDEHÜÜDVAIGUD. FENOPLASTID.

- *Novolakkvaigu teke*
- *Polükondensatsioonireaktsioon*
- *Termoplastilised ja termoreaktiivsed vaigud*
- *Resoolvaik*
- *Tekstoliit, getinaks, bakeliit, faoliit*

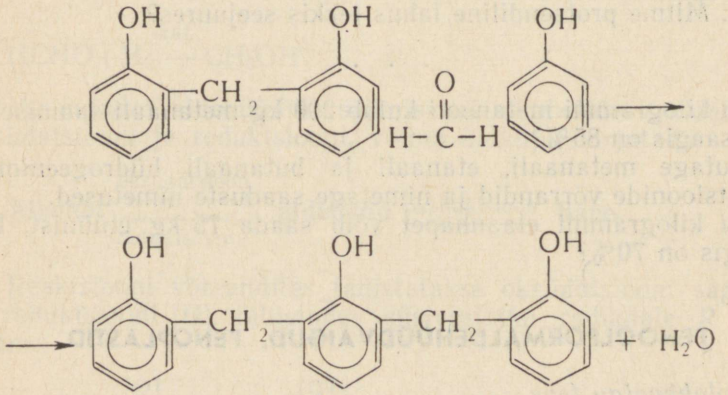
Fenooli ja metanooli (formaldehüüdi) kondensatsioonireaktsioonil moodustuvad vaigud, mida tehnikas nimetatakse fenoolformaldehüüdvaikudeks. Olenevalt lähteainete vahekorrast ja reaktsioonikeskkonnast moodustub erineva struktuuri ja omadustega vaik. Praktiliselt viiakse reaktsioon formaliini ja fenooli

vahel läbi kas soolhappelises keskkonnas või ammoniaagi vesilahuses.

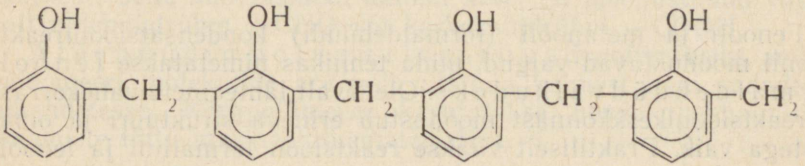
Fenooli reageerimisel metanaaliga happelises keskkonnas, fenooli ülehulga puhul, tekib novolakkvaik. Reaktsiooni kemismi võib kujutada järgmiselt:



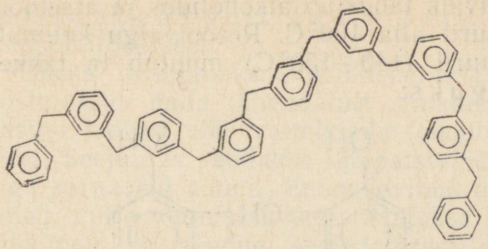
Kondensatsioonireaktsioonil ühineb metanaali molekulist hapniku aatom kahe vesiniku aatomiga kahest fenooli molekulist ja moodustab vee molekuli. Fenooli tuumad seotakse aga aatomirühma $-CH_2-$ abil. Sama reaktsioonimehhanismi abil reaktsioon jätkub järgmiste metanooli ja fenooli molekulidega:



Ahel pikeneb ja moodustab lineaarse ahelstruktuuriga kõrgmolekulaarse aine molekuli:



Skemaatiliselt:



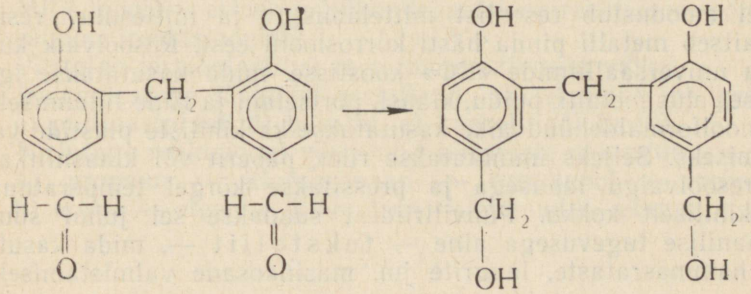
Saadud ühend on suhteliselt madala molekulmassiga (600—1000). Võrranditest järeldub, et iga reaktsiooni astuva metanaali molekuli ja kahe fenooli molekuli kohta eraldub üks vee molekul. Kuna niisuguseid kondensatsioonireaktsioone toimub ühe kõrgmolekulaarse aine molekuli moodustumisel mitmete molekulide vahel, siis nimetatakse seda reaktsiooni polükondensatsioonireaktsiooniks.

Novolakkvaik on heleda värvusega läbipaistev aine, mis lahustub hästi etanoolis ja atsetoonis. Soojendamisel ta sulab ja jahtumisel tardub uuesti. Seepärast kuulub ta termoplastiliste vaikude hulka.

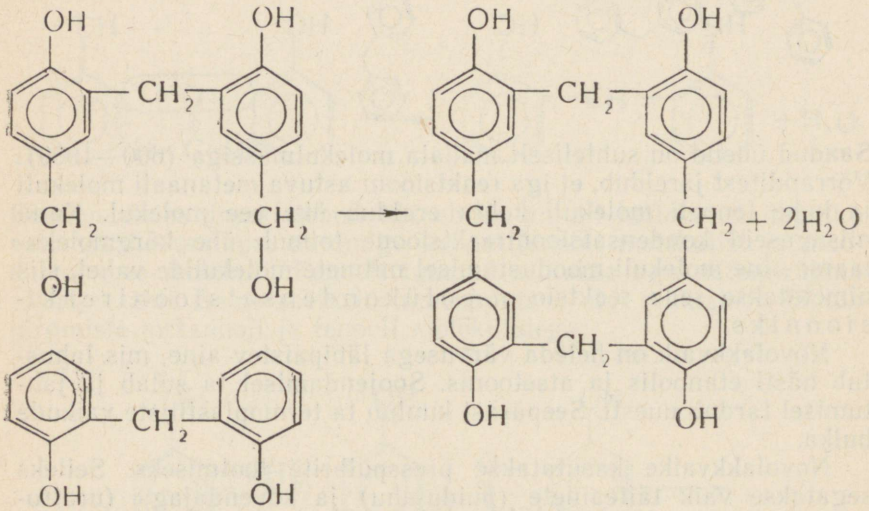
Novolakkvaike kasutatakse presspulbrite tootmiseks. Selleks segatakse vaik täiteainete (puidujahu) ja kõvendajaga (urotropiin) ning saadud massist pressitakse umbes 150° C juures mitmesuguseid plastmasstooteid.

Kui fenooli ja metanaali vaheline reaktsioon viiakse läbi aluselises keskkonnas metanaali ülehulgaga, saadakse resoolvaik.

Resoolvaigu tekkimisel on reaktsiooni mehhanism osaliselt samasugune kui novolakkvaigu puhul. Ka siin seotakse fenoolituumad rühma $-CH_2-$ abil, kuid osaliselt liituvad metanaali molekulid fenooli tuumadele:



Reaktsiooni tulemusena moodustuvad vaigu molekulid molekulmassiga 700—1000. Resoolvaik lahustub alkoholides ja atsetoonis ning pehmeneb temperatuuril alla 100° C. Resoolvaigu kuumutamisel kõrgemal temperatuuril (140—150° C) muutub ta tahkeks mittesulavaks r e s i i t v a i g u k s:



Resiitvaigu molekul on kolmemõõtmeline.

Vaike, mis soojendamisel ei pehmene, vaid lähevad mittesulavasse ja lahustumatusse olekusse, nimetatakse termoreaktiivseteks vaikudeks.

Resiitvaik on seega termoreaktiivne.

Fenoolformaldehüüdvaike kasutatakse lakkide, liimide, kihiliste plastide ja fenoplastide tootmiseks. Näiteks etanoolis (piirituses) lahustunud resoolvaik kantakse eseme pinnale, edaspidisel kuumutamisel moodustub resoolist mittelahustuv ja mittesulav resiit, mis kaitseb metalli pinda hästi korrosiooni eest. Resoolvaik kuulub ka universaalliimide «БФ» koostisse, mida kasutatakse igapäevases elus metalli, puidu, klaasi, portselani ja riide liimimiseks.

Fenoolformaldehüüdvaike kasutatakse ka kihiliste plastide valmistamiseks. Selleks immutatakse riiet, paberit või klaasniitkangast resoolvaigu lahusega ja pressitakse kõrgel temperatuuril mitmekihiliselt kokku. Puuvillriidest saadakse sel juhul suure mehhaanilise tugevusega aine — t e k s t o l i i t —, mida kasutatakse hammasrataste, laagrite jm. masinaosade valmistamiseks.

Paberi töötlemisel saadud kihilist plasti — getinaksi — rakendatakse elektrotehnikas isolatsioonimaterjalina. Resoolvaikudest valmistatakse ka puitlaastplaate, mida kasutatakse ehitustel ja mööblitööstuses.

Üheks levinumaks plastmassiliigiks on fenoolformaldehüüdplastmassid, mida lühendatult nimetatakse fenoplastideks. Fenoplastist tooteid võib valmistada fenoolformaldehüüdvaigust valamisel. Seejuures saadakse läbipaistvaid, kollase tooniga merevaiguga sarnaseid aineid. Enam levinud on aga pressitud fenoplasttooted, mille valmistamiseks lisatakse fenoolformaldehüüdvaigule täiteaineid ja saadud segust pressitakse kõrgel temperatuuril esemeid. Seda liiki plastmassid koosnevad kahest komponendist: 1) sideainest — formaldehüüdvaigust ja 2) täiteainest. Nende peamiste koostisosade kõrval on fenoplastide koostises veel muid komponente. Täiteaineteks kasutatakse puidujahu, asbesti, peenestatud kvartsliiva jt. aineid. Täiteained suurendavad plastmassi mehhaanilist tugevust ja alandavad plastmassi omahinda. Kasutades täiteainena puidujahu saadakse bakeliit, karboliidi täiteaineks on peenestatud vilgukivi või kvartsjahu, faoliidi puhul on täiteaineks asbest. Faoliit on väga vastupidav keemiliste reaktiivide toimele, seepärast vooderdatakse temaga hapete paake ja reaktoreid; suure hõõrdumiskoefitsiendi tõttu leiab ta rakendamist piduriklotside ja siduriketaste valmistamisel.

Fenoplastid on harilikult pruuni või musta värvusega.

Kohtla-Järve V. I. Lenini nimelises Põlevkivitöötlemise Kombinaadis toodetakse fenoolformaldehüüdvaiku. Fenoole saadakse kombinaadis põlevkiviõli töötlemisel, metanaali aga Kiviõli kombinaadi formaliinitsehhist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas erineb novolakkvaik a) struktuurilt, b) omadustelt resoolvaigust?
2. Mille poolest erineb polükondensatsioonireaktsioon polümerisatsioonireaktsioonist?
3. Võrrelge termoplastilisi ja termoreaktiivseid vaike.
4. Iseloomustage järgmisi plastikuid: a) tekstoliit, b) getinaks, c) puitlaastplaat, d) bakeliit, e) karboliit, f) faoliit.
5. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta: a) propaan → kloropropaan → propanool → propanaal, b) etaan → eteen → kloroeteen → etanool → etanaal.

. . .

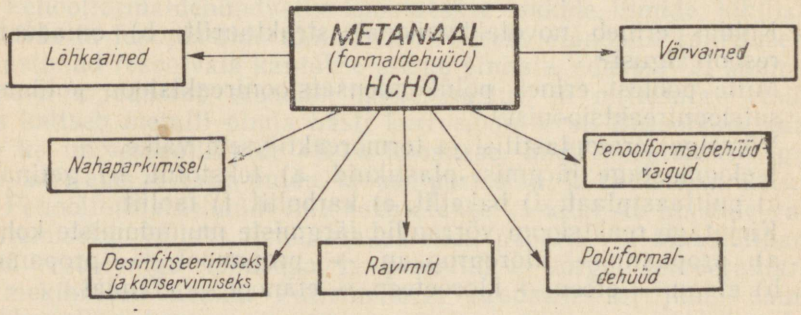
6. Valmistatakse 0,5 kg 10%-list metanaali vesilahust. Kui palju kulub selleks 40%-list formaliini ja vett?
7. 60%-lise propaantriooli vesilahuse tihedus on 1,15. Arvutage propaantriooli ja vee hulk kolme liitri 60%-lise lahuse valmistamiseks.

§ 3. ALDEHÜÜDIDE KASUTAMINE.

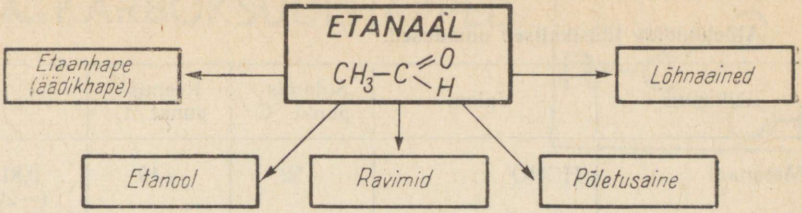
Kõige rohkem vajatakse metanaali fenoplastide ja aminoplastide tootmiseks. Metanaal on mürgine ja tugeva desinfitseeriva toimega, seepärast konserveeritakse temaga anatoomilisi preparaate ning desinfitseeritakse ruume ja rõivaid. Puidu mittetäielikul põlemisel tekib vähesel määral metanaali, mis koos suitsus olevate fenoolidega toimib toiduainetesse konserveerivalt (suitsukala, suitsuliha, suitsuvorst). Metanaali reageerimisel ammoniaagiga moodustub urotropiin, s. o. ravim, mida esimesena valmistas ja kirjeldas A. Butlerov. Organismis laguneb urotropiin osaliselt uuesti ammoniaagiks ja metanaaliks. Viimase desinfitseeriva toime tõttu kasutatakse urotropiini neeruhaiguste raviks. Urotropiini kasutatakse ka kuivpõletusainena. Urotropiini ja kaltsiumkloriidi ühendit nimetatakse kaltseksiks ja sellega ravitakse külmetushaigusi. Urotropiinist valmistatakse lämmastikhappega lõhkeainet — heksogeeni. Metanaali kõrgpolümeeri — delriini — kasutatakse plastmasstoodete, kilematerjalide ja tehiskiudude valmistamisel.

1963. a. ehitati Kiviõli kombinaadis formaliinitsehh.

Metanaali kasutusalasid iseloomustab joonis 73.



Joonis 73. Metanaali kasutusalasid.



Joonis 74. Etanaali kasutusalasid.

Etanaal (atseetaldehüüd) on lähteaineks sünteetilise etaanhappe (äädikhappe) tootmisel. Etanaali redutseerimisel saadakse aga etanooli. Hapete toimel etanaal polümeriseerub. Olenevalt polümerisatsioonitingimustest saadakse vedel paraldehüüd (polümerisatsiooniaste on 3), mida rakendatakse meditsiinis tugeva toimega uinutina; tahket metaldehüüdi (polümerisatsiooniaste on 4) kasutatakse põletusainena (nn. tahke ehk kuiv piiritus) matkadel.

Etanaal on mürgine. Ta tekib organismis etanooli oksüdatsioonil ja on üheks peavalu, närvisüsteemihäirete ja organismi üldise mürgistuse põhjustajaks.

Etanaali kasutusvõimalusi selgitab joonis 74.

§ 4. ALDEHÜÜDIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

Eespool tutvusime vaid kahe lihtsaima aldehüüdide homoloogilise rea esindajaga: metanaali ja etanaaliga. Neist esimese valemis on radikaaliks vesiniku aatom, järgmises aga metüülradikaal. Süsiniku aatomite arvu suurenemisega muutuvad aldehüüdide füüsikalised omadused reeglipäraselt. Metanaal on gaas, alates homoloogilise rea teisest liikmest (etanaalist) on aldehüüdid vedelikud ja kõrgemad aldehüüdid on tahked. Aldehüüdid lahustuvad vees, kusjuures molekulmassi suurenemisega lahustuvus väheneb. Aldehüüdide keemispunktid on madalamad kui vastavatel alkoholidel. Nende molekulide vahel puuduvad vesiniksidemed.

Homoloogilise rea esimesel liikmel metanaalil on tugev ebameeldiv lõhn, molekulmassi kasvuga lõhn nõrgeneb ja muutub meeldivamaks, kõrgemad homoloogid on lõhnata ühendid. Keemilised omadused on aga aldehüüdide rea liikmetel ühesugused — nende oksüdatsioonil moodustuvad vastavad karboksüülhapped, reduktsioonil — alkoholid. Aldehüüdid on väga reaktsioonivõimelised ühendid.

Tabel 11.

Aldehüüdide füüsikalised omadused.

Nimetus	Valem	Sulamis-punkt °C	Keemis-punkt °C	Tihedus
Metanaal	HCHO	−92	−19	0,815 (−20° C juures)
Etanaal	CH_3CHO	−123	+21	0,78
Propanaal	CH_3CH_2CHO	−81	+49	0,807
Butanaal	$CH_3CH_2CH_2CHO$	−99	+75	0,817
Pentanaal	$CH_3(CH_2)_3CHO$		+92	0,78
Heksanaal	$CH_3(CH_2)_4CHO$	−42	+128	0,83

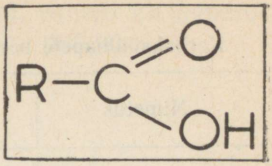
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida kujutavad endast järgmised ained ja kuidas neid kasutatakse: a) urotropiin, b) kaltseks, c) heksogeen, d) delriin, e) paraldehüüd, f) metaldehüüd?
2. Kuidas muutuvad aldehüüdide omadused nende homoloogilises reas (keemispunkt, agregaatolek, lõhn, tihedus)?
3. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta: a) metaan → klorometaan → metanool → metanaal, b) butaan → klorobutaan → butanool → butanaal.

. . .

4. Mitu grammi etanooli tuleks oksüdeerida etanaaliks, et viimase lahustamisel vees saada 100 g 0,3%-list etanaali vesilahust?
5. 50 g metanooli oksüdeeriti metanaaliks saagisega 80%. Mitu grammi 40%-list metanaali lahust saaks sellest valmistada?

IX. KARBOKSÜÜLHAPPED.

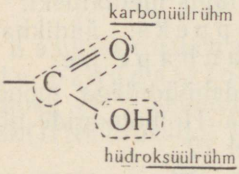


§ 1. KARBOKSÜÜLHAPETE HOMOLOOGILINE RIDA.

- *Karboksüülrühma struktuur*
- *Karboksüülhapete nimetuste tuletamine*
- *Füüsikaliste omaduste muutumine homoloogilises reas*

Karboksüülhapeteks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad aatomitegruppi $-COOH$ ehk $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}$.

Karboksüülhapete funktsionaalne rühm $-COOH$ koosneb kahest osast:



*Karbo*nüülrühma ($>C=O$) ja hüdr*oksüül*rühma ($-OH$) nimetusest tuletatakse koondnimetus k a r b o k s ü ü l rühm, mille järgi nimetatakse ka happeid.

Ajalooliselt anti igale karboksüülhappele nimetus, milles peegeldus kas happe leidumine, saamine või mõni iseloomulik omadus. Nii eraldati sipelgatest hape HCOOH, mida nimetati sipelghappeks, veini hapendumisel tekkinud veiniäädikast saadi äädikhapet (CH_3COOH), võist võihapet ($CH_3CH_2CH_2COOH$), palderjanijuurtest palderjanhapet ($CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$) ja loomarasvast steariinhapet [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ehk $C_{17}H_{35}COOH$]. Rahvusvahelise keemiaalase nomenklatuuri järgi nimetatakse karboksüülhapet sama arvu süsiniku aatomeid sisaldava süsivesiniku järgi, liites süsivesiniku nimetusele sõna hape. Kuna sipelg-

Tabel 12.

Karboksüülhapete homoloogiline rida.

Nimetus	Valem	Sulamis-punkt	Keemis-punkt	Tihedus
Metaanhape, sipelghape	$HCOOH$	+8,3	100,5	1,232
Etaanhape, äädikhape	CH_3COOH	+16,6	118,5	1,049
Propaanhape	CH_3CH_2COOH	−20,7	141,5	0,992
Butaanhape, võihape	$CH_3CH_2CH_2COOH$	−3,1	163	0,959
Pentaanhape palderjanhape	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	−34,5	186	0,939
Heksaanhape, kaproonhape,	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−1,5	205,3	0,922
Heptaanhape, önanthape	$CH_3(CH_2)_5COOH$	−10,5	223	0,918
Heksadekaanhape, palmitiinhape	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62,6	271,5	0,849
Oktadekaanhape, steariinhape	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,4	287	0,848

happe molekulis on üks süsiniku aatom nagu metaaniski, siis nimetatakse hapet HCOOH metaanhappeks; äädikhappe nomenklatuuripäraseks nimetuseks on etaanhape jne.

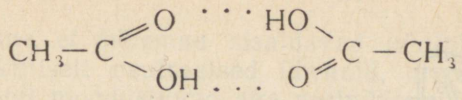
Sarnaselt süsivesinike, alkoholide ja aldehüüdidega moodustavad ka karboksüülhapped homoloogilise rea. Homoloogide nimetusi, valemeid ja omadusi iseloomustab tabel 12.

Tabelist järeldub, et karboksüülhappeid võib avaldada üldvalemiga $\boxed{R—COOH}$, milles R on süsivesiniku radikaal (või metaanhappe puhul vesinik).

Madalamad karboksüülhapped on terava lõhnaga värvuseta vedelikud, mis lahustuvad vees igasuguses vahekorras. Kõrgemad karboksüülhapped on tahked ja vees lahustumatud. Homoloogilises reas molekulmassi kasvuga lahustuvus vees, lõhn ja tihedus vähenevad. Esimesed homoloogid on veest raskemad. On iseloomulik, et paarituarvulise süsiniku aatomitega happel on madalam sulamispunkt kui talle järgneval paarisarvulise süsiniku aatomitega happel.

Madalamad karboksüülhapped on vedelikud, keemispunktiga üle 100° C, samal ajal kui aldehüüdide rea esimene liige on gaas ning järgmised — kergesti keevad vedelikud. Hapete suhteliselt kõrge keemispunkt on tingitud nende molekulide assotsiat-

sioonist. Nii nagu alkoholi molekulide vahel, esineb ka hapete molekulide vahel vesinikside, näiteks etaanhappe puhul:



Skeemist nähtub, et kahe molekuli kohta tuleb kaks vesinikside, mis muudab tekkinud assotsiaadid (dimeerid) püsivaks. Metaan- ja etaanhappe aurudes on kahest molekulist koosnevad assotsiaadid.

§ 2. KARBOKSÜÜLHAPETE SAAMINE JA KEEMILISED OMADUSED.

- *Orgaaniliste ühendite oksüdatsioon*
- *Karboksüülhapete elektrolüütiline dissotsiatsioon*
- *Karboksüülhapete reageerimine metallide, metallioksiidide ja hüdroksiididega*
- *Karboksüülhapete anhüdriidid*

Karboksüülhapped tekivad orgaaniliste ühendite oksüdatsioonil. Aldehüüdide omadustega tutvumisel selgus, et aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti hõbeoksiidi või vask(II)hüdroksiidi toimel vastavaks karboksüülhappeks:

$$HCHO + Ag_2O \rightarrow HCOOH + 2Ag\downarrow$$
$$CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 \rightarrow CH_3COOH + Cu_2O + 2H_2O$$

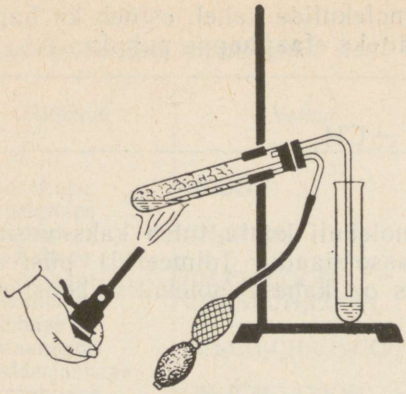
Aldehüüdid tekivad aga omakorda vastavate alkoholide oksüdatsioonil:

$$CH_3OH \xrightarrow{O} HCHO + H_2O$$

Järelikult moodustub alkoholi oksüdatsioonil algul aldehüüd ja siis vastav karboksüülhape:

$$\mathbf{CH_3CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH}$$

Selles skeemis avaldub ka seos alkoholide, aldehüüdide ja karboksüülhapete vahel.



Joonis 75. Parafiini oksüdatsioon.

Karboksüülhappeid võib saada ka süsivesinike oksüdatsioonil. Kuumutades parafiini mangaankatalüsaatori manulusel ja juhtides segust läbi õhku (joonis 75), kulgeb parafiini moodustavate süsivesinike katalüütiline oksüdatsioon ja reaktsiooni saadustes võib kindlaks teha aldehüüde ja karboksüülhappeid.

Süsivesiniku molekul lõhustub ja oksüdeerub:

$$\underset{\text{heptaan}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[\text{kat.}]{O_2} \underset{\text{butaanhape}}{CH_3CH_2CH_2COOH} + \underset{\text{propaanhape}}{CH_3CH_2COOH} + H_2O$$

Butaani katalüütilisel oksüdatsioonil toodetakse tööstuses etaanhapet:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{kat.}]{O_2} 2CH_3COOH + H_2O$$

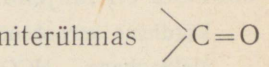
K a r b o k s ü ü l h a p e t e l o n h a p p e l i s e d o m a d u s e d. Hapete vesilahuses muutub sinine lakmus punaseks. Happed dissotsieeruvad happejääkiooniks ja vesinikiooniks, üldjuhul järgmiselt:

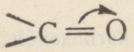
$$R-COOH \rightleftarrows R-COO^- + H^+$$

Võrreldes alkoholi R—OH ja karboksüülhappe R—COOH struktuurivalemeid

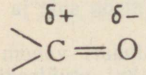


näeme, et mõlemad sisaldavad hüdroksüülrühma. Alkoholid on praktiliselt neutraalsed ühendid, orgaaniliste hapete dissotsiatsioonil moodustuvad aga vesinikioonid. See on seletatav karboksüülrühma erilise struktuuriga, kus hüdroksüülrühma hapniku ja vesiniku aatomi vaheline side on suhteliselt nõrk ja võib vesilahuses katkeda.

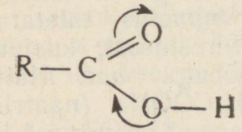
Karboksüülrühma koostisse kuuluvas aatomiterühmas  (karbonüülrühm) on kovalentne kaksikside süsiniku ja hapniku aatomi vahel polariseeritud. Sidet moodustavad elektronipaarid on nihkunud hapniku aatomi poole. Skemaatiliselt kujutatakse seda järgmiselt:



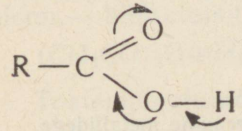
Hapniku aatom omandab seejuures negatiivse ja süsiniku aatom positiivse osalaengu. Skemaatiliselt:



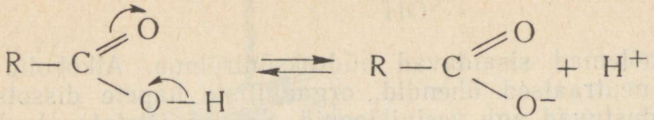
Positiivse laengu omandanud karboksüülrühma süsiniku aatom mõjutab hüdroksüülrühma, tõmmates enda poole hüdroksüülrühma hapniku aatomi elektrone:



Hüdroksüülrühma hapniku aatom tõmbab omakorda enda poole vesiniku aatomi elektroni:



mille tulemusel side hüdroksüülrühmas nõrgeneb ja võib katkeda:



Võrreldes anorgaanilises keemias tundmaõpitud hapetega on karboksüülhapped suhteliselt nõrgad happed, nende dissotsiatsiooniaste on lahjendatud lahustes tavaliselt 1—2%.

Võrdleme karboksüülhapete dissotsiatsiooniastmeid lahjendatud lahuses.

Metaanhape	$HCOOH$	$\alpha = 4\%$
Etaanhape	CH_3COOH	$\alpha = 1{,}5\%$
Propaanhape	CH_3CH_2COOH	$\alpha = 1\%$

Mida nõrgemalt on karboksüülrühma vesinik seotud, seda kergemini ta dissotsieerub:

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$$

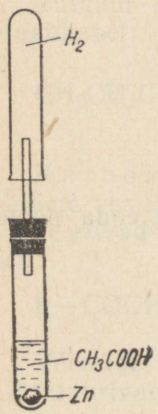
Sideme tugevust mõjutab ka orgaanilise happe radikaal.

Happe radikaal tõukab sidet moodustavat elektronipaari karboksüülrühma süsiniku aatomi poole, viimane tõukab süsiniku ja hapniku aatomi vahelist elektronipaari hapniku aatomi suunas jne. Tähistades elektronipaaride nihkumist



sidemetes noolekesega, saame $CH_3 \rightarrow - C \rightarrow - O \rightarrow - H$. Mida lähemal on hüdroksüülrühmas elektronipaar vesiniku aatomile, seda tugevam on side ja seda raskemini vesinikioon dissotsieerub.

Vesiniku aatom (metaanhappe radikaal) tõukab elektronipaari vähem kui metüülradikaal (etaanhappe puhul), viimane tõukab vähem kui etüülradikaal (propaanhappe puhul). Järelikult happe tugevus sõltub happe radikaali ja karboksüülrühma vahelise kovalentse sideme iseloomust.



Joonis 76. Karboksüülhappe reageerimine metallidega.

Kui happed reageerivad karboksüülhapped metallide, metalli oksiidide ja alustega, moodustades vastavaid soolasid. Soola nimetus tuletatakse metalli ja vastava happe nimetusest, kusjuures lõpp *-hape* asendatakse lõpuga *-aat*. Näiteks CH_3COOH (etaanhape), CH_3COONa (naatriumetanaat). Kuna karboksüülhapped on nõrgad happed, reageerivad nad vaid pingereas vasakul paiknevate metallidega, tõrjudes välja vesiniku (joonis 76). Reaktsioon magneesiumiga kulgeb energiliselt toatemperatuuril:

$$Mg + 2CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{magneesiumetanaat}}{(CH_3COO)_2Mg} + H_2\uparrow$$

Reaktsioon tsingiga toimub aeglasemalt ja vajab soojendamist:

$$Zn + 2CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{tsinketanaat}}{(CH_3COO)_2Zn} + H_2\uparrow$$

Karboksüülhapete reageerimisel metallioksiididega moodustub sool ja vesi:

$$2CH_3COOH + CaO \rightarrow \underset{\text{kaltsiumetanaat}}{(CH_3COO)_2Ca} + H_2O$$

Karboksüülhapped neutraliseeruvad aluste toimel:

$$HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$$

Karboksüülhapped võivad reageerida ka sooladega, tõrjudes nõrgema happe välja:

$$2CH_3COOH + K_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COOK + \underset{\swarrow\ \ \searrow}{H_2CO_3}$$
$$CO_2 \quad H_2O$$

Süsihape laguneb veeks ja süsinikdioksiidiks.

Karboksüülhapete reageerimisel alkoholidega moodustuvad e s t r i d.

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightarrow \underset{\text{metüületanaat}}{CH_3COOCH_3} + H_2O$$

Võrreldes estri valemit vastava happe valemiga näeme, et happe karboksüülrühma vesinik on asendunud süsivesiniku radikaaliga. Järelikult meenutavad estrid oma struktuurilt soolasid. Etaanhappe estrit, milles vesiniku aatom on asendunud metüülrühmaga, nimetatakse m e t ü ü l e t a n a a d i k s.

Karboksüülhapete käsitlemisel vett siduvate ainetega moodustuvad a n h ü d r i i d i d. Seejuures eraldub kahe molekuli happe kohta üks vee molekul:

$$\begin{matrix} CH_3COO\boxed{H} \\ CH_3CO\boxed{OH} \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{etaanhappeanhüdriid}}{(CH_3CO)_2O} + H_2O$$

Lisades etaanhappeanhüdriidile vett, toimub vastupidine reaktsioon — hüdratatsioon — ja moodustub taas etaanhape:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

Toatemperatuuril kulgeb nimetatud reaktsioon aeglaselt.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas muutuvad karboksüülhapete omadused homoloogilises reas?
2. Põhjendage karboksüülhapete dissotsiatsiooni vesilahuses. Kuidas dissotsiatsiooniaste sõltub happe molekuli ehitusest?
3. Kirjutage a) eteeni, b) etüüni, c) etaanhappeanhüdriidi hüdratatsioonireaktsioonide võrrandid.
4. Kirjutage reaktsiooni võrrandid metaanhappe reageerimise kohta a) magneesiumi, b) kaltsiumoksiidi, c) kaaliumhüdroksiidi, d) naatriumkarbonaadiga.
5. Kirjutage reaktsiooni võrrand propaanhappeanhüdriidi tekkimise kohta.
6. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta: metaan → klorometaan → metanool → metanaal → metaanhape.
7. Kirjutage metaanhappe neutralisatsioonireaktsiooni võrrand naatriumhüdroksiidiga ioonilisel kujul.

. . .

8. Mitu grammi etaanhapet kulub 100 ml 10%-lise etaanhappe lahuse (tihedus 1,013) valmistamiseks?
9. Mitu milliliitrit 70%-list etaanhapet (tihedus 1,069) on vaja 50 ml 5%-lise etaanhappe (tihedus 1,006) valmistamiseks?
10. Mitu grammi naatriumetanaati tekib 10 g etaanhappe reageerimisel naatriumhüdroksiidiga?
11. Mitu grammi etaanhappeanhüdriidi on võimalik valmistada 100 g etaanhappest?

§ 3. METAANHAPE. H—COOH

- *Metaanhappe saamine*
- *Metaanhappe molekuli struktuuri iseärasused*

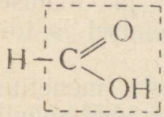
Metaanhape eraldati esmakordselt sipelgatest XVII sajandil ning nimetati sipelghappeks. Teda leidub veel nõgestes, kuuseokastes, mesilastes jm. Metaanhape on värvuseta, terava lõhnaga sööbiv vedelik, mis nahale sattudes tekitab põletust.

Tööstuslikult saadakse metaanhapet süsinikoksiidi toimel naatriumhüdroksiidisse temperatuuril 120—150° C ja rõhul 6—10 at.

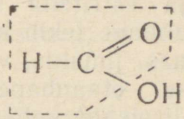
Reaktsioonil moodustub metaanhappe sool naatriummetanaat:

$$NaOH + CO \xrightarrow[t^\circ]{p} HCOONa$$

Viimase reageerimisel tugeva happega saadakse metaanhape. Metaanhape erineb teistest karboksüülhapetest, kuna karboksüülrühm ei ole seotud süsivesiniku radikaaliga, vaid vesiniku aatomiga. Tema struktuurivalemist järeldub, et metaanhapet võib vaadelda kui hapet ja aldehüüdi:



Hape



Aldehüüd

Tõepoolest on tal happeliste omaduste kõrval ka aldehüüdi omadused. Ta redutseerib hõbe(I)oksiidist hõbeda ja vask(II)hüdroksiidi vask(I)hüdroksiidiks.

$$HO-CHO + Ag_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + H_2CO_3$$
$$\swarrow \quad \searrow$$
$$CO_2 + H_2O$$

Kuumutamisel kontsentreeritud väävelhappega laguneb metaanhape süsinikoksiidiks ja veeks:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

Sellel menetlusel valmistatakse laboratooriumis süsinikoksiidi.

Metaanhapet kasutatakse tekstiilitööstuses kangaste viimistlemisel ja värvimisel, nahatööstuses ja meditsiinis («sipelgapiirituse» valmistamiseks).

§ 4. ETAANHAPE. CH_3-COOH

- *Etaanhappe tootmisviiside iseloomustus*
- *Äädikhappekäärimine*
- *Etaanhappe sünteetiline tootmine*
- *Etaanhappe omadused*

Etaanhapet tunti juba kauges minevikus veiniäädikana. Seepärast nimetatakse teda ka äädikhappeks. Looduses leidub teda sageli vabalt, sooladena ja estritena taimedes ja loomsetes kudedes ning eritistes. Etaanhape tekib ka kõdunemisel ja toiduainete käärimisel (hapupiimas, juustus, võis).

Tööstuslikult toodetakse etaanhapet kolmel menetlusel: 1) puidu utmisel, 2) etanooli sisaldavate vedelike äädikhappelisel käärimisel, 3) etanaali oksüdatsioonil.

P u i d u u t m i s e k s kuumutatakse teda ilma õhu juurdepääsuta, kusjuures tekivad uttegaas, vedelik ja puusüsi. Vedelad utmissaadused kihistuvad õlikaks vedelikuks (tõrv) ja tõrvaveeks. Viimane sisaldab metanooli (2—3%), etaanhapet (~ 10%) ja atsetooni (~ 0,5%).

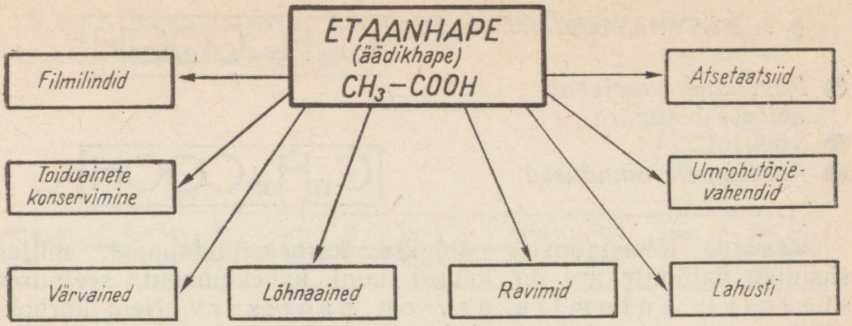
Ä ä d i k h a p p e k ä ä r i m i s t tunti ammu. Kui jätta pudel veiniga avatult seisma, ilmub veini pinnale algul hägu, seejärel kattub pind valge kilega ja vein muutub hapuks, nn. veiniäädikaks. Möödunud sajandil selgitas L. Pasteur, et seda protsessi põhjustavad erilised mikroorganismid — äädikhappebakterid (viimaseid leidub alati õhus). Sattudes alkoholi keskkonda, paljunevad nad seal ja oma elutegevusprotsesside tulemusena oksüdeerivad etanooli etaanhappeks:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{O_2} CH_3COOH + H_2O$$

Etaanhapet moodustub ka juustu valmistamisel ning ta on üheks juustule iseloomuliku terava maitse põhjustajaks.

E t a n a a l i o k s ü d a t s i o o n i kasutatakse etaanhappe tootmiseks sünteetiliselt. Etanaali saadakse suurtööstuslikult etüünist Kutšerovi reaktsioonil. Etüüni toodetakse omakorda kas kaltsiumkarbiidist või metaani termilisel lagundamisel.

$$\left.\begin{matrix} CaC_2 \xrightarrow{H_2O} \\ CH_4 \xrightarrow{t^\circ} \end{matrix}\right\} HC\equiv CH \xrightarrow[\text{Kutšerovi reaktsioon}]{H_2O} CH_3CHO$$



Joonis 77. Etaanhappe kasutusalasid.

Tekkinud etanaal oksüdeeritakse õhuhapnikuga mangaanisoolade kui katalüsaatori manulusel etaanhappeks:

$$2CH_3CHO \xrightarrow[\text{Mn-soolad}]{O_2} 2CH_3COOH$$

Puhas etaanhape on värvuseta, terava lõhnaga vedelik. Temperatuuril alla +16,6° C moodustab ta kristalse jääsarnase massi. Sarnasuse tõttu jääga nimetatakse teda mõnikord j ä ä - ä ä d i k - h a p p e k s.

Etaanhape reageerib metallide, metalli oksiidide ja alustega, moodustades soolasid — e t a n a a t e (varem nimetati atsetaatideks).

Etaanhapet lisatakse maitseainena toiduvalmistamisel ja temaga konservitakse köögivilju. Etaanhapet kasutatakse atsetaatsiidi, mittesüttiva filmi, värvainete, ravimite (aspiriini) ja estrite valmistamiseks. Mitmed etaanhappe estrid on meeldiva lõhnaga ja head lahustid, seepärast kasutatakse neid lõhnaainetena ja lakining värvilahustena.

Etaanhappe rakendusvõimalusi iseloomustab joonis 77.

§ 5. RASVHAPPED.

- *Rasvhapete molekuli ehituse omapära*
- *Steariin*
- *Rasvhapete omadused*

$C_{15}H_{31}COOH$

$C_{17}H_{35}COOH$

Rasvade lõhustamisel saadakse karboksüülhappeid, milles süsiniku aatomite arv on kuuest kuni kahekümneni, seejuures süsiniku aatomite arv on paarisarv. Neid karboksüülhappeid nimetatakse rasvhapeteks. Looduses levinud rasvhappeks on heksadekaanhape [$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ ehk $C_{15}H_{31}COOH$], mida nimetatakse sageli ka palmitiinhappeks. Viimane nimetus on tuletatud sellest, et puhast palmitiinhapet saadi varem kookospalmiõlist. Loomsetest rasvadest saadud rasvhapete segu nimetatakse stearііniks. Stearііni peamiseks koostisosaks on oktadekaanhape [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ehk $C_{17}H_{35}COOH$], mida nimetatakse veel stearііnhappeks.

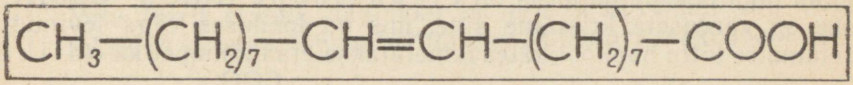
Rasvade keetmisel leelisega või veeauru toimel hüdrolüüsub rasv rasvhappeks ja propaantriooliks (glütseriiniks):

Rasv → rasvhape + propaantriool

Sünteetiliselt toodetakse rasvhappeid parafiini oksüdeerimisel. Rasvhapped on lõhnata, vees praktiliselt lahustumatud tahked ained. Neid kasutatakse seepide ja määrdeainete tootmiseks. Stearііnist valmistatakse küünlaid.

§ 6. KÜLLASTUMATA JA KAHEALUSELISED KARBOKSÜÜLHAPPED.





- *Küllastumata karboksüülhapete struktuur ja sellest tingitud omadused*
- *Küllastumata karboksüülhapete reageerimine broomi, vesiniku ja leelistega*
- *Etaandihape*

Küllastumata karboksüülhapete molekulis on süsiniku aatomite vahel k a k s i k s i d e. Looduses leiduvatest küllastumata hapetest on tähtsaim o k t a d e t s e e n h a p e [$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ ehk $C_{17}H_{33}COOH$], mida nimetatakse ka o l e i i n- ehk õ l i h a p p e k s. Tema molekulis paikneb kaksikside süsiniku aatomite ahela keskel. Oleiinhape kuulub peaaegu kõikide rasvade koostisse. Ta on õlikas värvuseta vedelik. K e e m i l i s t e l t o m a d u s t e l t o n t a l n i i k ü l l a s t u m a t a ü h e n d i k u i k a r b o k s ü ü l h a p p e o m a d u s e d.

Küllastumata ühendina reageerib ta broomiveega (broomivee valastamine):

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH+Br_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7CHBrCHBr(CH_2)_7COOH$$

ja oksüdeerub kaaliumpermanganaadi toimel (kaaliumpermanganaadi lahuse valastamine).

Vesinikuga hüdrogeenimisel moodustub küllastunud karboksüülhape oktadekaanhape (steariinhape):

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH+H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3(CH_2)_{16}COOH$$

Leelistega reageerimisel moodustab ta soolasid nii nagu küllastunud karboksüülhapped:

$$C_{17}H_{33}COOH+NaOH \rightarrow C_{17}H_{33}COONa+H_2O$$

Oleiinhapet kasutatakse seepide, kreemide, ravimite ja määrdeainete valmistamisel.

Senini tutvusime karboksüülhapetega, mille molekuli kuulub üks karboksüülrühm (—COOH), neid happeid nimetatakse *ühealuselisteks*. Kui ühend sisaldab kaks karboksüülrühma, siis on ta *kahealuseline* ehk *dikarboksüülhape*. Lihtsaimaks dikarboksüülhappeks on *etaandihape* (HOOC—COOH). See on värvuseta kristalne aine, mis on looduses väga levinud. Leidumise tõttu hapuoblikates nimetatakse etaandihapet ka *oblikhappeks*. Teda leidub kaltsiumisoolana $\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca$ (kaltsiumetaandiaat ehk kaltsiumoksalaat) taimedes.

Tööstuslikult toodetakse etaandihapet saepuru kuumutamisel kaaliumhüdroksiidiga õhuhapniku juuresolekul.

Oblikhapet kasutatakse tekstiilitööstuses kangaste viimistlemisel ja värvimisel, värvainete ning tindi valmistamisel ja keemilises analüüsis kaltsiumi määramiseks (kaltsiumetaandiaat on vees ja etaanhappes lahustumatu, soolhappes aga lahustuv). Igapäevases elus kasutatakse etaandihapet roostete ja tindiplekkide kõrvaldamiseks. Oblikhape on mürgine.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Lähtudes metaanhappe struktuurivalemist põhjendage tema keemilisi omadusi.
2. Võrrelge etaanhappe tootmismenetlusi, arvestades a) tooraineid, b) protsessi kestvust ja keerukust, c) saagist.
3. Kirjutage reaktsiooni võrrand heksadetseenhappe hüdrogeenimise kohta.
4. Millega seletada, et sääsepistetest ja nõgesekõrvetusest tekkinud kihelus kaob, kui seda nahapiirkonda tupsutada ammoniaagi lahjendatud vesilahusega?
5. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta: a) metaan → etüün → etanaal → etaanhape, b) etaan → → kloroetaan → etanool → etaanhape → kaltsiumetanaat.

. . .

6. Mitu a) grammi, b) liitrit vesinikku eraldub 12 g magneesiumi reageerimisel etaanhappega?
7. Mitu grammi metaanhapet kulub 30 g 2%-lise naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks?

8. Mitu milliliitrit 70%-list etaanhapet (tihedus 1,07) kulub 50 g 10%-lise naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks?
9. Kriidipulber sisaldab 95% kaltsiumkarbonaati. Mitu grammi 25%-list etaanhapet kulub 50 g kriidipulbriga reageerimiseks?
10. Mitu grammi 10%-list naatriumhüdroksiidi lahust kulub 50 g stearііnhappe neutraliseerimiseks?
11. Mitu liitrit etüüni, hapnikku ja mitu kilogrammi vett vajatakse 10 kg etaanhappe tootmiseks Kutšerovi reaktsiooni abil?

§ 7. SEEP.

- *Seebistumisprotsess*
- *Seebi pesemistoime*

Seepideks nimetatakse kõrgemate rasvhapete soolasid. Seebi valmistamiseks lisatakse rasvadele või rasvhapetele leelist ja keedetakse. Rasvhappe reageerimisel leelisega moodustub vastav sool — seep. Tavaliselt kasutatakse leelisena naatriumhüdroksiidi, mis annab tahke seebi (tuumseebi):

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \rightarrow \underset{\text{naatriumstearaat}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O$$

Seebistumisprotsessis lõhustub rasv leelise toimel, kusjuures moodustub ühtlane seebimass. Paremate omadustega seebi saamiseks lisatakse naatriumkloriidi. Viimase toimel kihistub seebimass kaheks (väljasoolamine): ülemine kiht on seebikiht, alumise kihi, sooba moodustab keedusoola, glütseriini ja leelise vesilahus. Seebikiht lõigatakse laastudeks, kuivatatakse, segatakse lõhna- ja värvainetega ning vormitakse soovitava kujuga tükkideks. Pesuseebi valmistamisel ei eraldata naatriumkloriidi abil soopa, vaid kogu seebimass kuivatatakse ja lõigatakse tükkideks. Kui seebi valmistamiseks kasutada kaaliumhüdroksiidi või ammoniaagi vesilahust, siis saadakse poolvedel seep (näiteks roheline seep), mida kasutatakse meditsiinis.

Seebi soobast toodetakse glütseriini.

Vees lahustumisel seep osaliselt hüdrolüüsub ning lahus omandab vaba leelise tõttu aluselise reaktsiooni:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

Varem arvati, et seebi puhastusvõime ongi seletatav leelise tekkimisega. Seebi pesemistoime seletus on tegelikult väga keerukas ja

seotud vee pindpinevuse vähenemisega. Seebi mõjul suureneb vee märgamisvõime ning pestaval esemel olevad mustuseosakesed eralduvad kergemini.

Karedas vees seep ei vahuta, sest moodustuvad vees raskesti lahustuvad kaltsiumi- või magneesiumisoolad:

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca \downarrow + 2Na^+$$

Karedas vees pesemisel suureneb seebikulu, kuna suur osa seebist läheb kaltsiumi- ja magneesiumisoolade kõrvaldamiseks, s. t. vee pehmendamiseks.

Toidurasvade säästmiseks on hakatud seebi valmistamisel kasutama rasvhappeid, mis pole toodetud toiduainetest, vaid näiteks parafiini oksüdatsioonil. Seepide kõrval on üha enam hakatud kasutama sünteetilisi pesemisvahendeid.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Miks ei või seepi keeta alumiiniumkatlas?
2. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste läbiviimiseks: heksadekaan → kloroheksadekaan → heksadekanool → heksadekanaal → heksadekaanhape.

. . .

3. Mitu kilogrammi vesinikku kulub 50 kg oleiinhappe hüdrogeenimiseks, kui viimases on 2% lisandeid? Kui suur oleks selle vesiniku ruumala normaaltingimustel?
4. Mitu grammi 20%-list naatriumhüdroksiidi lahust kulub 20 g heksadetseenhappe neutraliseerimiseks?
5. Mitu milliliitrit 15%-list naatriumhüdroksiidi lahust (tihedus 1,18) kulub 10 g heksadekaanhappega reageerimiseks?

X. ESTRID.

- *Esterifikatsioon*
- *Estrite nimetuste tuletamine*
- *Estrite hüdrolüüs*
- *Estrite füüsikalised omadused*

Estrid on hapete ja alkoholide reageerimissaadused. Üldkujul võib estri moodustumist väljendada järgmiselt:

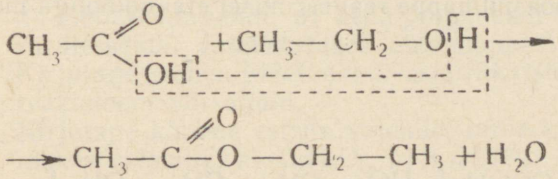
hape + alkohol = ester + vesi

Estri tekkimise reaktsiooni nimetatakse esterifikatsiooniks.

Etaanhappe ja etanooli segu soojendamisel väävelhappe kui katalüsaatori juuresolekul tekib etaanhappe etüülester ehk etüületanaat (etüülatsetaat):

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow \underset{\text{etüületanaat}}{CH_3COOCH_2CH_3} + H_2O$$

ehk:



Võrreldes etüületanaadi valemit etaanhappega, näeme, et etaanhappe vesiniku asemel on etüülradikaal. Kuna etaanhappe soolasid nimetatakse etanaatideks, siis saamegi estri nimetuseks etüületanaat. Mõnikord nimetatakse estreid ka estrit moodustava happe ja alkoholi radikaali nimetuse järgi, näiteks etaanhappe etüülester.

Kaasaegsete uurimismeetoditega on selgitatud esterifikatsioonireaktsiooni kemism. Kasutades alkoholi, mille hüdroksüülrühma hapnikuks on hapniku isotoop ^{18}O, selgus, et isotoop jääb estri

koostisse, mitte aga vette. Järelikult kulgeb reaktsioon järgmiselt:

$$CH_3CO\boxed{OH} + CH_3{}^{18}O\boxed{H} \rightarrow CH_3CO^{18}OCH_3 + H_2O$$

Estri tekkimise reaktsioon kuulub tasakaalureaktsioonide hulka: alkoholist ja happest tekib ester ja vesi, vee toimel aga ester laguneb. Estri lagunemist alkoholiks ja happeks nimetatakse e s t r i h ü d r o l ü ü s i k s (seebistumiseks). Seega võime kirjutada:

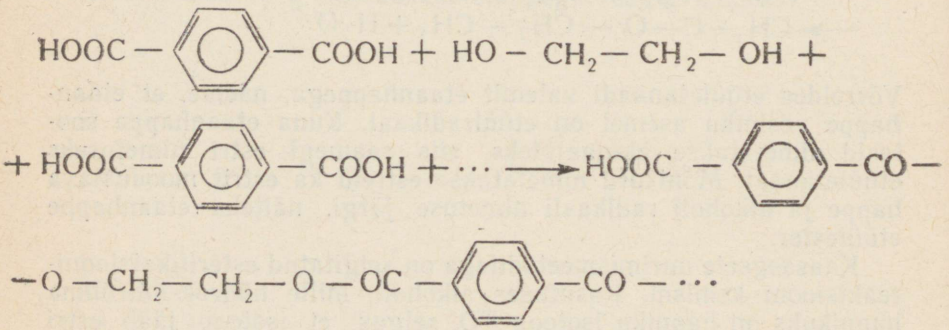
$$\text{hape} + \text{alkohol} \underset{\text{hüdrolüüs}}{\overset{\text{esterifikatsioon}}{\rightleftharpoons}} \text{ester} + \text{vesi}$$

Esterifikatsiooni soodustamiseks kasutatakse tingimusi, millega saab mõjutada tasakaalureaktsioonide kulgemist: võetakse ühte lähteainet liias ja kõrvaldatakse reaktsiooni keskkonnast pidevalt kas estrit või vett.

Estrid on tavaliselt meeldiva lõhnaga vedelikud või tahked ained. Kõrgemate hapete ja alkoholide estrid on lõhnata. Estrid keevad madalamal temperatuuril kui vastavad alkoholid või karboksüülhapped. Estrid on veest kergemad.

Paljudel estritel on meeldiv puuviljalõhn ning neid tarvitatakse puuviljaessentside valmistamiseks ja parfümeeriatööstuses. Estritel on hea lahustamisvõime, seepärast kasutatakse neid värvide ja lakkide lahustina.

1,4-benseendikarboksüülhappe reageerimisel etaandiooliga moodustub polüester:



Nimetatud estrit kasutatakse tehiskiu lavsaani valmistamiseks. Lavsaankiud on tugevad, elastsed, sooja-, valgus- ja kulumiskindlad. Lavsaanist valmistatud riietusesemed on kortsumiskindlad.

Estreid leidub rikkalikult looduses. Lillede, puuviljade ning marjade aroom on tingitud eeterlikest õlidest, mille üheks koostisosaks on estrid.

Tabel 13.

Estrite leidumisest.

Nimetus	Valem	Leidub
Etüülmetanaat	$HCOOCH_2CH_3$	rummis
Isobutüülmetanaat	$HCOOCH_2CH(CH_3)_2$	vaarikas
Pentüületanaat	$CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	banaanis
Isopentüületanaat	$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	pirnis
Etüülpropanaat	$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$	apelsinis
Etüülbutanaat	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	ananassis

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuletage järgmiste estrite nimetused: a) $HCOOCH_2CH_3$, b) CH_3COOCH_3, c) $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$, d) $HCOOCH_2CH_2CH_3$.
2. Seletage esterifikatsioonireaktsiooni kemismi.
3. Lähtudes esterifikatsioonireaktsioonist kui tasakaalureaktsioonist, põhjendage, kuidas neljal eri viisil võib mõjutada reaktsiooni tasakaalu.
4. Kirjutage võrrandid: a) metüületanaadi, b) etüülmetanaadi, c) metüülbutanaadi, d) etüülpropanaadi saamiseks.
5. Pirniessentsi valmistatakse etaanhappest ja isopentanoolist. Kirjutage isopentüületanaadi esterifikatsiooni- ja hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.
6. Kirjutage kõikide estrite valemid, mille koostis vastaks järgmisele valemile: a) $C_4H_8O_2$, b) $C_5H_{10}O_2$.

. . .

7. Mitu grammi etüülbutanaati tuleb lahustada 50 ml etanoolis (tihedus 0,8), et saada 0,8%-list ananassiessentsi lahust?
8. 20 ml etüületanaati (tihedus 0,9) lahustati 250 ml etanoolis (tihedus 0,8). Mitme protsendiline lahus saadi?
9. 50 g etüületanaadist hüdrolüüsus 80%. Mitu grammi etanooli ja etaanhapet tekkis seejuures?
10. Mitu grammi etaanhapet ja 95%-list etanooli kulub 10 g etüületanaadi saamiseks, kui etanooli tuleb võtta 30%-lises ülehulgas?

XI. RASVAD.

§ 1. RASVADE LEIDUMINE JA STRUKTUUR.

- *Rasvad kui estrid*
- *Rasvade agregaatoleku sõltuvus molekuli ehitusest*
- *Rasvade hüdrolüüs*

Rasvad on energiarikkaks toidukomponendiks. Nende energeetiline väärtus on üle kahe korra suurem kui valkudel ja süsivesikutel. Rasv talletub nahaaluses koes ning muudes organites. Seda rasva kasutab organism siis, kui toidu energeetilisest väärtusest ei piisa organismi elutalitlusteks.

Rasvad esinevad peaaegu kõikides loom- ja taimorganismides. Värsketes köögi- ja puuviljades ning marjades on rasvu kuni 1%. Pähklites, õliseemnetes ja loomakasvatussaadustes on rasvasisaldus kõikuv, ulatudes isegi üle 50%. Sulatatud rasvas, toiduõlides, võis ja margariinis ulatub rasvasisaldus kuni 99%-ni.

Keemiliselt kuuluvad rasvad estrite hulka.

Rasvad on rasvhapete ja propaantriooli (glütseriini) estrid.

Võttes rasvhappeks steariinhappe, saame rasvale tristearii järgmise struktuurivalemi:

$$\begin{array}{l} CH_2-OOC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OOC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-OOC-C_{17}H_{35} \end{array}$$

Puhtad rasvad on värvuseta, lõhnata ja maitseta. Looduslike rasvade värvus, maitse ja lõhn on põhjustatud mitmesugustest lisanditest. Nii on koorevõis veel valke, süsivesikuid, orgaanilisi happeid ja soolasid, mis annavad võile iseloomuliku maitse, värvi ja lõhna. Rasvad on veest kergemad. Maismaaloomade rasvad (veise-, lamba-, searasv) on tavalistel tingimustel tahked, mere-

loomade rasvad (hülge-, vaalarasv) aga vedelad. Rasvade agregaatolek sõltub nende koostisse kuuluvast rasvhappe radikaalist. Küllastunud rasvhapete puhul on rasv toatemperatuuril tahke, küllastumata rasvhapete puhul aga vedel.

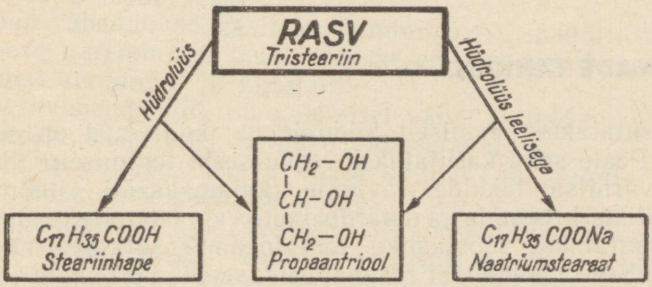
Rasvad vees ei lahustu, kuid lahustuvad orgaanilistes lahustites (eetris, bensiinis, alkoholis).

Rasvade tähtsaks keemiliseks omaduseks on hüdrolüüs. Fermentide toimel hüdrolüüsub toiduainetes sisalduv rasv kui ester rasvhapeteks ja propaantriooliks. Niisugune protsess toimub seedetraktis ferment lipaasi toimel:

$$\begin{array}{l} CH_2-OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-OOCC_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COOH$$

Tekkinud propaantriool ja karboksüülhapped oksüdeeruvad osaliselt süsinikdioksiidiks ja veeks ning oksüdatsioonireaktsioonidel vabanevat energiat kasutab organism elutegevuseks. Osa propaantrioolі ja rasvhappeid on lähteaineks, millest kehas sünteesitakse rasvkude: see protsess on vastupidine rasvade hüdrolüüsile.

Rasvade hüdrolüüsi viiakse tööstuses läbi kas temperatuuril 200° C ja rõhul 20 at vee toimel või keetmisel naatriumhüdroksiidi lahusega. Viimasel juhul saadakse propaantriool ja rasvhapete naatriumisoolad — seep.



Joonis 78. Rasva hüdrolüüs.

§ 2. RASVADE HÜDROGEENIMINE.

- *Rasvõlide iseloomulikud omadused*
- *Hüdrogeenimisprotsess*

Paljude kalade ja mereloomade (hüljes, vaal) rasv ja taimerasvad on toatemperatuuril vedelad. Vedelaid rasvu nimetatakse rasvõlideks, sageli ka õlideks. Tahked rasvad erinevad vedelatest sellepoolest, et tahkete rasvade koostisse kuuluvad küllastunud rasvhapete estrid. Rasvõlide koostisse kuuluvad aga küllastumata rasvhapete estrid, mis sisaldavad rasvhappe radikaalis 2, 4 või 6 kaksiksidet. Niisugused küllastumata rasvhapped on inimorganismi elutegevuseks väga vajalikud ning neid nimetatakse vitamiiniks F. Küllastumata rasvhapped oksüdeeruvad õhus kergesti, nad lõhustuvad ja tekitavad ebameeldiva lõhnaga ühendeid — rasvad räästuvad. Niisuguseid rasvu ei tohi toiduks kasutada. Räästumise vältimiseks rasvu hüdrogeenitakse.

Hüdrogeenimisprotsessil muudetakse rasvõlide küllastumata rasvhapped vesinikuga küllastunuks, nii muutuvad vedelad rasvõlid tahkeks salomassiks. Hüdrogeenimisprotsess viiakse läbi autoklaavis madalal rõhul (3 at), temperatuuril umbes 200° C, nikkelkatalüsaatori manulusel. Salomassist valmistatakse margariini.

Rasvu saadakse loomsest ja taimsest toorainest. Loomsed rasvad sulatatakse rasvkoest või pressitakse välja kuumalt. Taimedes on rasvad koondunud peamiselt seemnetesse. Taimerasvad eraldatakse kuumpressimisel (puuvilla-, pähkli-, oliiviõli) või ekstraheerimisel. Viimasel juhul taimeseemned purustatakse ja käsitletakse siis orgaanilise lahustiga, mis lahustab seemnemassist rasva välja.

§ 3. RASVADE TÄHTSUS.

Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena, kuna neil on suur toiteväärtus. Peale selle kasutatakse rasvu seebi tootmisel. Õlisid kasutatakse värnitsa, lakkide, ravimite (kalamaksaõli, riitsinusõli), kosmeetiliste kreemide ja määrdeainete valmistamiseks. Suurt tähelepanu osutatakse tööstusliku toorainena kasutatava rasva asendamisele. See tähendab, et rasvhappeid, seepi ja propaantriooli tuleb toota sünteetiliselt. Rasvhappeid saadakse parafiini töötlemisel, propaantriooli aga propeenist. Rasv kui tooraine asenda-

takse sel juhul nafta-, kivisõe- või põlevkivisaadustega. Keemiatehastes toodetavad sünteetilised ühendid, mis asendavad toidutoorainet, säästavad niiviisi toiduaineid.

§ 4. SÜNTEETILISED PESEMISVAHENDID.

- *Seepide pesemisomadusi mõjutavad tegurid*
- *Sünteetiliste pesemisvahendite eeliseid*

Seepide kasutamisel on mitmeid puudusi. Karedas vees, mis sisaldab lahustunud kaltsiumi- ja magneesiumisoolasid, tekivad raskesti lahustuvad rasvhapete kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Väheneb seebi kontsentratsioon vees ja alaneb pesemisvõime, seepärast peseb seep halvasti mere- ja karedas kaevuvees. Seebiga ei saa pesta happelises keskkonnas. Seebi tootmiseks tuleb kasutada toidurasvu. Kuna seebikulu nii koduses majapidamises kui ka tööstuses on väga suur, siis vajab seebitööstus ka tohutult rasvu.

Pärast Teist maailmasõda hakkasid levima sünteetilised pesemisvahendid. Neid saadakse mitmel viisil, näiteks kõrgemate alkoholide reageerimisel väävelhappega ja reaktsioonisaaduse neutraliseerimisel. Kõrgema alkoholi radikaalis on tavaliselt 10—20 süsiniku aatomit.

$$R-OH+H_2SO_4 \rightarrow R-O-SO_3H+H_2O$$

Sel teel saadakse pesemisvahendeid üldvalemiga $R-OSO_3Na$. Viimaseid nimetatakse tipoolitüüpi pesemisvahenditeks.

Sünteetiliste pesemisvahendite eelised on järgmised:

a) nad lahustuvad hästi vees (ka karedas vees); ei moodusta kaltsium- ja magneesiumioonidega lahustumatuid sademeid; nendega saab pesta merevees;
b) nad vähendavad hästi vee pindpinevust, mistõttu vesi märgab pesu paremini ja mustuseosakesed eralduvad pestavalt esemelt kergemini ja kiiremini;
c) pesuvahendi kulu on pesemisel väike ja nad on pulbrilise või vedela oleku tõttu kergesti käsitsetavad;
d) nende pesemistoime avaldub külmas või leiges vees: kaob vajadus pesu keetmise järele.

Tegelikult on aga sünteetilistel pesemisvahenditel seepidega võrreldes ka puudusi. Tavalist seebivett kasutavad bakterid, mikroorganismid lagundavad ja assimileerivad seebi molekuli. Mõned sünteetilised pesemisvahendid ei ole bioloogiliselt omastatavad ja reostavad veekogusid ning pinnast. Nüüd ongi keemikute pingu-

tused suunatud niisuguste pesemisvahendite sünteesile, mis oleksid bakteritele vastuvõetavaks toiduks ning ei halvendaks ega rikuks looduslikku vett.

ENSV Tööpunalipu ordeniga autasustatud Teaduste Akadeemia Keemia Instituudis töötati välja sünteetiliste pesemisvahendite tootmise tehnoloogia. Lähteainena kasutatakse põlevkiviõli ja gaasbensiini. Põlevkivikeemiakombinaadis «Kiviõli» on valminud sünteetiliste pesemisvahendite tsehh.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millest on tingitud puhaste ja looduslike rasvade erinevused?
2. Milline struktuuriline erinevus on vedelatel ja tahketel rasvadel?
3. Iseloomustage rasvade a) hüdrolüüsi, b) hüdrogeenimist, c) seebistamist.
4. Mida kujutavad endast ja mille poolest erinevad stearііn ja parafiin?
5. On antud kaks määrdeaineproovi. Üks on saadud naftakrakkimissaadustest, teine loomsetest rasvadest. Kuidas eristada neid?
6. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste estrite tekkimise ja hüdrolüüsi kohta: a) tripalmitiin, b) tristeariin, c) trioleiin.
7. Rasva täielikul hüdrolüüsil saadi 0,5 kg stearііnhapet. Mitu kilogrammi tristeariini hüdrolüüsus?

. . .

8. Trioleiini hüdrogeenimisel saadakse tristeariini. Mitme protsendi võrra suureneb reaktsioonisaaduse mass?
9. Kui palju glütseriini ja stearііnhapet tuleks võtta ühe kilogrammi tristeariini sünteesimiseks, oletades, et esterifikatsioonireaktsioon kulgeb 75% ulatuses?
10. Tristeariini reageerimisel naatriumhüdroksiidiga tekkis 10 kg glütseriini. Mitu kilogrammi tristeariini hüdrolüüsus?
11. Hüdrogeeniti 50 kg trioleiini. Mitu a) kuupmeetrit, b) kilogrammi vesinikku selleks kulus?

XII. SÜSIVESIKUD.

Süsivesikud sisaldavad süsinikku, vesinikku ja hapnikku. Nad on oma nimetuse saanud sellest, et vesiniku ja hapniku aatomite suhe on nende molekulides sama kui vees. Süsivesikute koostist võib avaldada üldvalemiga:

$C_mH_{2n}O_n$ ehk $\boxed{C_m(H_2O)_n.}$

Tuntakse aga aineid, mille valem vastab süsivesikute üldvalemile, kuid mis süsivesikute hulka oma struktuuri ja omaduste tõttu ei kuulu, näiteks etaanhape [CH_3COOH ehk $C_2(H_2O)_2$].

Nimetuse süsivesikud võttis kasutusele 1844. a. Tartu ülikooli professor K. Schmidt. Hiljem avastati küll aineid, mis omaduste poolest kuuluvad süsivesikute hulka, kuid mille koostis ei vasta täpselt valemile $C_mH_{2n}O_n$. Sellest hoolimata on nimetus *süsivesikud* säilinud ja üldvalem $C_mH_{2n}O_n$ on kehtiv enamiku süsivesikute kohta. Seejuures *m* ja *n* arvulised väärtused on sageli ühesugused ($C_mH_{2m}O_m$).

Süsivesikud jagunevad kolme suurde rühma: 1) monosahhariidid (monoosid), 2) disahhariidid, 3) polüsahhariidid (polüoosid).

Monosahhariidides on süsiniku aatomeid vähe, tavaliselt 5 või 6. Tähtsaimaks monosahhariidiks on glükoos ehk viinamarjasuhkur, mis sisaldab 6 süsiniku aatomit — $C_6H_{12}O_6$.

Monosahhariidide molekulid võivad teatud tingimustel liituda üksteisega suuremateks molekulideks. Nii näiteks eraldub kahe monosahhariidi molekuli liitumisel üks molekul vett ja tekib uus süsivesik — disahhariid:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Disahhariidide hulka kuuluvad näiteks sahharoos (roo- ehk peedisuhkur), laktoos (piimasuhkur) jt. ained.

Enam kui kahe monosahhariidi molekuli liitumisel ja vee molekulide eraldumisel tekivad juba keerukama koostisega süsivesikud — polüsahhariidid:

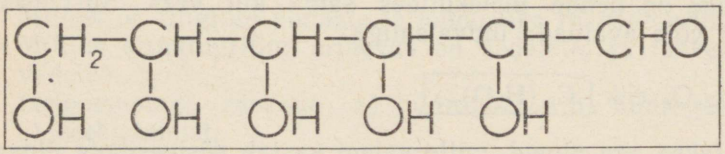
$$n C_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$$

n monoosi molekuli — üks polüsahhariidi molekul

Polüsahhariidid on tärklis, tselluloos ja mitmed teised ained.

§ 1. GLÜKOOS JA FRUKTOOS.

1. GLÜKOOS.

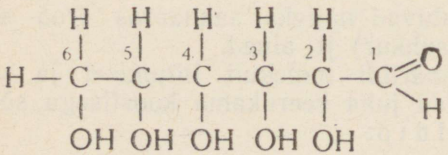


- *Glükoos looduses*
- *Glükoosi füüsikalised omadused*
- *Glükoosi molekuli ehitus*
- *α- ja β-glükoos*

Glükoos on looduses väga levinud. Ta esineb puu- ja juurviljades, marjades, lehtedes ja õites. Eriti rohkesti on teda viinamarjades, millest tuleneb ka tema rahvapärane nimetus — viinamarjasuhkur. Glükoos kuulub mee koostisse. Teda leidub rakkudes ja veres.

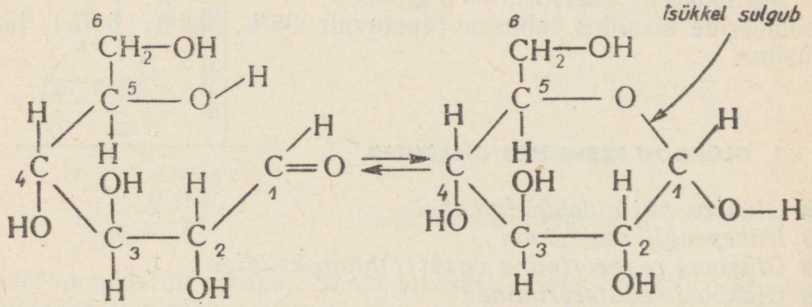
Glükoos on magusa maitsega (veidi vähem magus kui roosuhkur) valge kristalne aine, mis lahustub hästi vees.

Glükoosi molekulivalem on $C_6H_{12}O_6$. Glükoosi molekuli ehituse uurimisel selgitati, et glükoos annab aldehüüdidele iseloomulikke reaktsioone, näiteks hõbepeegli reaktsiooni, järelikult sisaldab glükoosi molekul aldehüüdrühma. Glükoosil on ka alkoholide omadused. Ta molekuli kuulub viis hüdroksüülrühma. Seega võime glükoosi struktuurivalemi kirjutada järgmiselt (süsiniku aatomid on nummerdatud):

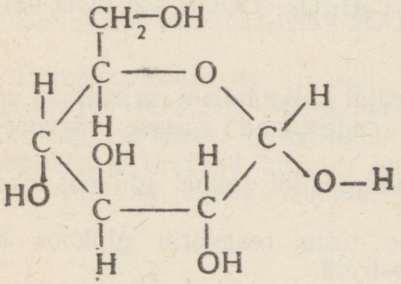


Aldehüüd- ja hüdroksüülrühmade esinemise tõttu kuulub glükoos aldehüüdalkoholide hulka.

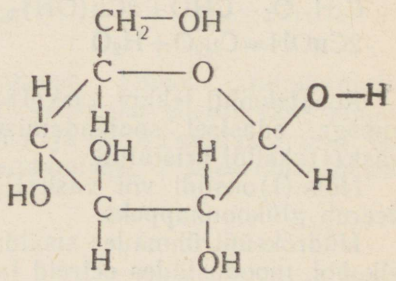
Glükoosi molekuli süsiniku aatomite ahel ei ole sirgjooneline, vaid kaardunud, kusjuures aldehüüdrühm on väga lähedal viiendale süsiniku aatomile. Aatomite vastastikuse mõju tulemusena kulgeb keemiline reaktsioon ja moodustub tsükliline struktuur:



Uurimused kinnitavad, et glükoos on kristalsena tsüklilise struktuuriga, lahustumisel vees tsükkel osaliselt avaneb ja tekib ahelvorm. Viimast sisaldub lahuses aga väga vähe (vaid protsendi murdosa). Kui kujutada glükoosi struktuurivalemit tasapinnalisena (milles tasapinnalise tsükli moodustavad viis süsiniku ja üks hapniku aatom), siis näeme, et esimese ja teise süsiniku aatomi juures asuvad hüdroksüülrühmad on ühel ja samal pool tasapinda. Niisugust glükoosi nimetatakse α-glükoosiks (alfa-glükoos). Glükoosi lahustamisel vees tekib osaliselt ka niisuguse struktuuriga glükoos, milles esimese ja teise süsiniku aatomi juures paiknevad hüdroksüülrühmad on teine teisel pool tasapinda. Sellist glükoosi isomeeri nimetatakse β-glükoosiks (beeta-glükoos). α- ja β-glükoos ning glükoosi ahelvorm on isomeerid.



α-glükoos



β-glükoos

Glükoosi vesilahus sisaldab 36% α-glükoosi, 64% β-glükoosi ja 0,2% ahelvormi.

Kõik need isomeerid on vesilahuses dünaamilises tasakaalus. Tegelikult valitseb seega olukord, et kui üks isomeer astuks keemilisse reaktsiooni ja muunduks, siis moodustub teda teistest isomeeridest:

α-glükoos ⇄ ahelvorm ⇄ β-glükoos

Isomeeride sisaldus lahuses (vastavalt 36%, 0,2%, 64%) jääb püsima.

2. GLÜKOOSI KEEMILISED OMADUSED.

- *Glükoos kui aldehüüdalkohol*
- *Hõbepeegli reaktsioon*
- *Glükoosi reageerimine vask(II)hüdroksiidiga*
- *Glükoosi redutseerimine*
- *Alkohol- ja piimhappeline käärimine*

Tingituna aldehüüd- ja hüdroksüülrühmade sisaldusest on glükoosil aldehüüdi ja alkoholi omadused.

Aldehüüdrühm oksüdeerub hõbeoksiidi toimel karboksüülrühmaks. Märkides lihtsuse mõttes glükoosi $C_6H_{12}O_6$ valemi teisel kujul — $C_5H_{11}O_5-CHO$ — võime kirjutada järgmise oksüdatsioonireaktsiooni võrrandi:

$$C_5H_{11}O_5-CHO+Ag_2O \rightarrow C_5H_{11}O_5-COOH+2Ag\downarrow$$

Hõbe sadestub soojendamisel reaktsiooninõu seintele hõbepeeglina, lahusesse tekib glükoosist g l ü k o o n h a p e.

Soojendamisel reageerib glükoosi lahus vask(II)hüdroksiidiga:

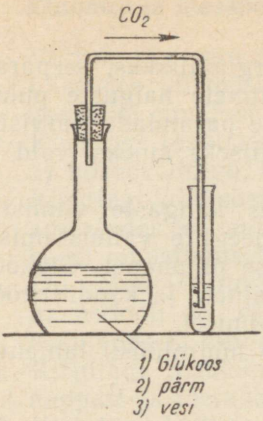
$$C_5H_{11}O_5-CHO+2Cu(OH)_2 \rightarrow C_5H_{11}O_5-COOH+2CuOH+H_2O$$
$$2CuOH=Cu_2O+H_2O$$

Reaktsioonil tekkiv vask(I)oksiidi kolloidlahus on kollase värvusega, edasisel soojendamisel sadestuvad punase värvusega vask(I)oksiidi kristallid.

Hõbe(I)oksiidi või vask(II)hüdroksiidi toimel glükoos oksüdeerub glükoonhappeks.

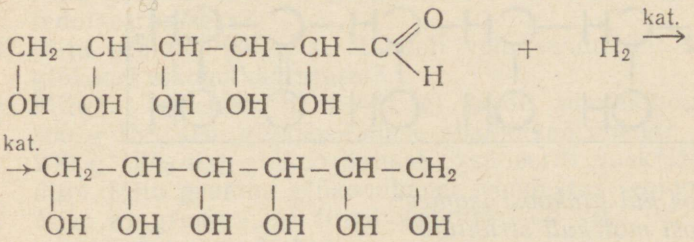
Hüdroksüülrühmade sisalduse tõttu reageerib glükoos kui alkohol, moodustades eetreid ja estreid.

Aldehüüdide tundmaõppimisel selgus, et aldehüüdi redutseeri-



Joonis 79. Alkoholkäärimine.

misel moodustub alkohol. Sama protsess toimub ka glükoosi aldehüüdrühmaga ning seejuures moodustub kuuealuseline alkohol:



Glükoosile iseloomulikuks omaduseks on käärimine. Mikroorganismide (pärmseente) elutegevusel võib glükoos muutuda alkoholiks (joonis 79):

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2\uparrow$$

Piimhappebakterite mõjul laguneb glükoos piimhappeks [$CH_3CH(OH)COOH$]. Piimhappelist käärimist kasutatakse juustu tootmisel, rukkileiva taina, hapupiima ja kefiiri valmistamisel. Ka köögiviljade (kapsad, kurgid) hapendamisest ja sileerimisprotsessidest võtavad piimhappebakterid osa.

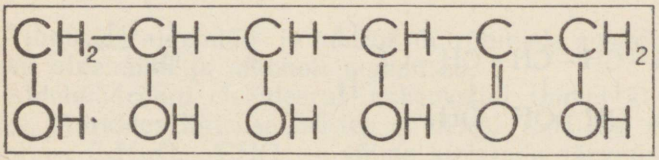
3. GLÜKOOSI KASUTAMINE.

Glükoos on vere koostisosa, ta on energiaallikaks, seepärast kasutatakse glükoosi ja tema lahuseid mitmete haiguste puhul. Glükoosi väärtuslikuks omaduseks on võime parandada närvisüsteemi talitlust, olles mitte ainult energeetiliseks aineks, vaid ka stimulaatoriks.

Glükoosi rakendatakse tekstiilitööstuses kangaste viimistlemisel ja värvimisel ning redutseerijana peeglite valmistamisel. Glükoosi piimhappelisel käärimisel saadakse piimhapet. Glükoosi sisaldavat tärklissiirupit kasutatakse toiduainete ja kondiitritööstuses marmelaadi, karamelli ja küpsiste tootmisel.

Tööstuslikult saadakse glükoosi tärklise hüdrolüüsil lahjendatud hapete toimel.

4. FRUKTOOS.



- *Fruktoos kui glükoosi isomeer*
- *Fruktoosi molekuli struktuur*

Fruktoos on glükoosi isomeer, ka fruktoosi molekulivalemiks on $C_6H_{12}O_6$. Struktuuriline erinevus glükoosi ja fruktoosi vahel seisneb selles, et glükoosi molekuli koostisse kuulub aldehüüdrühm ($-CHO$), fruktoosi koostisse aga ketorühm (karbonüülrühm $>C=O$). Hüdroksüülrühmad kuuluvad nii glükoosi kui fruktoosi molekuli koostisse.

Ka fruktoos esineb tsüklilisel kujul (viie- või kuueliikmelise tsüklina).

Fruktoosi leidub peaaegu kõikides marjades ja puuviljades, millest on tuletatud ka tema rahvapärane nimetus *puuviljasuhkur*. Rikkalikult leidub fruktoosi mees.

Fruktoos on vees hästi lahustuv kristalne aine. Peedi- ehk roosuhkrust on ta peaaegu kaks korda magusam. Kuna fruktoosi molekulis puudub aldehüüdrühm, ei anna ta ka hõbepeegli reaktsiooni.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge ja iseloomustage α- ja β-glükoosi struktuuri.
2. Lähtudes glükoosi struktuurivalemist iseloomustage glükoosi keemilisi omadusi.
3. Kirjutage reaktsiooni võrrandid glükoosi oksüdeerumise kohta a) hõbeoksiidiga, b) vask(II)hüdroksiidiga.
4. Kirjutage glükoosi piimhappelise käärimisreaktsiooni võrrand, arvestades, et muid reaktsioonisaadusi piimhappe kõrval glükoosi lõhustumisel ei teki.
5. On antud järgmised ained: a) glükoosi, b) fruktoosi, c) propaantriooli ja d) metanaali vesilahus. Milliseid reaktiive kasutades ja kuidas võib neid aineid eristada?
6. Kirjutage reaktsiooni võrrand estri tekkimise kohta glükoonhappest ja metanoolist.
7. Kirjutage kõikide glükoosi isomeeride valemid.

. . .

8. Mitu grammi 10%-list glükoosi lahust kulub 0,2 g hõbeoksiidi redutseerimiseks?
9. Mitu grammi 95%-list etanooli võib saada ühe kilogrammi glükoosi alkoholkäärimisel?
10. Mitu a) grammi, b) liitrit, c) mooli süsinikdioksiidi tekib 300 g 15%-lise glükoosilahuse alkoholkäärimisel?
11. 200 g 10%-list glükoosilahust oksüdeeriti vask(II)hüdroksiidiga. Mitu grammi glükoonhapet moodustus seejuures?
12. Mitu a) grammi, b) liitrit vesinikku on vaja 0,5 mooli glükoosi redutseerimiseks?

§ 2. SAHHAROOS.

$C_{12}H_{22}O_{11}$

1. SAHHAROOSI LEIDUMINE JA OMADUSED.

- *Karamell*
- *Sahharoosi hüdrolüüs*
- *Invertsuhkur*
- *Kaltsiumsahharaat*

Sahharoosi tuntakse peedi- ehk roosuhkru nimetuse all. Nimetused *peedisuhkur* ja *roosuhkur* on tuletatud sellest, kas suhkru saamise lähteaineks on suhkrupeet või suhkruroog.

Sahharoos on taimeriigis väga levinud aine: koos glükoosiga

leidub teda taimelehtedes ja viljades. Suuremal määral leidub sahharoosi veel vahtra- ja kasemahlas ning maisis.

Sahharoosi molekulivalem on $C_{12}H_{22}O_{11}$.

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 185° C ning tardub jahtumisel nn. põletatud suhkruks. Sahharoosi soojendamisel sulamispunktist veidi kõrgemal temperatuuril värvub ta pruuniks mõrkja maitsega aineks, mida nimetatakse karamelliks. Karamelli kasutatakse kondiitritööstuses.

Sahharoos on võimeline reageerima veega, s. t. hüdrolüüsuma. Seejuures lõhustub sahharoosi molekul pärast ühe vee molekuli liitumist kaheks — glükoosi ning selle isomeeri fruktoosi molekuliks:

$$\underset{\text{sahharoos}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoos}}{C_6H_{12}O_6}$$

Glükoosi ja fruktoosi segu nimetatakse invertsuhkruks. Invertsuhkur on mee peamiseks koostisosaks.

Vee toimel hüdrolüüsub sahharoos väga aeglaselt. Protsess kiireneb aga miljoneid kordi fermentide või katalüsaatorite (lahjendatud happed) toimel.

Kaltsiumhüdroksiidi toimel moodustab sahharoos kaltsiumsahharaadi:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3Ca(OH)_2$$

Suhkur on tähtis toiduaine. Et suhkru kontsentreeritud lahustes ei arene hallitus- ja pärmseened, kasutatakse suhkrut toiduainete konservimisel (kondenseeritud piim, keedised).

2. SAHHAROOSI TOOTMINE.

Nõukogude Liidus toodetakse sahharoosi suhkrupeetidest. Suhkrupeedid lõigatakse vastava lõikemasina abil õhukesteks viiludeks, mis seejärel asetatakse spetsiaalsetesse nõudesse — difuusoritesse, kus kuuma vee abil suhkur neist välja uhutakse.

Esialgselt saadud lahus on tumeda värvusega ja sisaldab mitmesuguseid orgaanilisi happeid (oblik-, sidrunhape), valkaineid ja teisi lisandeid. Orgaaniliste hapete neutraliseerimiseks ja lisan-

dite kõrvaldamiseks lisatakse kaltsiumhüdroksiidi, seejuures lisandid sadestuvad. Kaltsiumhüdroksiidi liia kõrvaldamiseks juhitakse lahusesse süsinikdioksiidi, mille toimel sadestub kaltsiumkarbonaat. Lisandid koos kaltsiumkarbonaadiga sadestuvad, sahharoos jääb aga lahusesse.

Suhkru lahus eraldatakse sademest ning kontsentreeritakse spetsiaalses aurustis suhkrusiirupiks. Suhkrusiirupi jahtumisel kristallub välja suhkur. Lahust, millest pole enam võimalik sahharoosi eraldada, nimetatakse melassiks ja kasutatakse söödapärmi või etanooli tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas eristada glükoosi sahharoosist a) füüsikaliste omaduste, b) keemiliste omaduste kaudu?
2. Kuidas võiks tõestada, et a) sahharoosi lahuse keetmisel hüdrolüüsi ei toimu, b) sahharoosi lahuse keetmisel väävelhappega toimub hüdrolüüs?

. . .

3. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi võib saada 100 g sahharoosi täielikul hüdrolüüsil?
4. 200 g 15%-list sahharoosi lahust hüdrolüüsiti väävelhappe manulusel. Mitu grammi glükoosi tekkis seejuures?
5. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi tekib 300 ml 50%-lise sahharoosi lahuse (tihedus 1,23) hüdrolüüsil, kui hüdrolüüs kulgeb 80% ulatuses?

§ 3. TÄRKLIS JA TSELLULOOS. $(C_6H_{10}O_5)_n$

Tärklis ja tselluloos kuuluvad looduslike kõrgmolekulaarsete ainete hulka. Vaatamata erinevatele omadustele ja struktuurile on neil ühesugune molekulivalem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Polümeeri elementaarlüli $C_6H_{10}O_5$ kujutab endast monosahhariidi molekuli osa. Polümerisatsiooniastme n väärtus ulatub sadadest kuni tuhandeteni.

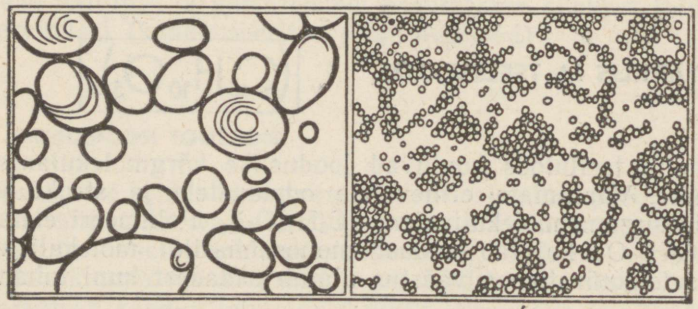
- *Tärklise molekuli struktuur*
- *Amüloos ja amülopektiin*
- *Tärklis kui polümeer*

Tärklis on taimeriigis väga levinud polüsahhariid, eriti rikkalikult leidub teda seemnetes (rukis, riis, nisu, mais) ja mugulates (kartul). Tärklis esineb taimerakkudes terakestena, mille kuju ja suurus sõltuvad taimeliigist. Näiteks on riisi tärkliseterad väga väikesed, kartuli tärkliseterad on aga suuremad ja kihilise ehitusega (joonis 80). Mikroskoobiga on võimalik määrata tärklise päritolu.

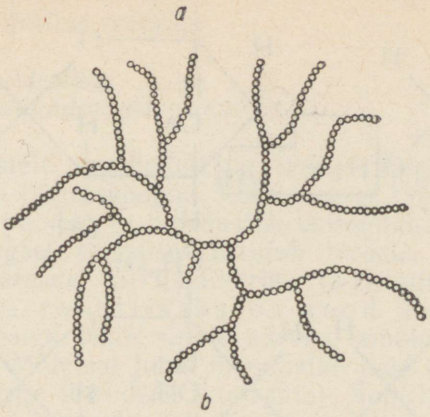
Keemilise analüüsiga selgitati, et tärklis sisaldab süsinikku, vesinikku ja hapnikku aatomite vahekorras 6:10:5, mis vastab valemile $C_6H_{10}O_5$. Niisuguste aatomirühmade — glükoosi jääkide — arvu kordumine tärklise molekulides näitab, et tärklis on kõrgmolekulaarne ühend. Tegelikult koosneb tärklis kahest ainest — amüloosist ja amülopektiinist. Looduslikus tärklises on tavaliselt 10—20% amüloosi ja 80—90% amülopektiini.

Amüloos kujutab endast glükoosi jääkide pikka ahelat. Amülopektiin koosneb samuti glükoosi jääkidest, kuid ahel ei ole sirge, vaid hargnenud. Joonisel 81 on võrdlevalt kujutatud amüloosi ja amülopektiini ehitust (väikesed ringikesed kujutavad aatomirühmi $C_6H_{10}O_5$).

Amüloosi ja amülopektiini põhjalik uurimine näitab, et aatomi-



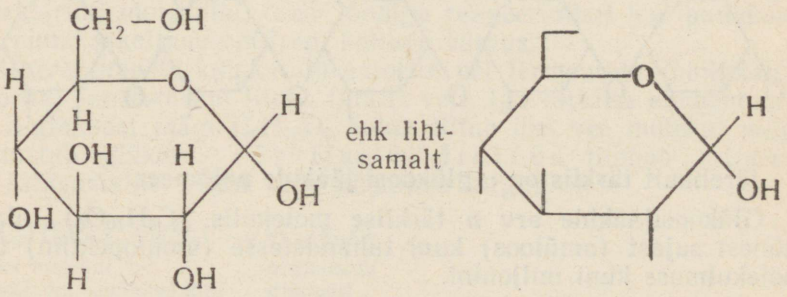
Joonis 80. Tärkliseterad: *a* — kartuli, *b* — riisi tärkliseterad.



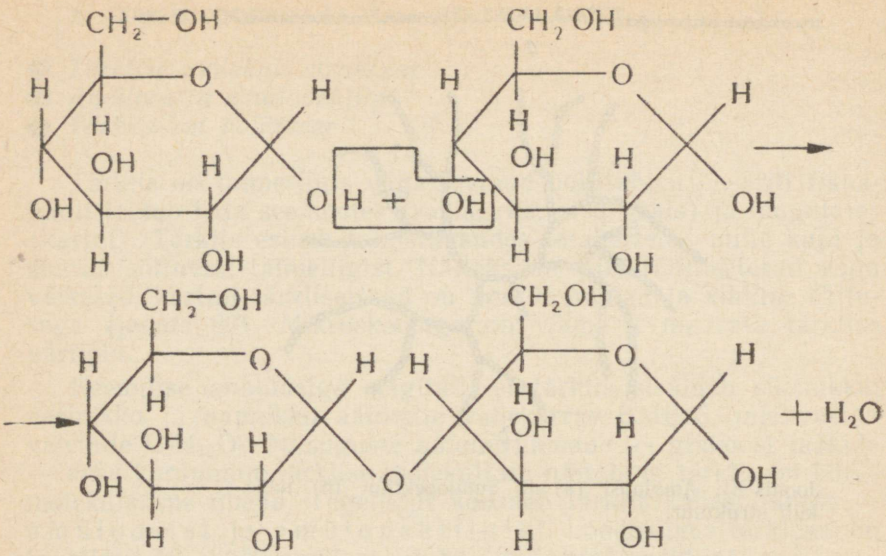
Joonis 81. Amüloosi (a) ja amülopektiini (b) molekuli struktuur.

rühm $C_6H_{10}O_5$ kujutab endast α-glükoosi jääki, kus üks vee molekul on eraldatud glükoosi molekulist.

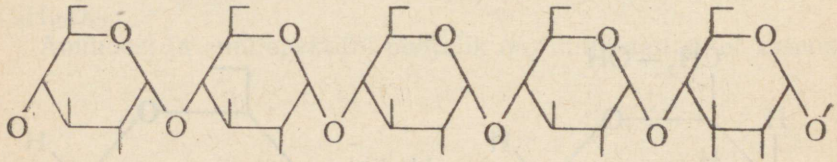
Kujutame α-glükoosi skemaatiliselt:



Kahe α-glükoosi molekuli reageerimisel eraldub vesi ja molekuli jäägid liituvad:



Järk-järgult ahel pikeneb ja nii võime amüloosi või amülopektiini molekuli sirgjoonelist osa kujutada järgmiselt:



Järelikult **tärklis on α-glükoosi jääkide polümeer.**

Glükoosijääkide arv n tärklise molekulis $(C_6H_{10}O_5)_n$ ulatub mõnest sajast (amüloos) kuni tuhandetesse (amülopektiin) ning molekulmass kuni miljonini.

- *Jood kui tärklise reaktiiv*
- *Dekstriin*
- *Tärklise hüdrolüüs*
- *Tärklise muundumine organismis*

Füüsikalistelt omadustelt on tärklis valge krudisev amorfne pulber. Ta on hügroskoopne. Külmas vees tärklis ei lahustu, kuumas vees ta pundub ja moodustab kolloidlahuse, mis jahutamisel ja kauemaaegsel seismisel muutub tardeks. Kolloidset tärklise lahust nimetatakse tärkliskiistriks ja kasutatakse liimimiseks.

Tärklise reaktiiviks on jood. Joodi lahuse reageerimisel amüloosiga tekib sinine värvus, amülopektiiniga aga violetne värvus. Mõlemal juhul moodustab jood omapärase ja keerulise struktuuriga ühendeid (klatraate). Soojendamisel need ühendid lagunevad kergesti. Kui tärklise lahusele lisada joodi lahust ja soojendada, siis lahuse sinine värvus kaob, sest ühendid lagunevad; jahtumisel aga ühendite taastekkimise tõttu ilmub värvus uuesti.

Tärklise kiirel kuumutamisel pikad amüloosi ja amülopektiini molekulid katkevad ning moodustavad tärklisega ühesuguse koostisega ained $(C_6H_{10}O_5)_x$, milles polümerisatsiooniastme x väärtus on väiksem kui tärklisel: $n > x$. Neid aineid nimetatakse dekstriiniks. Dekstriini kasutatakse liimimiseks. Dekstriini lahus reageerib joodiga tärklisest erinevalt. Olenevalt sellest, kui pika ahelaga on dekstriini molekulid, tekib joodiga reageerimisel kas punakaslilla, punakaskollane või isegi kollane värvus.

Mineraalhapete kui katalüsaatorite või fermentide (biokatalüsaatorite) juuresolekul liidab tärklis vett. Iga tärklise elementaarlüli, α-glükoosi jäägi $C_6H_{10}O_5$ kohta liitub üks vee molekul ning moodustub glükoos. Tärklise hüdrolüüs toimub astmeliselt. Lihtsustatult võime selle kirjutada järgmiselt:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

üks molekul amüloosi või amülopektiini — n molekuli glükoosi

Tärklise hüdrolüüsireaktsiooni avastas vene teadlane akadeemik K. Kirchhoff, kes tärklise soojendamisel väävelhappega sai glükoosi. Nimetatud menetlus leiab tööstuses kasutamist siirupi ja glükoosi tootmisel.

Tärklise hüdrolüüsireaktsioon kulgeb fermentide manulusel väga kiiresti. See reaktsioon algab juba suus, süljes oleva amülaasi

(ptüaliini koostisosa) toimel. Seepärast tunneme tärkliserikka toiduaine (näiteks leiva) küllaldasel mälumisel suus, et ta muutub magusamaks. Antud näitest selgub fermentide kui biokatalüsaatorite efektiivsem toime võrreldes mineraalhapetega. Happe sisaldus peab olema suurem, reaktsioon toimub soojendamisel ja siiski aeglasemalt kui fermentide mõjul.

Tärklis on energiarikas toitaine ning peamiseks süsivesikuks, mida organism kasutab oma elutegevusprotsessil. Toiduainetes (leivas, kartulis jm.) sisalduv tärklis lõhustub osaliselt juba suus fermentide toimel. Toimub tärklise hüdrolüüs. Kuna aga toit on suus ainult lühikest aega, ei jõua hüdrolüüsireaktsioon kulgeda lõpuni. Maos hüdrolüüsiprotsess lakkab, sest seal puuduvad süsivesikuid lõhustavad fermendid. Alles kaksteistsõrmiksooles jätkub süsivesikute lõhustumine monosahhariidideks. Tärklise hüdrolüüsil tekkinud glükoos imendub läbi sooleseina verre. Vere kaudu kantakse glükoos maksa, kus glükoosist sünteesitakse loomne tärklis — *glükogeen*. Glükogeeni molekul sarnaneb amülopektiiniga, kuid on veel enam hargnenud. Vastavalt organismi vajadustele glükogeen lõhustub glükoosiks ja kantakse vere kaudu organismis laiali. Glükoosi kasutavad organismi rakud ja koed energiaallikana. Glükoosi oksüdatsioonireaktsiooni võib üldkujul avaldada järgmiselt:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 686 \text{ kcal}$$

Oksüdatsioonireaktsioonil vabanevat energiat ei kasutata ainult soojusenergia näol keha püsiva temperatuuri säilitamiseks, vaid energiaallikana liikumisel, rakkude ülesehitamiseks, lihaste tööks jne.

Oksüdatsioonireaktsioonil ei vabane energia vahetult, vaid paljude keerukate vahereaktsioonide käigus. Nendest reaktsioonidest, nagu ka teistest organismis toimuvatest biokeemilistest protsessidest, võtab osa energiarikas, nn. *makroergiline ühend adenosiintrifosforhape* (ATF). ATF on keeruka struktuuriga ühend, milles adenosiin on seotud kolme fosforhappejäägiga. Tähistades adenosiini tähega A ja fosforhappejääki tähega F, võime adenosiintrifosforhappe valemi kirjutada järgmiselt: A—F~F~F. Valemist järeldub, et üks fosforhappejääk on seotud tavalise keemilise sidemega, kaks ülejäänud fosforhappejääki on seotud makroergilise sidemega (tähistus ~). Makroergiline side erineb tavalistest keemilistest sidemetest selle poolest, et tema katkemisel vabaneb 3—4 korda rohkem energiat kui tavalise keemilise sideme katkemisel.

- *Fotosünteesireaktsioon*
- *Tärklisstirup*

Tärklis tekib taimede rohelistes lehtedes. Tärklise tekkimise küsimuse selgitamisega on tihedalt seotud orgaaniliste ainete süntees anorgaanilistest ainetest, sest taimelehtedes muunduvad anorgaanilised ained — süsinikdioksiid ja vesi — orgaaniliseks aineks — tärkliseks. See protsess toimub taimelehe rakkudes leiduvates klorofülliterakestes. Päikesevalguses seovad klorofülli sisaldavad taimed õhust süsinikdioksiidi ja muudavad selle orgaanilisteks ühenditeks, eritades samal ajal vaba hapnikku. Fotosünteesireaktsioonid on väga keerukad. Summaarselt võime glükoosi tekkimist süsinikdioksiidist ja veest kujutada järgmiselt:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

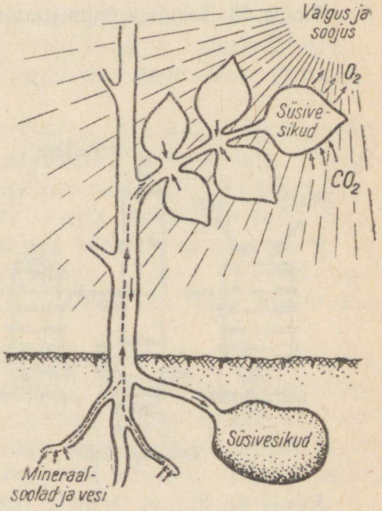
Glükoosist omakorda moodustuvad teised süsivesikud ja tärklis:

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$$

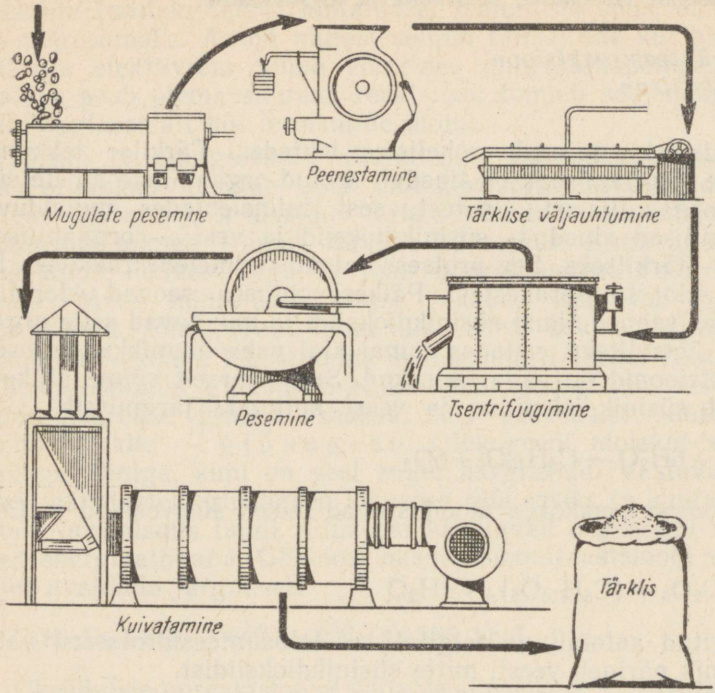
Märgitud aatomitega selgitati, et fotosünteesiprotsessil vabanev hapnik pärineb veest, mitte süsinikdioksiidist.

Orgaaniliste ainete tekkimine klorofülli kui katalüsaatori mõjul toimub valguse toimel, s. t. sünteesiks vajalik energia saadakse päikeselt. Fotosünteesiprotsess on elu aluseks Maal.

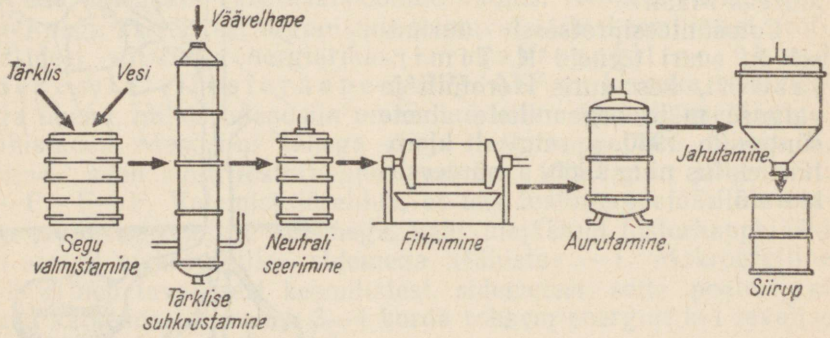
Fotosünteesiprotsessi uurimisel on suuri teeneid K. Timirjazevil, kes uuris klorofülli ja valguse mõju orgaaniliste ainete sünteesile. 1940. a. selgitati klorofülli ehitus ning 1960. a. sünteesiti klorofüll.



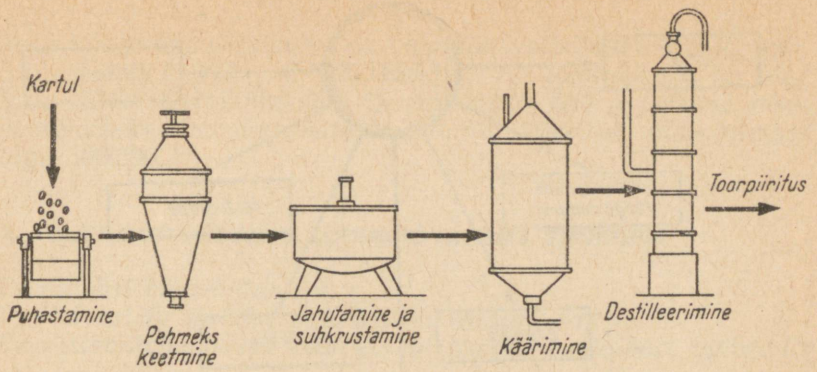
Joonis 82. Süsivesikute fotosüntees.



Joonis 83. Tärklise valmistamine kartulist.



Joonis 84. Siirupi tootmise skeem.



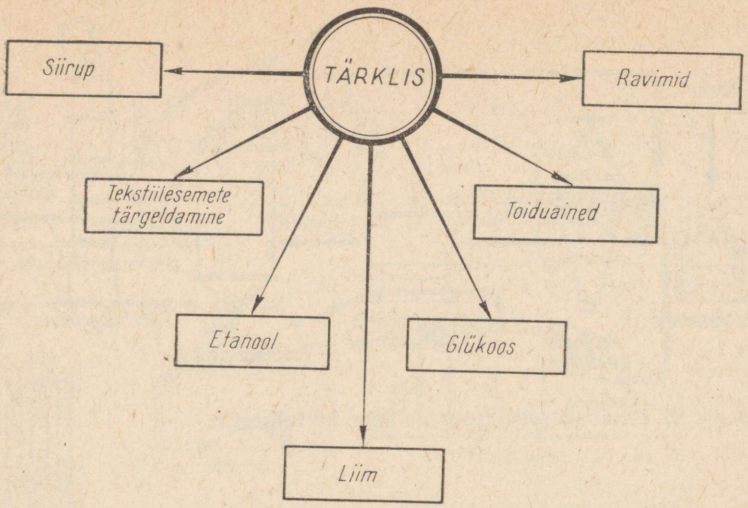
Joonis 85. Etanooli (piirituse) tootmine kartulitest.

Klorofülli molekul koosneb umbes 140-st aatomist: sealhulgas süsiniku, vesiniku, lämmastiku, hapniku aatomitest ja ühest magneesiumi aatomist. Ainuke magneesiumi aatom on keskus, mille ümber asetsevad teiste elementide aatomid, mis kõik kokku moodustavadki klorofülli molekuli. Selles mõttes on klorofülli molekulivalem sarnane veres sisalduva hemoglobiini molekulivalemiga, ainult et viimases on magneesiumi aatomi asemel raua aatom.

Põllult kogutav saak sõltub ka fotosünteesiprotsessist. Mida küllaldasemalt saavad taimed pinnasest vajalikke toiteelemente, seda kiiremini ja täielikumalt arenevad taime rohelised osad (lehed). Mida rohkem on taimedes klorofülli, seda intensiivsemalt kulgevad süsivesikute, rasvade ja valkude moodustumise protsessid ning seda suurem on saak.

Nõukogude Liidus on tärklise tootmise tähtsaks tooraineks kartulid. Tootmisprotsess toimub üldjoontes järgmiselt. Hästi pestud kartulid peenestatakse mehhaanilise riivi abil. Saadud kartulimassist eraldatakse tärklis sõeltel veega uhtumise teel. Seejuures lähevad külmas vees lahustumatud tärkliseterad oma väiksuse tõttu koos veega sõeltest läbi, rakkude seinad jäävad aga sõeltele. Uhtumisel saadud nn. tärklisepiimal lastakse anumates seista, kusjuures tärklis sadestub.

Glükoosi valmistamiseks keedetakse tärklist mitu tundi koos lahjendatud väävelhappega autoklaavides. Hüdrolüüsi tõttu muutub tärklis osaliselt glükoosiks. Väävelhappe kõrvaldamiseks lisatakse lahusele kriiti, mis väävelhappega reageerides annab vees lahustumatu klatsiumsulfaadi. Viimane eraldatakse filtrite abil,



Joonis 86. Tärklise kasutusalasid.

mille järel filtraat kontsentreeritakse. Seejuures saadakse veniv magus vedelik — t ä r k l i s - ehk k a r t u l i s i i r u p.

Peale glükoosi sisaldab siirup veel rohkesti dekstriine. Siirupit tarvitatakse keediste, kompvekkide, küpsiste jm. valmistamisel.

Tärklise kasutusalasid iseloomustab skeem joonisel 86.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas erinevad amüloos ja amülopektiin a) struktuurilt, b) omadustelt?
2. Selgitage dekstriini moodustumise protsessi tärklisest.
3. Võrrelge tärklise ja glükogeeni struktuuri.
4. Kuidas kasutab organism süsivesikutes sisalduvat energiat oma elutegevuses?
5. Kuidas valmistatakse tärklisest a) siirupit, b) glükoosi, c) etanooli?

. . .

6. Amüloosi molekulmass on 65 000. Leida glükoosijääkide arv amüloosi molekulis.

7. Mitu kilogrammi glükoosi on võimalik valmistada 100 kg kartulitest, mis sisaldavad 18% tärklist, kui tootmiskaod on 5%?
8. Mitu liitrit süsinikdioksiidi ja vett kulub 500 g tärklise moodustamiseks fotosünteesireaktsioonil? Tärklise molekulmass olgu 500 000.

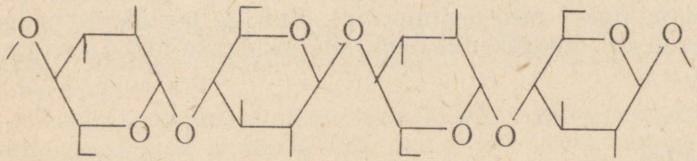
4. TSELLULOOSI LEIDUMINE LOODUSES JA TEMA STRUKTUUR.

- *Tselluloosi molekulivalem*
- *Tselluloosi ja tärklise molekuli struktuuri erinevus*
- *Reaktsioonivõimelised hüdroksüülrühmad tselluloosi molekulis*

Selluloos on looduses kõige enam levinud polüsahhariid. Temast koosnevad taimerakkude seinad ning ta on taimele tugiaineks. Nimetus *tselluloos* on tuletatud ladinakeelsest sõnast *cellula* — rakk.

Hügroskoopne vatt, puuvillased ja linased kangad ning paber koosnevad peamiselt tselluloosist. Looduses esineb selluloos kõige puhtamal kujul puuvillas, mis sisaldab teda 90—95%. Okaspuu puidus on ligikaudu 50% tselluloosi, lehtpuudes veidi vähem.

Tselluloosi koostis avaldub sama valemiga mis tärkliselgi — $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ka selluloos koosneb aatomirühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis kujutavad endast β-glükoosi jääki. Nad on üksteisega järjestikku ühendatud, moodustades väga pikki ahelaid. Erinevus tärklise ja tselluloosi struktuuris seisneb selles, et **tärklis on α-glükoosi jääkide polümeer, selluloos aga β-glükoosi jääkide polümeer.** Erinevusi on ka ahelate pikkuses ja hargnevuses. Skemaatiliselt võib β-glükoosi jääkidest koosnevat tselluloosi molekuli ahelat kujutada järgmiselt:



β-glükoosi jääkide arv on erineva päritoluga tselluloosidel erinev, kuid on keskmiselt kümme tuhat. Tselluloosi molekulmass ulatub umbes kahe miljonini.

Sageli avaldatakse tselluloosi molekulivalemit $(C_6H_{10}O_5)_n$ kujul $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, mis näitab, et iga β-glükoosi jäägi kohta on tselluloosi molekulis kolm reaktsioonivõimelist hüdroksüülrühma.

5. TSELLULOOSI OMADUSED.

- *Tselluloosi lahustuvus*
- *Tselluloosi hüdrolüüs*
- *Nitrotselluloos*
- *Kolloksüliin ja tselluloid*

Tselluloos on tahke, amorfset meenutav, kuid tegelikult kristallilise struktuuriga värvuseta aine. Tselluloos ei lahustu vees, orgaanilistes lahustites ega ka lahjendatud hapete ja aluste lahustes. Ta lahustub kolloidaalselt[1] vaskammoniaagi lahuses ehk nn. Schweitzeri reaktiivis, tsinkkloriidi lahuses ja kontsentreeritud väävelhappes. Schweitzeri reaktiiv kujutab endast kompleksühendi lahust, mis saadakse vask(II)hüdroksiidi lahustamisel ammoniaagi vesilahuses:

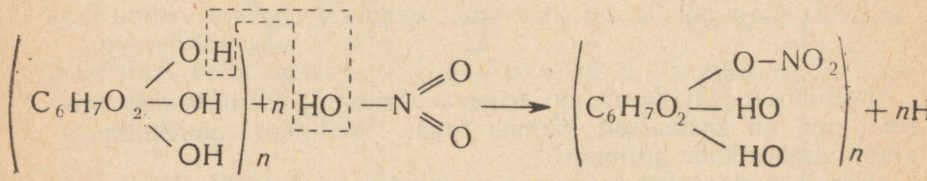
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

Soojendamisel lahjendatud hapetega tselluloos hüdrolüüsub glükoosiks:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Nimetatud reaktsioon kulgeb hapete kui katalüsaatorite toimel ühteviisi nii tärklise kui tselluloosi puhul. Tärklis hüdrolüüsub glükoosiks inimorganismis fermentide mõjul, tselluloos aga lihatoiduliste loomade ja inimorganismis oluliselt ei lagune ega ole seeduv. Taimetoiduliste loomade seedetraktis on aga baktereid, mis lõhustavad tselluloosi, ning organism saab tselluloosi omastada analoogiliselt teiste süsivesikutega.

Hüdroksüülrühmade olemasolu tõttu tselluloosi molekulis reageerib tselluloos hapetega, moodustades estreid. Näiteks lämmastikhappega moodustuvad tselluloosi lämmastikhappeestrid, mida tehnikas nimetatakse nitrotselluloosiks. Kui iga β-glükoosi jäägist esterifitseerub üks hüdroksüülrühm, siis saadakse m o n o n i t r o t s e l l u l o o s:



[1] Moodustab kolloidlahuse.

Kui esterifitseerub kaks hüdroksüülrühma, siis tekib dinitrotselluloos $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n$. Mono- ja dinitrotselluloosi segu tuntakse kolloksüliini nime all ning kasutatakse filmide ja nitrolakkide valmistamisel. Kolloksüliinist ja kamprist toodetakse plastmassi tselluloidi.

Tselluloosi täielikul nitreerimisel tekib trinitrotsellu-

$$\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n + 3nHO{-}N(=O)_2 \rightarrow \left(C_6H_7O_2(O{-}NO_2)_3\right)_n + 3nH_2O$$

loos, mis on tuntud lõhkeaine püroksüliinina. Püroksüliini lahustamisel nitroglütseriinis saadakse želatiindünamiit. Lahustades püroksüliini alkoholi ja eetri segus ning vormides saadud massi, saadakse suitsuta püssirohtu. Trinitrotselluloosist valmistatakse ka kunstnahka.

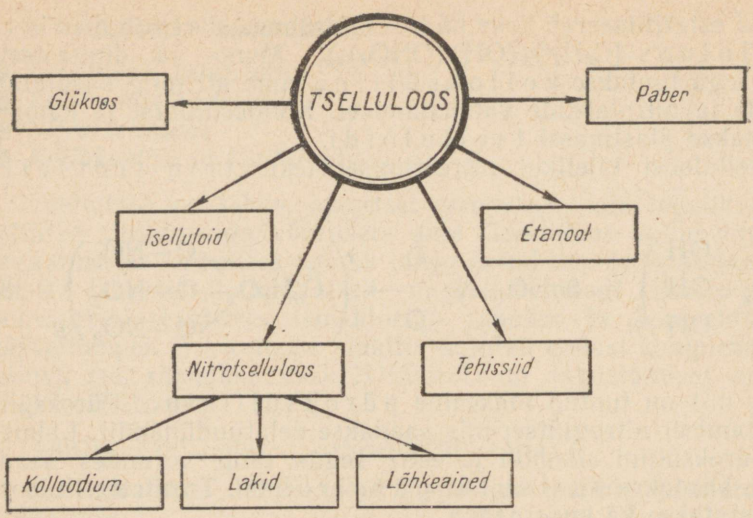
Tselluloosi etaanhappeestrite saamiseks ei kasutata tavaliselt etaanhapet, vaid etaanhappeanhüdriidi, mispuhul saadakse atsetüültselluloos. Viimane lahustub atsetoonis ja eetri ning alkoholi segus. Atsetüültselluloosist valmistatakse siidi, magnetofonilinte, mittepõlevat filmilinti ja lakkvärve.

6. TSELLULOOSI KASUTAMINE.

- *Paberi tootmise sulfit- ja sulfaatmenetlus*
- *Pärgamentpaber*
- *Tselluloosi hüdrolüüs*

Tselluloosil on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Ta on paberi, etanooli, glükoosi, kunstsiidi ja lõhkeainete tootmise lähteaine (joonis 87).

Paberit valmistatakse tselluloosist, mida saadakse peamiselt okaspuude puidust kas sulfit- või sulfaatmenetlusel. Sulfitmenetlusel töödeldakse puitu kaltsiumvesiniksulfiti $[Ca(HSO_3)_2]$ lahusega, sulfaatmenetlusel aga naatriumhüdroksiidi ja naatriumsulfiidiga. Keetmisel lahustuvad puidus olevad kõrvalained ning ligniin ja järele jääb tselluloos. Tselluloosist valmistatakse mitmesuguseid paberisorte. Odavate paberisortide saamiseks lisatakse tselluloosile vähemal või suuremal määral peenestatud puitu, nn. puidumassi. Selline paber on puhtast tselluloosist



Joonis 87. Tselluloosi kasutusalasid.

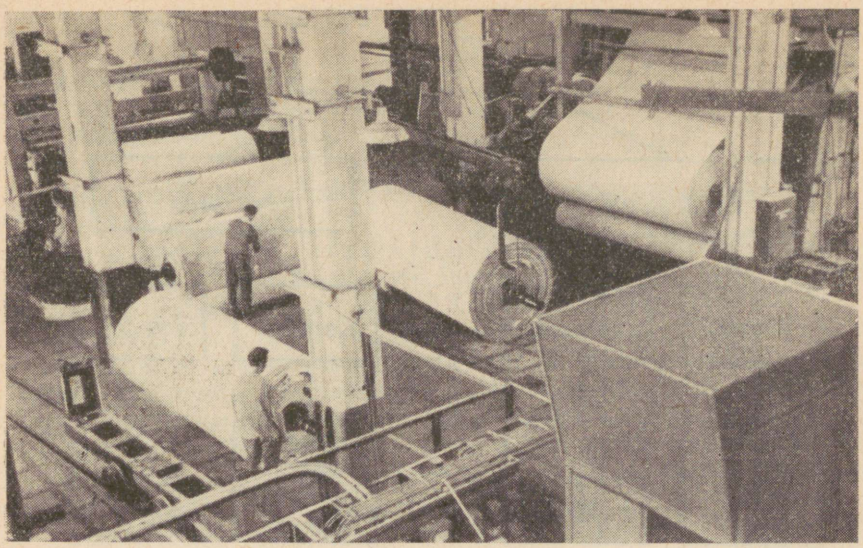
valmistatud paberist tunduvalt nõrgem ning muutub seismisel kollakaks ja hapraks. Parimad paberisordid, näiteks rahapaber, valmistatakse kaltsudest.

Paberi lühiajalisel käsitlemisel väävelhappega tselluloos osaliselt hüdrolüüsub ja paberi pind muutub siledamaks. Niiviisi töödeldud paberit nimetatakse pärgamentpaberiks. Pärgamentpaber on tugevam, vastupidavam ja veekindlam kui harilik paber.

Meie vabariigi tselluloosi- ja paberitööstuse ettevõtted on: Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaat, Kehra Tselluloosi- ja Paberivabrik, Tallinna Paberivabrik, Kohila Paberivabrik ja Räpina Paberivabrik.

Tselluloosi omaduste käsitlemisel nägime, et tselluloosi hüdrolüüsil tekib glükoos. Selleks soojendatakse saepuru või puitlaaste autoklaavis lahjendatud väävelhappega 10 at rõhul. Väävelhape neutraliseeritakse hiljem kaltsiumhüdroksiidiga. Tekkinud glükoosi lahus eraldatakse kaltsiumsulfaadist filtrimisel. Glükoosi kasutatakse etanooli tootmiseks.

Glükoosi saadakse ka kõrvalsaadusena tselluloosi tootmisel. Puidu keetmisel kaltsiumvesiniksulfiti lahusega [$Ca(HSO_3)_2$] saadakse nn. sulfittselluloos, mis keetmise ajal osaliselt hüdrolüüsub glükoosiks ja sel kujul läheb tselluloosi tootmisel järelejäävasse

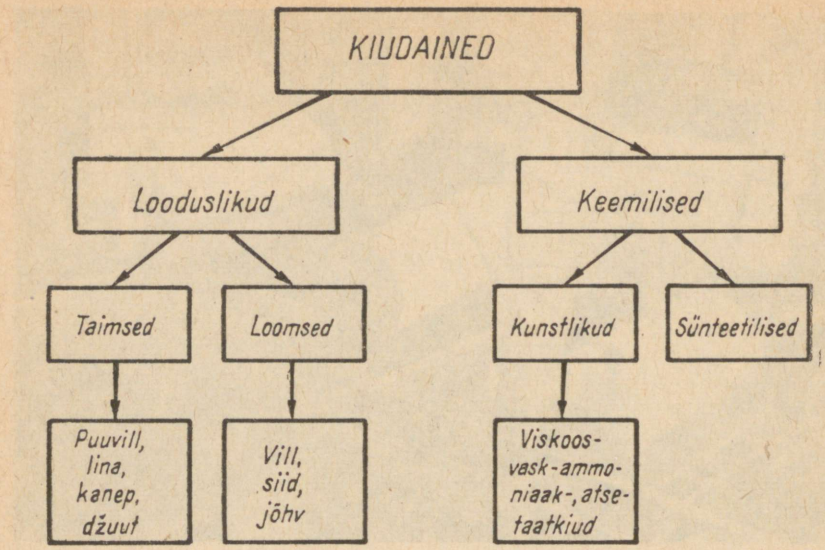


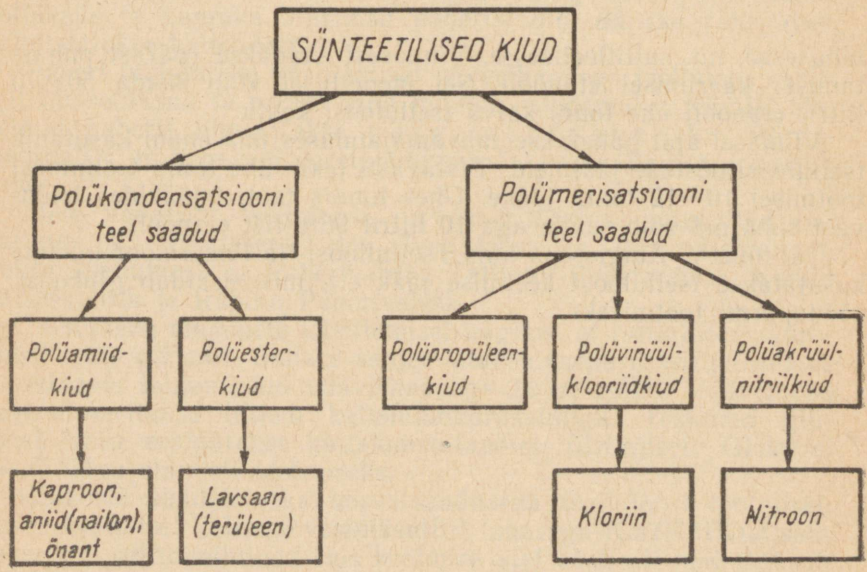
Joonis 88. Paberi tootmine Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaadis.

lahusesse, nn. sulfitleelisesse. Viimasest saadakse (pärast puhastamist) käärimisel etanooli. Sel menetlusel võib saada 50—70 liitrit etanooli ühe tonni kuiva tselluloosi kohta.

Viimasel ajal hakatakse rahvamajanduses üha enam kasutama tselluloositööstuse jäätmeid. Teatavasti tekib ühe tonni tselluloosi tootmisel 10—12 tonni jääke. Ühes tonnis tootmisjääkides leiduvast suhkrust võib saada aga 10 liitrit 96%-list etanooli.

Tallinna V. Kingissepa nim. Tsellulloosi- ja Paberikombinaadis kasutatakse tselluloosi keetmise jääkvett, mis sisaldab glükoosi, söödapärmi tootmiseks.





Joonis 89. Kiudainete klassifikatsioon.

§ 4. TEKSTIILKIUDAINED.

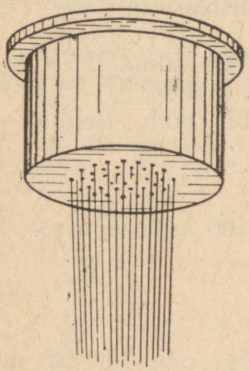
- *Looduslikud ja keemilised kiud*
- *Tehis- ja sünteetilised kiud*
- *Atsetaatsiidi tootmine*

Kiudained jaotatakse kahte suurde rühma — looduslikud ja keemilised kiudained.

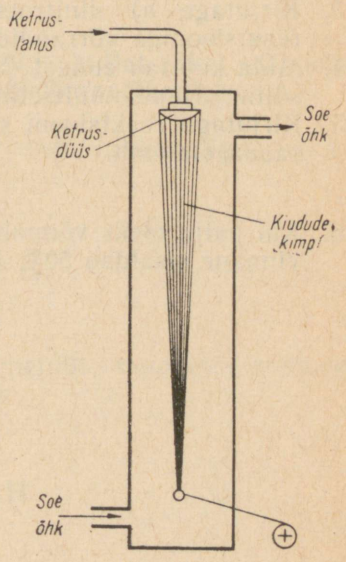
Looduslikke kiudaineid saadakse loodusest valmiskujul ja nad on kas taimse või loomse päritoluga. Taimsed kiudained on näiteks puuvill, lina ja kanep, loomsed — vill ja siid.

Keemilisi kiudaineid saadakse kas looduslikest või sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ühenditest keemilisel töötlemisel. Olenevalt kasutatavast toorainest jaotatakse keemilised kiudained kahte alarühma: 1) tehiskiudained, mida saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ainete, näiteks tselluloosi töötlemisel, ja 2) sünteetilised kiudained, mida saadakse sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ühenditest, näiteks kaproon, lavsaan jt.

Tekstiilkiudainete klassifikatsioon on esitatud joonisel 89. Üheks tähtsamaks tehiskiudaineks on atsetaatsiid. Tselluloosi reageerimisel etaanhappeanhüdriidiga moodustub tselluloosi



Joonis 90. Ketrusdüüs.



Joonis 91. Atsetaatsiidi tootmine.

etaanhappeester ehk atsetüültselluloos. Viimase lahustamisel atsetoonis saadakse ketruslahus, mis surutakse läbi ketrusdüüsi sooja ja kuiva õhuga täidetud silindrisse (joonis 91), kus atsetoon aurustub ning lahusejoakesed muutuvad atsetaatsiidi kiududeks.

Atsetüültsellulooskiud ehk atsetaatsiidkiud on ilusa läikega vastupidav kiudaine. Atsetaatsiidist esemed on vähekortsuvad ja kulumiskindlad, neil on loodusliku siidi taoline haare. Kuna atsetaatsiid laseb läbi ultraviolettkiiri, võib atsetaatsiidist riietusesemetes päevituda nagu riietamatultki.

Tehissiiditööstus areneb palju kiiremini kui loodusliku siidi tööstus. Loodusliku siidi tootja — siidiuss — annab kogu oma elu jooksul kõigest pool grammi lõnga. Ka puuvill kasvab aeglaselt ja ta saak sõltub ilmastikust. Puit aga on kergemini kättesaadav tooraine. Ühest kuupmeetrist puidust on võmalik valmistada niisama palju lõnga, kui saadakse puuvilla 0,5 hektarilt või villa 30 lambalt aastas.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Võrrelge tärklise ja tselluloosi a) molekulivalemit, b) struktuuri.
2. Kuidas toimub tselluloosi hüdrolüüsireaktsioon? Võrrelge seda tärklise hüdrolüüsi tingimustega.
3. Kirjutage a) dinitrotselluloosi, b) trinitrotselluloosi tekkereaktsioonide võrrandid.
4. Mida kujutab endast a) kolloksüliin, b) tselluloid, c) püroksüliin, d) atsetüültselluloos, e) pärgamentpaber?
5. Kirjutage reaktsiooni võrrandid, mille abil võib tselluloosist saada etanooli.

. . .

6. Kui palju oleks võimalik toota glükoosi 100 kg saepurust, kui viimane sisaldab 50% tselluloosi?

XIII. ORGAANILISED LÄMMASTIKU-ÜHENDID.

Senini käsitletud orgaanilised ühendid koosnevad kolmest elemendist: süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Tuntakse aga väga palju orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lisaks eelmistele veel lämmastikku. Lämmastikuühendeist käsitleme amiine, aminohappeid ja looduslikke polümeere — valke.

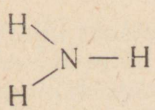
§ 1. AMIINID.

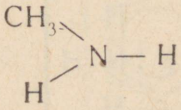
1. AMIINIDE STRUKTUUR JA OMADUSED..

- *Amiinide mõiste*
- *Aminorühm*
- *Amiinid kui orgaanilised alused*
- *Amiinide reageerimine hapetega*

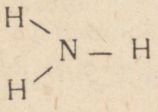
Amiinid on ammoniaagi derivaadid, milles üks või mitu vesiniku aatomit on asendunud süsivesiniku radikaaliga.

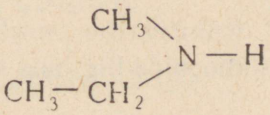
Asendades ühe vesiniku aatomi metüülradikaaliga saame metüülamiini CH_3-NH_2:



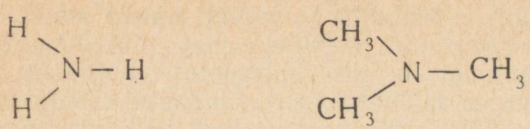


Kui üks vesiniku aatom on asendatud metüül-, teine etüülradikaaliga, saame metüületüülamiini:

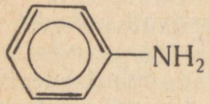




Kõigi kolme vesiniku aatomi asendamisel näiteks metüülradikaalidega saame t r i m e t ü ü l a m i i n i [$(CH_3)_3N$]:

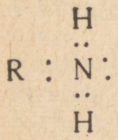


Kui süsivesiniku radikaaliks on fenüülradikaal, saame aromaatse amiini f e n ü ü l a m i i n i ehk a n i l i i n i ($C_6H_5-NH_2$):

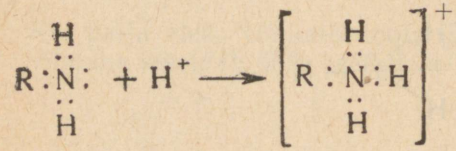


Meie käsitleme lihtsamaid amiine, kus ainult üks vesiniku aatom on asendatud süsivesiniku radikaaliga $-R$. Niisuguste amiinide üldvalem on $\boxed{R-NH_2}$, milles R on süsivesiniku radikaal. Rühma $-NH_2$ nimetatakse **aminorühmaks.**

Amiini elektronilisest valemist



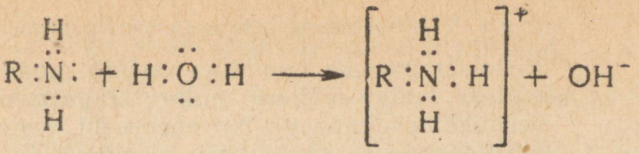
selgub, et lämmastiku aatomi juures on vaba elektronipaar. Vesilahuses, kus vee elektrolüütilise dissotsiatsiooni tõttu on vesinikioone, liidab lämmastiku aatom ühe vesinikiooni. Lämmastiku ja vesiniku aatomi vahele moodustub kovalentne side. Sideme tekkeks vajaliku elektronipaari annab lämmastiku aatom:



Vesinikioonide (prootonite) sidumise määral rikutakse vesinik- ja hüdroksiidioonide tasakaalu vesilahuses:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

ja lahusesse jääb hüdroksiidioonide liig, mis tingib aluselise keskkonna:



Proteolüütilise teooria kohaselt defineeritakse aluseid kui aineid, mis liidavad prootoneid. Järelikult:

amiinid on orgaanilised alused.

Füüsikalistelt omadustelt on lihtsamad amiinid (metüülamiin, di- ja trimetüülamiin) gaasid. Molekulmassi kasvuga suureneb amiinide keemispunkt. Järgmised amiinid on vedelikud ja veel edasi — tahked ained. Madalamad amiinid lahustuvad vees. Amiinidel on omapärane lõhn, mis meenutab ammoniaagi ja kala lõhna. Heeringasoolvee iseloomulik lõhn on tingitud di- ja trimetüülamiini sisaldusest selles.

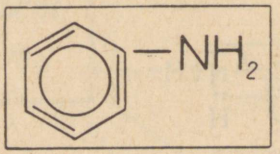
Keemiliste omaduste poolest sarnanevad amiinid ammoniaagiga. Nii amiinide kui ka ammoniaagi vesilahustel on aluseline reaktsioon. Ühteviisi reageerivad nad hapetega, moodustades soolasid:

$NH_3 \cdot H_2O + HCl = H_2O + NH_4Cl$ (ammooniumkloriid)

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - NH_3Cl$ (metüülammooniumkloriid)

Amiine leidub looduses. Nad tekivad nii loom- kui taimorganismide ainevahetusprotsessidel normaalse elutegevuse puhul, eriti aga roiskumis- ja kõdunemisprotsessidel. Amiine leidub roiskunud kalades, kalasoolvees (eriti heeringasoolvees) ja mitmetes taimedes, nagu viirpuudes, maltsades jm.

2. FENÜLAMIIN EHK ANILIIN.

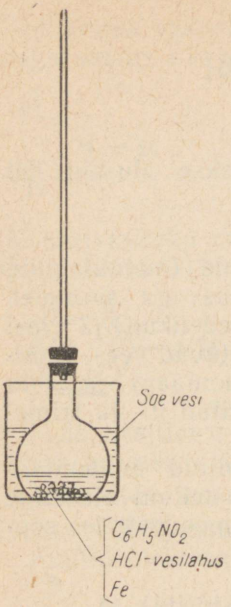


- *Zinini reaktsioon*
- *Fenüülamiini reageerimine vesinikkloriidhappega*
- *Tribromofenüülamiin*
- *Aniliinmust*

F e n ü ü l a m i i n kuulub aromaatsete amiinide hulka. Tema lihtsustatud valem on $C_6H_5NH_2$.

Fenüülamiini saadakse nitrobenseeni redutseerimisel:

$C_6H_5NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$



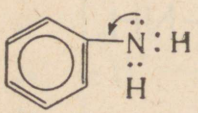
Joonis 92. Nitrobenseeni redutseerimine fenüülamiiniks.

Redutseerimiseks kasutatav vesinik saadakse näiteks tsingi- või rauapulbri reageerimisel vesinikkloriidhappega. Nitrobenseeni, vesinikkloriidhappe ja rauapulbrit sisaldava reaktsioonisegu soojendamisel (joonis 92) moodustub iseloomuliku lõhnaga õlikas vedelik — fenüülamiin.

Fenüülamiini saadi esmakordselt mööda dunud sajandi esimesel veerandil indigost. Indigo hispaaniakeelse nimetuse *anil* järgi hakati fenüülamiini kutsuma aniliiniks. Viimane nimetus on kaubandusliku nimetusena kasutusel ka tänapäeval. Fenüülamiini sünteetilise tootmismenetluse töötas välja 1842. a. nimekas vene teadlane *N. Zinin*, seepärast nimetatakse seda reaktsiooni Zinini reaktsiooniks. Zinini avastusel on keemia arengus väga suur tähtsus, kuna ta pani aluse värvainete, ravimite ja paljude teiste orgaanilise keemia harude arenemisele.

Fenüülamiin on vees raskesti lahustuv värvuseta õline vedelik. Õhu käes pruunistub ta kiiresti. Fenüülamiin keeb 184° C juures. Tal on omapärane lõhn ja ta põleb tahmava leegiga. Fenüülamiin on väga mürgine, eriti veel seetõttu, et ta võib sattuda organismi mitte ainult läbi kopsude limaskesta, vaid ka läbi naha.

Fenüülamiini aluselised omadused avalduvad nõrgemalt kui alifaatsete amiinide puhul. See on tingitud lämmastiku aatomi vaba elektronipaari nihkumisest benseenituuma suunas:



seepärast ei ole fenüülamiini vesilahusel aluselist reaktsiooni (lakmuse järgi). Mineraalhapete toimel moodustuvad soolad:

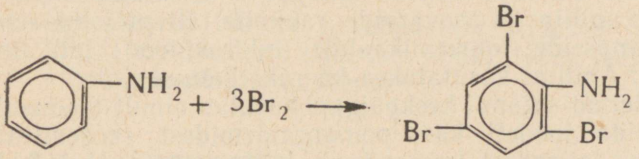
$$C_6H_5-NH_2+HCl \rightarrow \underset{\text{fenüülammooniumkloriid}}{C_6H_5-NH_3-Cl}$$

Amiinide soolad lahustuvad hästi vees.

Leeliste toimel amiinide soolad lagunevad:

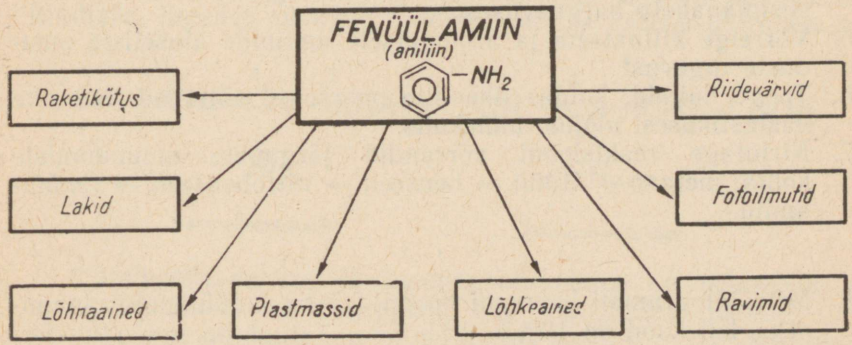
$$C_6H_5-NH_3-Cl+NaOH \rightarrow C_6H_5-NH_2+NaCl+H_2O$$

Fenüülamiini omaduseks on reageerimine broomiga. Lisades fenüülamiini lahusele broomivett, täheldame, et broomiveele iseloomulik värvus kaob ja lahusesse moodustub valge kristalliline sade — tribromofenüülamiin ehk tribromoaniliin:



Benseeni omadustega tutvumisel selgus, et benseenituuma vesiniku aatomid on raskesti asendatavad broomi aatomitega. Aminorühma olemasolul nihkuvad elektronipilved aromaatses tuumas ja kolm vesiniku aatomit asenduvad hõlpsasti broomi aatomitega. See kinnitab Butlerovi teooria õigsust, et aine omadused sõltuvad aatomite vastastikusest mõjust molekulis.

Benseen on oksüdeerijate suhtes vastupidav. Aminorühm muudab aromaatsed ühendid aga kergesti oksüdeeritavaks. Fenüülamiini muutumine õhu käes pruunikaks on tingitud oksüdatsiooniprotsessist. Tugevate oksüdeerijate, näiteks kaaliumdikromaadi või kloorlubja toimel oksüdeerub fenüülamiin väga energiliselt.



Joonis 93. Fenüülamiini kasutusalasid.

Kaaliumdikromaadi lahuse toimel muutub fenüülamiini vesilahus algul tumeroheliseks, siis siniseks, mis edasisel oksüdeerimisel ikka enam tumeneb ning muutub lõpuks nn. aniliinmustaks. Viimast kasutatakse riide ja naha värvimiseks.

Fenüülamiini avastamiseks kasutatakse tema reaktsiooni kloorlubjaga. Oksüdatsioonireaktsioonil tekib lilla värvusega oksüdatsioonisaadus. Nimetatud reaktsioon on niivõrd tundlik, et sellega saab avastada isegi fenüülamiini jälgi.

Fenüülamiinil on suur tähtsus tänapäeva keemiatööstuses. Ta on lähteaineks aniliin- ja asovärvide, ravimite (streptotsiid, atseetaniliid), plastmasside, fotokemikaalide (hüdrokinoon) jpt. ainete valmistamisel. Aniliini kasutatakse ka raketikütuses.

Kuni möödunud sajandi keskpaigani kasutati ainult looduslikke värvaineid, mida toodeti kas loomorganismidest (košenillitäid, purpurteod) või taimedest (punavärvik, indigotaimed). Looduslike värvainete tootmine oli piiratud ja nad olid väga kallid. Sünteetiliste aniliin- ja asovärvide saamine tõi pöörde värvitööstusse.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutage järgmiste amiinide valemid: a) etüülamiin, b) etüülpropüülamiin, c) trietüülamiin, d) metüületüülpropüülamiin, e) dietüülpropüülamiin.
2. Põhjendage amiinide vesilahuste aluselist keskkonda.
3. Kirjutage reaktsiooni võrrand etüülamiini reageerimise kohta vesinikkloriidhappega. Andke reaktsioonisaaduse nimetus.
4. Kirjutage pentüülamiini kõikide võimalike isomeeride valemid, mis on tingitud aminorühma erinevast paigutusest ja süsinikuahela hargnevusest.
5. Võrrelge alifaatsete ja aromaatsete amiinide aluseliste omaduste tugevust.
6. Tooge näiteid, kuidas ühendite omadused sõltuvad aatomite vastastikusest mõjust molekulis.
7. Kirjutage reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta: metaan → etüün → benseen → nitrobenseen → fenüülamiin.

. . .

8. Mitu kilogrammi benseeni on vaja 5 kg fenüülamiini saamiseks, kui kaod on 10%?
9. Nitreerimisprotsessi läbiviimisel arvestatakse, et üks mool väävelhapet seob 2 mooli nitreerimisprotsessil vabanevat vett.

Mitu grammi väävelhapet tuleb kasutada reaktsioonil vabaneva vee sidumiseks, kui valmistatakse 100 g nitrobenseeni? Mitu grammi fenüülamiini on sellest võimalik saada?

10. 5 ml fenüülamiini (tihedus 1,022) segati 100 ml etanooliga (tihedus 0,8). Arvutage tekkinud lahuse protsendiline koostis.
11. Mitu milliliitrit vesinikku kulub 25 ml nitrobenseeni (tihedus 1,2) redutseerimiseks? Mitu grammi fenüülamiini tekib seejuures?
12. Redutseeriti 100 ml nitrobenseeni (tihedus 1,2). Mitu milliliitrit fenüülamiini (tihedus 1,022) tekib seejuures, kui 80% nitrobenseenist redutseerus?

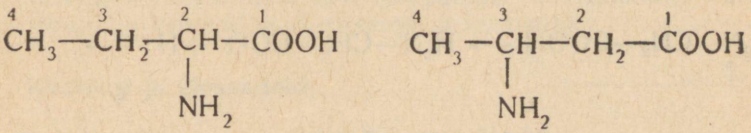
§ 2. AMINOHAPPED.

1. AMINOHAPETE STRUKTUUR.

- *Aminohapete mõiste*
- *Aminohapete nimetuste tuletamine*
- *Aminohapete amfoteersus*
- *Polüpeptiidid*

Aminohapeteks nimetatakse karboksüülhappeid, mille süsivesiniku radikaalis on üks või mitu vesiniku aatomit asendunud aminorühmadega.

Aminohapete molekulid sisaldavad amino- ja karboksüülrühma. Aminohappe nimetus tuletatakse vastava karboksüülhappe nimetusest eesliitega *amino-*. Aminorühma asukoht määratakse kindlaks, lugedes süsiniku aatomeid alates karboksüülrühmast:



2-aminobutaanhape 3-aminobutaanhape

2-aminobutaanhape ja 3-aminobutaanhape on isomeerid. On tavaks nimetada aminohappeid, kus aminorühm paikneb teise süsiniku aatomi juures, α-aminohapeteks, s. t. 2-aminobutaanhape on α-aminobutaanhape. Bioloogias nimetatakse aminohappeid ajalooliselt väljakujunenud nimetustega, näiteks amino-

Tabel 14.

Nimetus	Valem
Aminoetaanhape (glütsiin, glükokoll)	NH_2-CH_2-COOH
2-aminopropaanhape (α-alaniin)	CH_3-$CH(NH_2)$-COOH
2-aminobutaanhape	CH_3-CH_2-$CH(NH_2)$-COOH
2-aminopentaanhape	CH_3-CH_2-CH_2-$CH(NH_2)$-COOH
2-aminoheksaanhape	CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$CH(NH_2)$-COOH

etaanhapet nimetatakse glütsiiniks ehk glükokolliks, aminopropaanhapet — alaniiniks jne.

Tabelis 14 on esitatud aminohapete homoloogilise rea esimeste liikmete nimetused ja molekulivalemid.

Aminohapped on värvuseta kristalsed ühendid. Nad lahustuvad vees, kuid orgaanilistes lahustites on lahustumatud. Paljudel aminohapetel on magus maitse. Kuumutamisel lagunevad nad kergesti.

Aminohapete molekulis on kaks funktsionaalset rühma. Aminorühm põhjustab aminohapete aluselisi omadusi, karboksüülrühm aga happelisi omadusi. Need rühmad neutraliseerivad teineteist vastastikku ning seepärast on aminohapete vesilahustel neutraalne reaktsioon. Amino- ja karboksüülrühma vastastikune neutraliseerimine toimub järgmise skeemi kohaselt (karboksüülrühma prooton liitub aminorühmale):

$$H_2N-CH_2-COOH \longrightarrow H_2N-CH_2-COO^- + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_3N^+-CH_2-COO^-$$

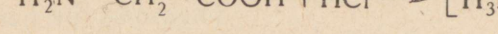
Aminohapped reageerivad alustega, moodustades soolasid:

$$NH_2-CH_2-COOH + NaOH \rightarrow NH_2-CH_2-COONa + H_2O$$

naatriumamino-etanaat

Aminohape käitub selles reaktsioonis happena.

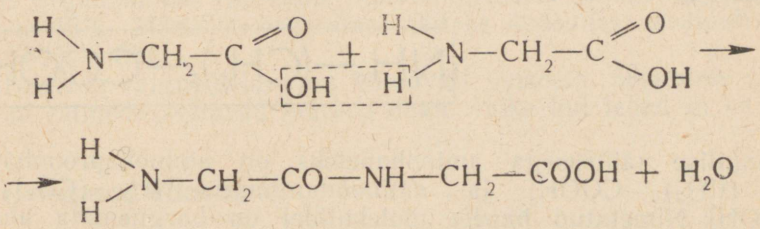
Aminorühmast tingitud aluseliste omaduste tõttu reageerivad aminohapped ka hapetega, moodustades soolasid:



Aminohape käitub sel juhul alusena.

Nendest näidetest järeldub, et aminohapped on amfoteersed ühendid.

Aminohapete üheks iseloomulikuks omaduseks on reageerimine üksteisega. Seejuures ühinevad ühe aminohappe karboksüülrühma OH ja teise aminohappe aminorühma vesiniku aatom ja moodustavad vee molekuli, ülejäänud aminohapete osad ühinevad:



Aatomirühmitust —CO—NH— nimetatakse peptiidrühmaks ja tekkinud ühendit peptiidiks. Tekkinud ühend võib reageerida uuesti aminohapetega ning moodustada sel teel polüpeptiidi.

Aminohappeid toodetakse sünteetiliselt või biokeemiliste meetoditega. Neid võib saada valkainete hüdrolüüsil. Kuigi tuntakse üle saja erineva aminohappe, leidub inimkeha valkudes umbes 20 erinevat aminohapet. On iseloomulik, et need aminohapped kuuluvad kõik α-aminohapete hulka. Toitainetes sisalduvad valkained lõhustuvad seedeelundeis aminohapeteks ja viimastest sünteesib elusorganism kehavalke, hormoone ja fermente.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutage järgmiste aminohapete valemid: a) 2-aminopropaanhape, b) 3-aminopropaanhape, c) 3-aminopentaanhape, d) 2-aminoheksaanhape.
2. Põhjendage aminohapete amfoteerseid omadusi.
3. Kirjutage peptiidi tekkimise reaktsiooni võrrand, lähtudes järgmistest aminohapetest: a) 3-aminopropaanhape, b) 4-aminobutaanhape.

4. Arvutage elementide protsendiline sisaldus aminoetaanhappes.
5. Mitu grammi 5%-list naatriumhüdroksiidi lahust reageerib 100 g 5%-lise aminoetaanhappe lahusega?

§ 3. AMINOHAPPED, MIDA KASUTATAKSE POLÜAMIIDKIUDUDE SAAMISEKS.

- *Aminokaproonhape* $NH_2-(CH_2)_5-COOH$
- *Aminoönanthape* $NH_2-(CH_2)_6-COOH$
- *Kaproon*

Tehnilise tähtsusega aminohapeteks on aminokaproonhape [$NH_2-(CH_2)_5-COOH$] ja aminoönanthape [$NH_2-(CH_2)_6-COOH$]. Nimetatud hapete molekulidel on hargnemata ahel, mille otstes paiknevad funktsionaalsed rühmad. Tavalistes tingimustes esinevad need happed värvuseta kristalsete ainetena. Mõlemad happed lahustuvad vees, kuid ei lahustu etanoolis, atsetoonis ega teistes orgaanilistes lahustes.

Meile tuntud polüamiidkiudainet kaprooni on võimalik saada aminokaproonhappest. Tööstuslikult toodetakse seda aga kaprolaktaamist. Viimast omakorda valmistatakse mitmete keemiliste reaktsioonide tulemusena benseenist või fenoolist.

Kaprolaktaam on kristalne aine, mis lahustub vees ja orgaanilistes lahustites. Autoklaavis koos vähese hulga veega kuumutamisel saadakse temast kaprooni:

$$n\ \begin{matrix} CH_2-CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle NH \rightarrow [-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$$

kaprolaktaam — kaproon

Sulatatud kaproonvaigust tõmmatakse läbi peente avade kaproonkiud, mida kasutatakse kalavõrkude, autokummikordi, tekstiiltoodete jm. valmistamiseks. Umbes 100° C juures väheneb kaproonkiu tugevus ning kiud deformeeruvad. Seepärast kaproonesemeid ei keedeta ega triigita kuuma triikrauaga.

Aminoönanthape kaotab kuumutamisel kergesti vett, kusjuures moodustub polüamiidvaik. Viimasest valmistatakse polüamiidkiudainet — ö n a n t i. Sünteesiprotsess on siin tunduvalt lühem kui kaprooni puhul. Aminoönanthappe sünteesil kasutatakse lähteainetena eteeni ja tetraklorometaani. Önandi kasutusalad on samad kui kaproonil.

§ 4. VALGUD.

Valgud on lämmastikku sisaldavad orgaanilised ained, mis kuuluvad kõikide organismide koostisse. Valkaineid leidub piimas, lihastes, nahas, luudes, veres, juustes, sarvedes, villas jm. Loomsetes organismides on valke kuivaine massi kohta arvestatult umbes 45%. Mõnedes organites, näiteks kopsudes, sisaldub aga kuni 80% valke.

Taimede valgusisaldus on tunduvalt väiksem. Seejuures sisaldavad taimede seemned märksa enam valke kui lehed ja varred.

1. VALKUDE KOOSTIS.

Tänapäeval tuntakse hulgaliselt nii loomse kui ka taimse päritoluga valkaineid. Rakuvedelikus ja munavalges esineb näiteks valk a l b u m i i n, piimas — k a s e i i n, veres — h e m o g l o b i i n jne.

V a l g u d k o o s n e v a d p õ h i l i s e l t s ü s i n i k u s t, v e s i n i k u s t, h a p n i k u s t j a l ä m m a s t i k u s t. Mitmed valgud sisaldavad neile lisaks veel väävlit, mõned aga fosforit ja metalle.

Valkude keskmine protsentuaalne koostis on esitatud tabelis 15.

T a b e l 15.

C	H	O	N	S	P
50—55	6,5—7,5	19—24	15—19	0,2—2,4	0,01—1,5

Valkude molekulmass ulatub miljonitesse ja on erinevatel valkudel tunduvalt erinev. Hormoon insuliini molekulmass on näiteks 12 000, albumiinil 44 000, tubaka viirusel aga 40 000 000.

- *Valgu polüpeptiidse ahela koostis*
- *Valgud kui looduslikud kõrgmolekulaarsed ained*
- *Valgu molekuli primaarne, sekundaarne ja tertsiaarne struktuur*



E. Fischer (1852—1919).

Valkude koostise kindlakstegemine ei anna veel võimalust nende struktuuri üle otsustamiseks. Viimast pole tänapäevani suudetud lõplikult selgitada.

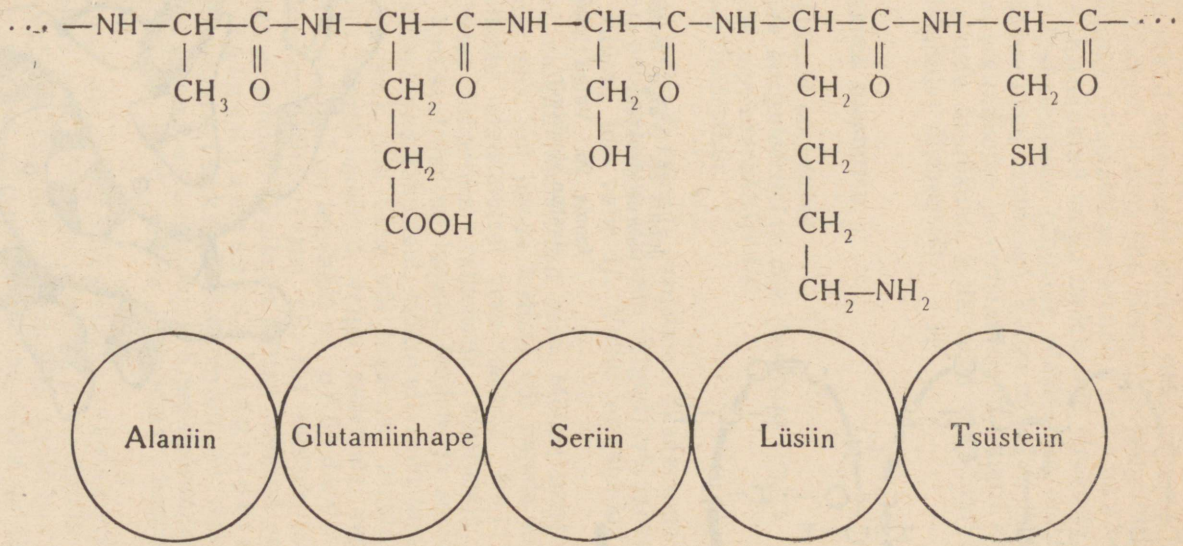
Suuri teeneid valkude struktuuri uurimisel on vene teadlasel *A. Danilevskil* ja saksa keemikul *E. Fischeril*, kes tõestasid, et **valgud koosnevad polüpeptiidselt seostatud aminohapetest.** Tänapäeval on valkudest eraldatud kuni 100 eri aminohapet, millest 22 esineb enamasti kõikides valkudes.

Aminohapete jäägid paiknevad valgu molekulis rangelt kindlaksmääratud järjestuses nagu tähed sõnas. Joonisel 94 lk. 217 on esitatud lõik valgu molekuli polüpeptiidsest ahelast, mis koosneb erinevatest α-aminohapete jääkidest.

Ahela lülide (aminohappe jääkide) järjekorra väikseimgi muutumine kutsub esile järsud muudatused valgu omadustes, mis omakorda võivad põhjustada raskeid haigestumisi. Sellest järeldub, et valgu iseloom ei sõltu üksnes teda moodustavatest aminohapetest, vaid oluliselt ka sellest, milline on nende järjestus. Valgu molekulide struktuuri keerukust põhjustab ka asjaolu, et üks ja sama aminohape läheb ahelasse mitmeid kordi. Seega kujutavad valgud endast looduslikke kõrgmolekulaarseid aineid.

Aminohapete jääkide kindlat järjestust valgu molekuli ahelas nimetatakse valkude p r i m a a r s e k s s t r u k t u u r i k s.

Valgu molekuli polüpeptiidne ahel esineb harva lineaarsena. Enamasti on ahel spiraalselt keerdunud (joonis 95), kusjuures ahelaid seovad vesiniksidemed. Sellist ahela korrapärast paikne-



Joonis 94. Valgu molekuli primaarne struktuur.

- *Valgu polüpeptiidse ahela koostis*
- *Valgud kui looduslikud kõrgmolekulaarsed ained*
- *Valgu molekuli primaarne, sekundaarne ja tertsiaarne struktuur*



E. Fischer (1852—1919).

Valkude koostise kindlakstegemine ei anna veel võimalust nende struktuuri üle otsustamiseks. Viimast pole tänapäevani suudetud lõplikult selgitada.

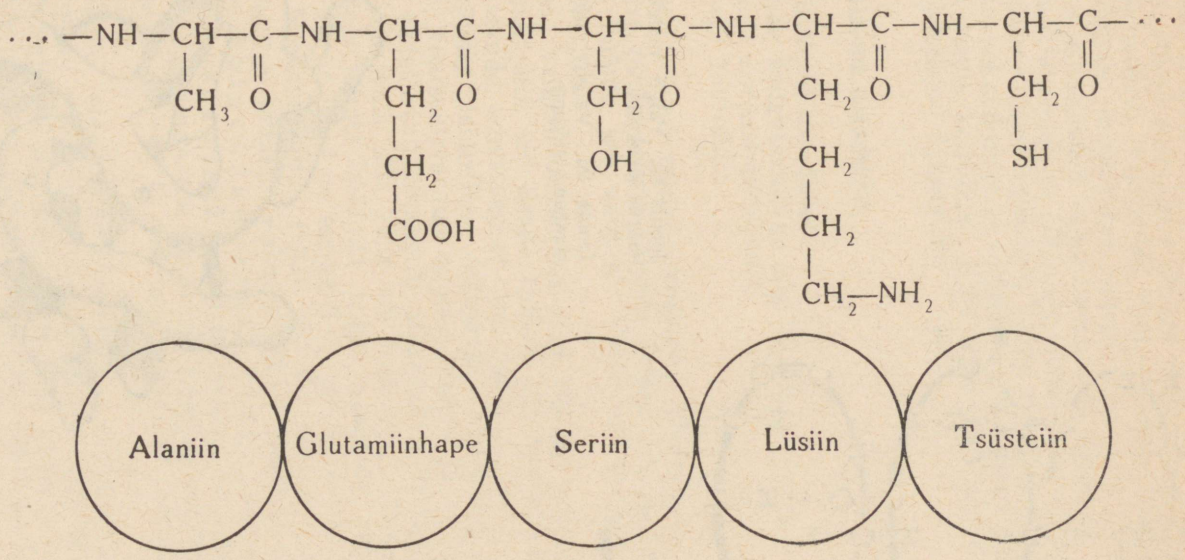
Suuri teeneid valkude struktuuri uurimisel on vene teadlasel *A. Danilevskil* ja saksa keemikul *E. Fischeril*, kes tõestasid, et **valgud koosnevad polüpeptiidselt seostatud aminohapetest.** Tänapäeval on valkudest eraldatud kuni 100 eri aminohapet, millest 22 esineb enamasti kõikides valkudes.

Aminohapete jäägid paiknevad valgu molekulis rangelt kindlaksmääratud järjestuses nagu tähed sõnas. Joonisel 94 lk. 217 on esitatud lõik valgu molekuli polüpeptiidsest ahelast, mis koosneb erinevatest α-aminohapete jääkidest.

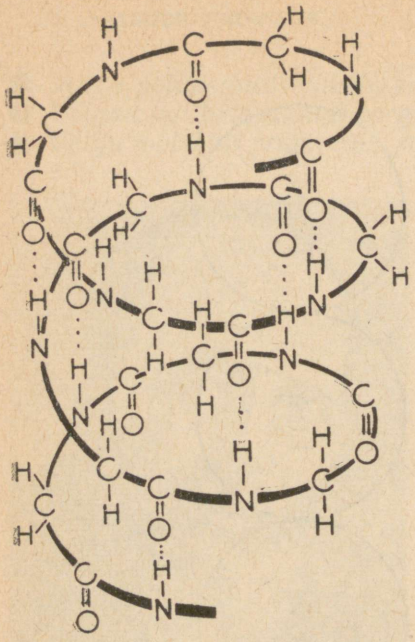
Ahela lülide (aminohappe jääkide) järjekorra väikseimgi muutumine kutsub esile järsud muudatused valgu omadustes, mis omakorda võivad põhjustada raskeid haigestumisi. Sellest järeldub, et valgu iseloom ei sõltu üksnes teda moodustavatest aminohapetest, vaid oluliselt ka sellest, milline on nende järjestus. Valgu molekulide struktuuri keerukust põhjustab ka asjaolu, et üks ja sama aminohape läheb ahelasse mitmeid kordi. Seega kujutavad valgud endast looduslikke kõrgmolekulaarseid aineid.

Aminohapete jääkide kindlat järjestust valgu molekuli ahelas nimetatakse valkude p r i m a a r s e k s s t r u k t u u r i k s.

Valgu molekuli polüpeptiidne ahel esineb harva lineaarsena. Enamasti on ahel spiraalselt keerdunud (joonis 95), kusjuures ahelaid seovad vesiniksidemed. Sellist ahela korrapärast paikne-

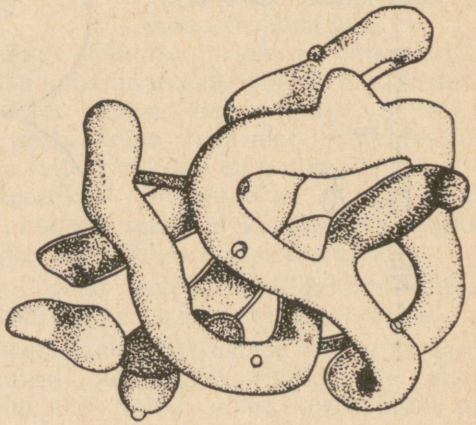


Joonis 94. Valgu molekuli primaarne struktuur.



Joonis 95. Valgu molekuli sekundaarne struktuur

Joonis 96. Valgu molekuli tertsiaarne struktuur.



mist ruumis nimetatakse valkude sekundaarseks struktuuriks. Pikad spiraalsed ahelad moodustavad omakorda kerakujulisi tombukesi (joonis 96). Sellist polüpeptiidset ahela spiraalide keerdumist nimetatakse valkude tertsiaarseks struktuuriks. Kirjeldatud valgu molekulide struktuur ja paljude erinevate funktsionaalsete rühmade olemasolu annavad valkudele nende iseloomulikud omadused. Valgu molekuli ehituse selgitamine primaarse, sekundaarse ja tertsiaarse struktuuri kaudu võimaldab mõista valkude keerukust. Kõik need struktuurid esinevad valkude molekulides üheaegselt.

3. VALKUDE OMADUSED.

- *Füüsikalised omadused*
- *Valkude koaguleerimine ehk denatureerimine*
- *Valkude värvusreaktsioonid*
- *Valkude hüdrolüüs*

Valgud võivad esineda vedelana (kanamuna ja vereplasma koostises), poolvedelana (lihaste valgud) või tahke amorfse ainena (juuste, küünte jne. valgud). Valku on saadud ka kristalsena (albumiin jt.).

Paljud valgud lahustuvad vees. Mõned neist lahustuvad aga vees ainult siis, kui lisada leeliste või hapete lahjendatud lahuseid. Valkude lahustamisel vees tekivad kolloidlahused. Orgaanilistes lahustites (alkoholis, atsetoonis jt.) valgud ei lahustu. Kontsentreeritud hapete, leeliste ja soola lahuste toimel valgud sadestuvad lahustest. Sõltuvalt sadestumist põhjustavast ainest võib valk olla vähe või tugevasti muutunud. Kui lisada keedusoola toimel tekkinud valgu sademele vett, lahustub see uuesti. Antud juhul on tegemist nn. pöörduva sadestumisega. Raskemetallide (vase, plii jt.) soolade toimel sadestunud valk enam ei lahustu. Valkude mittepöörduvat sadestumist nimetatakse kalgendumiseks, koaguleerumiseks ehk denatureerumiseks. Denatureerumisel muutub valgu tertsiaarne ja sekundaarne struktuur. Koaguleerumine toimub ka soojendamisel 60—80°C juures. Kõrgemal temperatuuril valgud lagunevad.

Valkude olemasolu tõestatakse söestumisprooviga. Kui uuritav aine põlemisel söestub ja on tunda kärsahaisu, võib oletada valkude sisaldust. Keemilises analüüsis kasutatakse valkude tõestamiseks värvusreaktsioone. Neist on tähtsamad ksantoproteiini- ja biureedireaktsioon.

Ksantoproteiinireaktsiooni läbiviimiseks lisatakse uuritavale lahusele (munavalge lahus) kontsentreeritud lämmastikhapet ja soojendatakse. Valgu olemasolul ta koaguleerub ja muutub kollaseks (kreekakeelne sõna *xanthos* tähendab kollane). Ammoniaagi kontsentreeritud lahuse lisamisel (liias) muutuvad koaguleerunud valk ja kogu lahus oranžiks. Ksantoproteiinireaktsiooni tulemusena jääb kollane plekk ka nahale, kui sinna on sattunud kontsentreeritud lämmastikhapet.

Biureedireaktsioon saadakse, kui valgu lahus leelistatakse nõrgalt ja lisatakse vask(II)sulfaadi lahust (umbes 5%-list) kuni violetse värvuse ilmumiseni.

Hapete, leeliste ja fermentide toimel valgud hüdrolüüsuvad. Valgu keerukad molekulid liidavad seejuures vett ning lõhustuvad. Hüdrolüüsi lõppsaaduseks on aminohapped. Fermentidega hüdrolüüsimine kulgeb järkjärguliselt. Kõigepealt tekivad valkudega sarnased, kuid väiksema molekulmassiga polüpeptiidse struktuuriga ained peptoonid. Viimased muutuvad edasisel hüdrolüüsil järjest lihtsama struktuuriga aineteks, kuni moodustuvad aminohapped:

valgud → peptoonid → aminohapped.

Kuna valkude hüdrolüüsil tekkivad aminohapped on amfoteersed, siis on ka valgud ise amfoteersed.

4. VALKUDE OSA ELUPROTSESSIDES.

- *Kehavalkude ülesehitus toiduvalkudest*
- *Makroergilised ühendid*
- *Nukleiinhapped*
- *Valgud kui orgaanilised katalüsaatorid*

Valgud on rasvade ja süsivesikute kõrval tähtsaimaks komponendiks meie igapäevases toidus. Organism ehitab kehavalke üles toiduvalkudest. Seedimisprotsessis kulgeb fermentide toimel valkude järkjärguline hüdrolüüs. Hüdrolüüsil moodustunud aminohapped imenduvad läbi peensoole seina verre. Verega kanduvad nad maksa ning teistesse elunditesse ja kudedesse ning kasutatakse organismile omaste valkude sünteesimiseks.

Organismile vajalikest (umbes kahekümnest) aminohapetest peab toiduga saama 8 nn. asendamatut aminohapet. Ülejäänud vajalikke aminohappeid suudab organism teistest aminohapetest ise sünteesida.

Erinevalt rasvadest ja süsivesikutest ei koguta aminohappeid organeisse varuks, seepärast peab toit alati sisaldama valkaineid. Kehavalkude sünteesimiseks vajalikku energiat annavad makroergilised ühendid (adenosiintrifosforhape — ATF jt.). Viimased akumuleerivad energiat, mis tekib orgaaniliste ühendite oksüdatsioonil organismis. Makroergiliste ühendite lagunemisel vabanevat energiat kasutab organism tööks ning enda ülesehitamiseks.

Aminohapetest sünteesitakse organismis ka nukleiinhappeid (RNH ja DNH), mis võtavad osa valkude sünteesist ning etendavad tähtsat osa pärilike tunnuste edasiandmisel vanematelt järglastele.

Osa aminohappeid lagundatakse organismis ja oksüdeeritakse. Aminohapetes sialduv süsinik ja vesinik oksüdeeruvad süsinikdioksiidiks ja veeks, lämmastik läheb aga ammooniumisoolade ja karbamiidi kaudu uriini koostisse. Neis protsessides vabaneb energiat, kuid tunduvalt vähem kui rasvade ja süsivesikute oksüdatsioonil.

Organismi valkude hulgas esineb mitmeid elutalitlusi katalüüsivaid valke, mida nimetatakse fermentideks. Fermentide toimel lõhustuvad toitained lihtsamateks ja organismile omastatavateks aineteks, mis imenduvad läbi peensoole seinte verre. Igal fermendil on spetsiifiline mõju. Kõhunäärme nõres esinev ferment pepsiin ja sooltes leiduv ferment trüpsiin lõhustavad näiteks valke, mitte aga süsivesikuid ja rasvu. Ferment lipaas lõhustab rasvu jne.

Valkainete hulka kuuluvad ka hormoonid (insuliin jt.), mis reguleerivad ainevahetusprotsesse, ja antikehad, mis esinevad vereplasmas või tekivad seal haiguse puhul võitluseks haigusetekitajatega.

5. VALKUDE KASUTAMINE.

Valke sisaldavaid aineid kasutatakse toiduna ja loomasöödana. Valgurikka loomasöödana leiab kasutamist ka meie vabariigis toodetav söödapärm. Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaadi söödapärmitsehhis kasutatakse pärmseente toiduks ära kombinaadi heitvees sisalduvat suhkrut (kuni 1,8%). Söödapärm sisaldab mitmeid vitamiine ja umbes 50% valku. Söödapärm aktiviseerib muu hulgas biokeemilisi protsesse loomorganismis ja tekitab isu.

Mitmed valgud on väärtuslikeks tooraineteks tööstussaaduste valmistamisel. Villast ja siidist valmistatakse riiet, luude ja naha-

jäätmete keetmisel veega saadakse liimi, sealhulgas ka želatiini. Piimavalku kaseiini kasutati plastmasside (galaliidi) tootmisel. Valkude töötlemisega on seotud ka toornahkade parkimine, juustu ja kohupiima valmistamine, leivaküpsetamine jne.

6. VALKUDE SÜNTEES.

Valkude sünteesist organismis võtavad osa nukleiinhapped ja fermendid. Selleks et sünteesida valku väljaspool organismi, tuleb teada, millised aminohapete jäägid kuuluvad antud valgu molekuli koostisse ja missuguses järjekorras nad asuvad. Edasi tuleb teada, mis tingib antud valgu sekundaarse ja tertsiaarse struktuuri (näiteks vesinikside, mis kujundab vastava ruumilise struktuuri). Et saada ülevaadet, kui palju tööd ja energiat üksnes nimetatud valkude analüüs on keemikutelt nõudnud, märgime, et kõhunäärmes esineva hormooni insuliini primaarse struktuuri selgitamiseks kulus ligi 10 aastat.

Tänapäeval on läinud korda sünteesida mitmeid looduses esinevaid valke, näiteks insuliini. Selleks oli vaja 223 üksteisele järgnevat keemilist reaktsiooni.

Esimesi katseid valke sünteesida tegi 1902. a. E. Fischer. Ta sai peptoonidele lähedasi nn. polüpeptiide, mis sisaldasid 18 aminohappe jääki. Selle sünteesiga tõestas E. Fischer enda loodud polüpeptiidse teooria õigsust ja rajas tee valkude sünteesile.

Viimasel ajal on valkude sünteesi alal tehtud suuri edusamme. 1968. a. omistati kolmele ameerika ja india teadlasele Nobeli preemia uurimuste eest, mis täpsustasid valkude biosünteesi olemust.

Võimalus väljaspool organismi valku sünteesida kinnitab materialistliku maailmavaate seisukohta, et elu on kõrgesti organiseeritud mateeria vorm.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milline on valkude elementaarne koostis?
2. Millest on tingitud valkude suur mitmekesisus?
3. Arvestades valkude omadusi selgitage, miks raskemetallide soolad mõjuvad organismile mürgina.
4. Võrrelge tärklise ja valkude astmelist hüdrolüüsi.
5. Kust saavad valke a) loomsed, b) taimsed organismid?
6. Millist ülesannet täidavad seedimisel toiduvalkudest tekkinud aminohapped organismis?
7. Milleks kasutatakse valke?

8. Tehke põletuskatse järgmiste kiudainetega: a) puuvillniit, b) siidniit, c) villase riide tükike. Eralduva lõhna järgi otsustage, milline kiudaine on valgulise ehitusega.
9. Tõestage biureedi- ja ksantoproteiinireaktsiooni abil, kas teile antud lahus sisaldab valkainet.
10. Tooge igapäevasest elust näiteid valkude denaturatsiooni kohta.

. . .

11. Insuliini valem on $C_{254}H_{377}N_{65}O_{75}S_6$. Leidke insuliini lämmastikusisaldus protsentides.

DEMONSTRATSIOONI- JA LABORATOORSED KATSED.

Metaani saamine.

Võtke katseklaasi naatriumetanaadi ja naatriumhüdroksiidi segu massivahekorras vastavalt 2:1 ning lisage katalüsaatorina naatriumhüdroksiidiga võrdne kogus pulbrilist rauda või tsinki. Segage, sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning kuumutage segu tugevasti (joonis 17). Selleks et tutvuda metaani lahustuvusega vees, värvuse ja lõhnaga, koguge seda läbi vee katseklaasi.

Metaani põlemine.

Asendage metaani saamise seadmes gaasijuhtetoru otsik peenekstõmmatud otsikuga (joonis 17) ning süüdake seadmest väljuv metaan. Metaan põleb vaevalt märgatava leegiga, kusjuures põlemisproduktidena tekivad süsinikdioksiid ja veeaur.

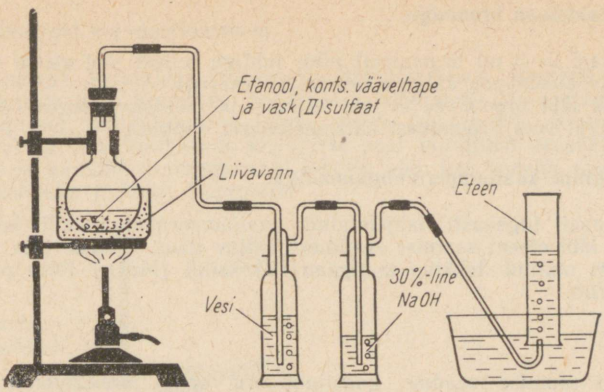
Kui metaani leegi kohal hoida külma klaasi, kattub see uduga (veeaur). Kui hoiame metaani leegi kohal klaasi, millel on lubjavee piisad, siis viimased muutuvad eralduva süsinikdioksiidi toimel häguseks.

Metaani ja õhu segu plahvatus.

Asetage metaaniga täidetud katseklaasi kohale teine, tühi katseklaas ning laske metaanil sellesse voolata (metaan on õhust kergem). Viige seejärel katseklaas (suue allapoole), milles on metaani ja õhu segu, põleti leeki. Toimub metaani ja õhu segu plahvatus.

Eteeni saamine. I.

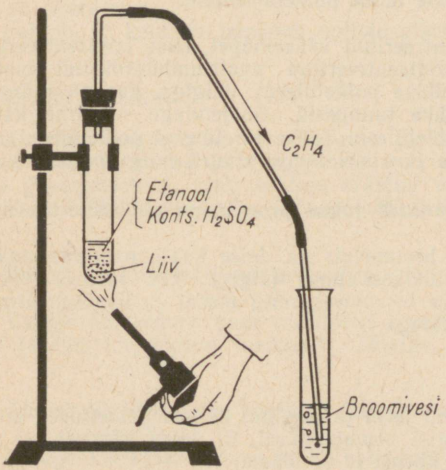
Valage kolbi, milles on umbes 10 ml etanooli, väikeste portsjonite kaupa 25 ml kontsentreeritud väävelhapet (joonis 97). (Ettevaatust! Aeg-ajalt segada, kanda kaitseprille!). Lisage saadud segule katalüsaatorina veidi vask(II)sulfaati ning soojendage kolbi asbestvõrgul (gaasipõleti kasutamise korral — liivavannil). Tekkiva gaasi puhastamiseks juhtige ta läbi gaasipesupudelite, millest esimeses on vesi ja teises 30%-line naatriumhüdroksiidi lahus. Puhastatud eteen koguge läbi vee silindritesse.



Joonis 97. Eteeni saamine etanoolist.

Eteeni saamine. II.

Puistake suuremasse katseklaasi veidi liiva (liiv toimib katalüsaatorina ning tagab reaktsiooni rahuliku kulgemise) ning valage sinna 2—3 ml eelnevalt valmistatud etanooli ja kontsentreeritud väävelhappe segu (üks mahuosa etanooli ja kolm mahuosa väävelhapet). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning kinnitage katseseade statiivi (joonis 98). Soojendage segu.



Joonis 98. Eteeni saamine.

Eteeni liitumisreaktsioon broomiga.

Valage katseklaasi 2—3 ml broomivett ning juhtige sellest läbi eteeni saamise seadmest väljuv eteenivool. Jälgige broomivee värvust.

Eteeni juhtimisel läbi broomivee ei tohi katkestada reaktsioonisegu soojendamist. Vastasel korral võib broomivesi katseseadmesse tungida.

Eteeni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Valage katseklaasi tugevasti lahjendatud kaaliumpermanganaadi lahust ning juhtige sellest läbi eteeni saamise seadmest väljuv gaas. Lahuse lilla värvus kaob ning lahus muutub tekkiva mangaan(IV)oksiidi (MnO_2) tõttu pruuniks. Eteen oksüdeerub.

Eteeni põlemine.

Vahetage eteeni saamise seadme gaasijuhtetoru otsik peenekstõmmatud otsikuga ning süüdake väljuv eteen. Jälgige eteenileeki. Hoidke leegi kohal portselanlusikat — sellele koguneb tahma.

Temperatuuri toime polüetüleenile.

Soojendage polüetüleeni proovi (kile, plaadike, pudelikork jne.) nõrgalt põleti leegi kohal. Jälgige polüetüleeni järkjärgulist pehmenemist ja sulamist. Muutke pehmenenud eseme kuju klaasi või puupulga abil ning laske tal jahtuda.

Polüetüleenkile kokkukeevitamine.

Asetage üks polüetüleenkile äär teisele, katke kiled paberilehega (soovitatav tsellofaanpaberiga) ning tõmmake kuuma klaaspulgaga mõned korrad mööda paberit kohalt, kus kiled teineteist katavad. Jälgige toimunut ning kontrollige keevitusõmbluse tugevust.

Kontsentreeritud hapete ja leeliste toime polüetüleenisse.

Valage ühte katseklaasi kontsentreeritud väävelhapet, teise kontsentreeritud lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust. Asetage nüüd igasse katseklaasi tükike polüetüleeni. Jälgige, kas on märgata keemilisele reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid. Soojendage seejärel katseklaasi, milles on väävelhape ja polüetüleen. Tehke järeldused polüetüleeni reageerimise kohta hapete ja leelistega tavalisel temperatuuril ning soojendamisel.

Broomivee ja kaaliumpermanganaadi toime proovimine polüetüleenisse.

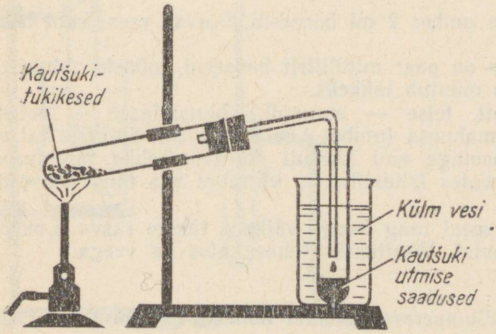
Valage ühte katseklaasi veidi broomivett ja teise kaaliumpermanganaadi lahust. Asetage neisse polüetüleenitükikesi ning jälgige, kas lahuste värvus muutub. Võrrelge tulemusi eteeni ja broomivee ning eteeni ja kaaliumpermanganaadi vahel toimuvate reaktsioonidega.

Polüetüleeni põlemine.

Asetage polüetüleeni proov põleti leeki ja jälgige: 1) kas polüetüleen põleb, 2) kas ta jätkab põlemist ka leegist eemaldamisel, 3) leegi värvust, 4) kas põleb tahmava leegiga, 5) põlemise kiirust ja 6) lõhna.

Kautšuki kuivdestillatsioon.

Asetage katseklaasi mõned kautšukitükikesed, sulgege katseklaas gaasijuhtetoruga ning kinnitage statiivi. Gaasijuhtetoru ots asetage teise katseklaasi (kogujasse), mida jahutage külma veega (joonis 99). Kuumutage katseklaasi kautšukiga seni, kuni saate kogujasse paar milliliitrit vedelikku. Proovige broomivee ja kaaliumpermanganaadi lahuste abil, kas vedelik sisaldab küllastumata süsivesinikke (näiteks isopreeni).



Joon. 99. Kautšuki kuivdestillatsioon.

Kautšuki ja kummi vastupidavus orgaaniliste lahustite toimele.

Valage kahte katseklaasi bensiini (võib ka benseeni). Asetage seejärel ühte neist tükike kummit, teise aga niisama suur tükk toorkautšukit (vulkaniseerimata kautšukit). Sulgege katseklaasid tavaliste korkidega ning laske neil mõned päevad seista.

Selgub, et kautšuk lahustub kolloidaalselt, kuna kummi on vaid tursunud.

Etüüni saamine.

Koostage seade, nagu on näidatud joonisel 36. Asetage kolbi mõned kaltsiumkarbiidi tükikesed ja valage neile vett peale. Sulgege kolb korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning juhtige eralduv etüün läbi vee. Jälgige eralduvate gaasimullikeste värvust ning tutvuge etüüni lõhnaga.

Etüüni liitumisreaktsioon broomiga.

Valage katseklaasi paar milliliitrit broomivett ning juhtige sellesse etüünivool (varem kirjeldatud seadmest). Jälgige broomivee valastumist.

Etüüni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Valage katseklaasi paar milliliitrit kaaliumpermanganaadi lahust ning juhtige sellest läbi etüünivool. Jälgige lahuse värvuse muutumist.

Etüüni põlemine.

Asendage etüüni saamise seadme gaasijuhtetoru otsik peenekstõmmatud otsikuga ning süüdake etüün.

Jälgige etüünileeki. Puhuge jootetoru või klaastoru abil etüüni tahmavasse leeki õhku, saate heledama ja vähem tahmava leegi.

Benseeni füüsikaliste omadustega tutvumine.

Hoidke katseklaasi, milles on umbes 2 ml benseeni, keevas vees, kuni benseen hakkab keema.

Ümbritsege katseklaas, milles on paar milliliitrit benseeni, mõneks minutiks lume või jahutusseguga. Benseen muutub tahkeks.

Valage ühte katseklaasi vett, teise — etanooli, kolmandasse — eetrit. Lisage igasse katseklaasi võrdne mahuosa (umbes 1 ml) benseeni. Sulgege katseklaasid korgiga, loksutage ja asetage nad kõrvuti statiivi. Tehke järeldused benseeni lahustuvuse kohta erinevates lahustites ja võrrelge vee ning benseeni tihedust.

Valage katseklaasi veidi benseeni ning lisage väikene tükike rasva. Loksutage ning jälgige rasva lahustumist. Võrdluseks tehke katse ka veega.

Benseeni toime uurimine kaaliumpermanganaadi lahusesse ja broomiveesse.

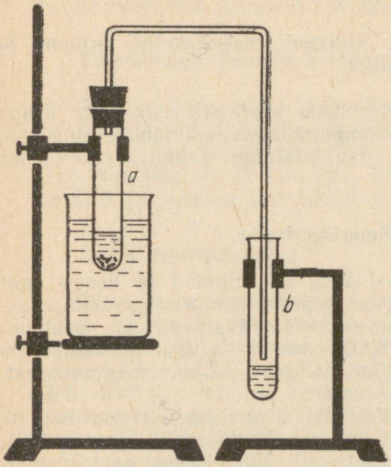
Valage kahte katseklaasi paar milliliitrit benseeni. Lisage seejärel ühte veidi broomivett ja teise kaaliumpermanganaadi lahust ning loksutage. Esimeses katseklaasis värvub vedeliku pealmine kiht pruuniks, sest broom lahustub benseenis paremini kui vees ja benseen kergemana tõuseb peale. Kaaliumpermanganaadi lahuse värvus ei muutu. Tehke järeldused.

Benseeni põlemine.

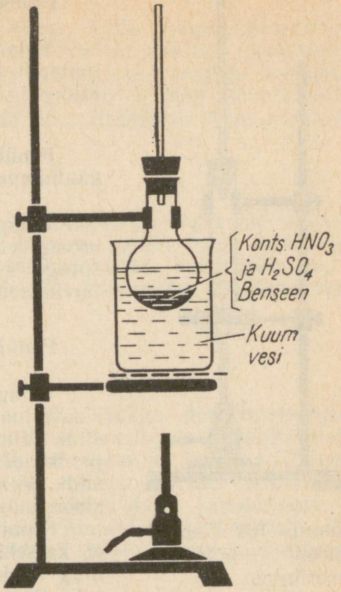
Kastke klaaspulk pudelisse, milles on benseen, ning süüdake ta siis põleti leegis. Benseen põleb tahmava leegiga. Puhuge benseenileeki jootetoru või klaastoru abil õhku ja seletage nähtust.

Bromobenseeni saamine.

Koostage seade, nagu on näidatud joonisel 100. Valage katseklaasi *a* üks milliliiter broomi. (Katse korraldada ainult tõmbekapis!) Seejärel lisage umbes 3 ml benseeni ja mõned raudtraadi tükikesed (katalüsaatoriks). Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib jahutina kasutatav gaasijuhtetoru. Toru ots juhtige teise katseklaasi vee kohale (umbes 0,5 cm vee pinnast). Reaktsiooni kiirendamiseks asetage katseklaas sooja, hiljem aga kuuma vette. Kui gaasijuhtetorust hakkab eralduma «valget suitsu», lõpetage soojendamine. Uurige katseklaasis *b* olevat vedelikku lakmusega ning hõbenitraadi lahusega. Kollaka sademe teke hõbenitraadi lahuse lisamisel viitab bromiidiooni olemasolule vedelikus. Katseklaasi *a* sisu valage nüüd teise katseklaasi, milles on külm vesi. Klaasi põhja koguneb raske vedelik — bromobenseen, mis on broomist värvunud tumedaks.



Joonis 100. Bromobenseeni saamine.



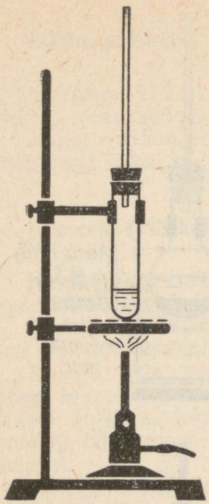
Joonis 101. Nitrobenseeni saamine.

Nitrobenseeni saamine.

Valage väiksemasse kolbi 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja lisage ettevaatlikult 3 ml kontsentreeritud väävelhapet. Jahutage kolbi väljastpoolt külma veega. Lisage nüüd hapete segule vähehaaval 2 ml benseeni ning vahetevahel segage kolvi sisu ringliigutuste abil. Sulgege kolb korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti (benseeni ja nitrobenseeni aurude kondenseerimiseks), segage veel kord kolvi sisu hoolikalt ja asetage kolb suuremasse, kuuma veega täidetud keeduklaasi (joonis 101). Soojendage reaktsioonisegu kuumas vees umbes 10 minutit ning valage see siis keeduklaasi, milles on külm vesi. Nitrobenseen kui veest raskem vedelik koguneb kollakate tilkadena keeduklaasi põhjale. Nõrutage hapete lahus nitrobenseenilt ära ja nitrobenseeni pesemiseks lisage uuesti vett. Seejärel nõrutage vedelik uuesti ära. Jälgige nitrobenseeni ja tutvuge tema lõhnaga.

Heksakloraani saamine.

Täitke liitrine kolb klooriga ja valage sellesse paar milliliitrit benseeni. Sulgege kolb tihedalt korgiga (kummist kork) ja asetage kolvi lähedale suure võimsusega elektrilamp. Kolvis tekib valge suitsutaoline pilv, mis suureneb kolvi sisu loksutamisel. 20—30 minuti pärast kattuvad kolvi seinad tekkiva heksaklorotsükloheksaani kristallidega. Tutvuge kolbi viidud vatitopi abil heksakloraani lõhnaga.



Joonis 102. Fenüületeeni polümeriseerimine.

Tolueeni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Valage katseklaasi paar milliliitrit kaaliumpermanganaadi lahust (nõrgalt lilla värvusega) ja lisage veidi tolueeni. Lahuse lilla värvus kaob.

Fenüületeeni ehk stüreeni reageerimine broomi ja kaaliumpermanganaadiga.

Valage kahte katseklaasi veidi stüreeni. Ühte lisage broomivett, teise kaaliumpermanganaadi lahust ning loksutage katseklaaside sisu. Jälgige toimuvat ja tehke järeldused.

Fenüületeeni polümeriseerimine.

Valage katseklaasi 2—3 ml stüreeni ja lisage initsiaatorina nööpnõelapea suurune kogus bensoüülperoksiidi. Viimase puudumisel võib kasutada ka kaaliumperoksodisulfaati ($K_2S_2O_8$) või 2—3 tilka vesinikperoksiidi. Vesinikperoksiidiga kulgeb polümerisatsioonireaktsioon mõnevõrra aeglasemalt.

Kinnitage nüüd katseklaas vertikaalselt statiivi, nii et katseklaasi põhi toetuks asbestvõrgule (joonis 102), ning soojendage ettevaatlikult. Kui stüreen hakkab energiliselt keema, tõstke katseklaas asbestvõrgust niipalju kõrgemale, et keemine kulgeks rahulikult. 25—30 minuti pärast muutub katseklaasi sisu venivaks siirupitaoliseks massiks, mis on hästi märgatav, kui katseklaasi jahutada külma veega. On alanud stüreeni polümerisatsioon ning moodustub p o l ü s t ü r o o l.

Polüstürooli lahustumine orgaanilistes lahustites.

Valage katseklaasi 1,5—2 ml benseeni ja viige sellesse polüstüroolitükikene. Võrdluskatse tehke veega. Loksutage katseklaaside sisu ning jälgige polüstürooli lahustumist. Lahustumise kiirendamiseks soojendage katseklaase.

Benseeniga katseklaasis tekib viskoosne vedelik — polüstürooli lahus benseenis. Viige saadud vedelikku klaasplaadile, mille pind on eelnevalt vaseliini või glütseriiniga määritud. Benseeni aurustumisel jääb klaasile polüstüroolkelme. Eemaldage see klaasilt žiletitera abil.

Määrige nüüd polüstürooli lahust polüstüroolplaadikesele ja asetage selle peale teine plaat. Pange plaadid raskuse all seisma ja mõne aja pärast proovige liite tugevust.

Polüstürooli põlemine.

Viige polüstüroolitükikene põleti leeki ja proovige, kas polüstürool põleb. Eemaldage polüstürool põleti leegist, et selgitada, kas ta põleb ka väljaspool leeki.

Jälgige, kuidas toimub polüstürooli põlemine ning milline on põlemisproduktide lõhn.

Polüstürooli vastupidavuse uurimine.

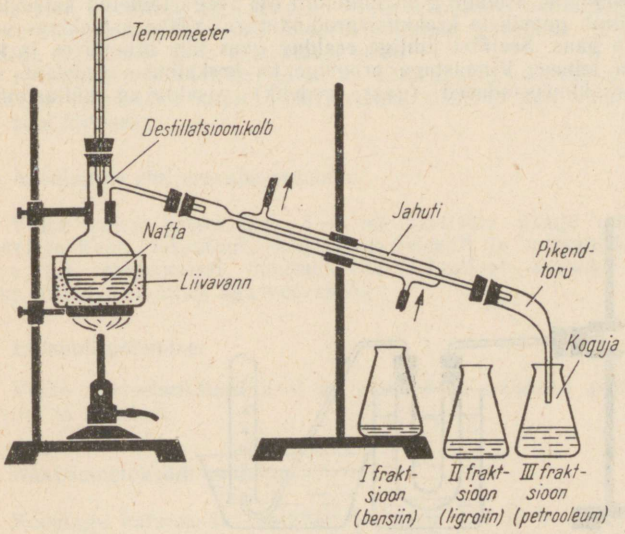
Asetage kolme katseklaasi polüstüroolitükikesi. Ühte lisage kontsentreeritud väävel-, teise lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust. Laske katseklaase mõnda aega seista. Loksutage ja soojendage nende sisu. Selgub, et väävelhape ja naatriumhüdroksiid ei toimi polüstüroolisse. Kontsentreeritud lämmastikhappes on aga polüstüroolitükikeste kuju muutunud.

Polüstürooli depolümeriseerimine.

Asetage katseklaasi polüstüroolitükikesi ja kuumutage tugevasti gaasileegis. Eralduvad stüreeniaurud juhtige gaasijuhtetoru kaudu teise katseklaasi, mida jahutage külma veega (joonis 44). Monomeeriaurud kondenseeruvad ja saate vedeliku — s t ü r e e n i. Tekkiv aine tõestage broomivee, kaaliumpermanganaadi ja iseloomuliku lõhna abil.

Nafta destilleerimine.

Koostage katseseadis vastavalt joonisele 103. Valage destillatsioonikolbi umbes $^1/_3$ tema mahust naftat või selle puudumisel bensiinist, petrooleumist ja mingist määrdeõlist valmistatud segu. Selleks et keemine kulgeks ühtlaselt, pange kolbi veidi liiva. Sulgege kolb korgiga, millest on läbi termomeeter, (300—350° C). Jahutist juhtige läbi vesi ning alustage nafta kuumutamist kas spetsiaalsel elektripliidil või põleti leegi kohal. Viimasel juhul kasutage liivavanni. (Destillatsioonikolvi võimalikul purunemisel tekkiva leegi kustutamiseks hoidke käepärast liiva!)



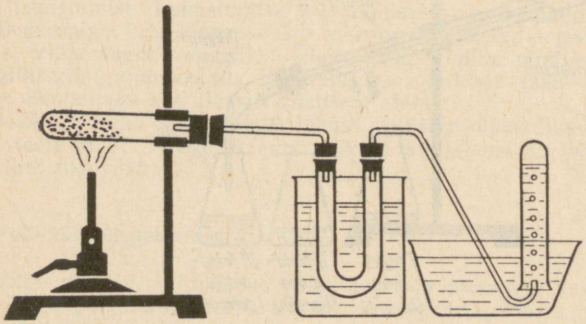
Joonis 103. Seadis nafta destilleerimiseks.

Kolbidesse või katseklaasidesse koguge fraktsioonid: esimese ehk bensiini fraktsiooni temperatuuril kuni 150° C, teise ehk ligroiini fraktsiooni temperatuuril 150—200° C ja kolmanda ehk petrooleumi fraktsiooni temperatuuril 200—280° C. Võrrelge saadud fraktsioonide koguseid. Tilgutage eri fraktsioone filterpaberile ja jälgige, millisel juhul kaovad plekid kõige kiiremini.

Petrooleumi krakkimine.

Krakkimisel lagunevad pikad süsiniku aatomite ahelad ja tekivad lühikese ahelaga küllastunud ja küllastumata süsivesinikud. Viimaste tõestamiseks kasutatakse broomivett ja kaaliumpermanganaadi lahust. Petrooleum, mida kasutatakse krakkimise katseks, ei tohi seepärast küllastumata süsivesinikke sisaldada. Petrooleumi puhastamiseks lisatakse talle kaaliumpermanganaadi küllastunud lahust, mis on hapustatud vähese hulga väävelhappega, ja nõu suletakse korgiga. Segu loksutatakse umbes 10 minuti vältel ning aeg-ajalt eemaldatakse kork gaaside väljalaskmiseks. Pärast vedeliku selgimist tehakse proov broomiveega. Kui vaja, lisatakse kaaliumpermanganaadi lahust. Kui petrooleum ei sisalda enam küllastumata ühendeid, eraldatakse petrooleum jaotuslehtri abil.

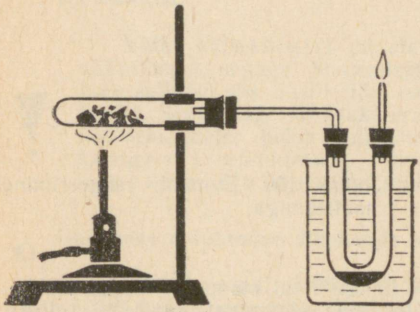
Koostage seade, nagu on näidatud joonisel 104. Katseklaasi valage 4—5 ml eelnevalt puhastatud petrooleumi ning puistake sellesse puhast jõeliiva, kuni kogu petrooleum on liivasse imbunud. Segule asetage 3—4 cm paksune raualaastudest kiht, et tagada kiiremat soojenemist. Sulgege katseklaas korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Viimane on ühendatud U-kujulise toruga, mida jahutatakse külma veega. U-torust suundub gaasijuhtetoru vette. Katseklaasi reaktsiooniseguga kuumutage kõigepealt tugevasti raualaastude kohalt. Seejärel suunatakse leek aeg-ajalt liivale. Petrooleum aurustub. Aurude läbiminekul hõõgkuumast raualaastude kihist toimub krakkimine. Kui U-torusse on kogunenud umbes 1 ml vedelprodukte, asetage gaasijuhtetoru ots veega täidetud katseklaasi alla. Katseklaas täitub gaasiliste krakkimisproduktidega. Võtke katseklaas veest välja ning süüdake gaas. Seejärel juhtige eralduv gaas läbi broomivee ja kaaliumpermanganaadi lahuse. Viimastega proovige ka krakkimise vedelaid saadusi. Mõlemad krakkimissaadused (gaas, vedelik) sisaldavad küllastumata ühendeid.



Joonis 104. Petrooleumi krakkimine.

Kivisöe termiline lagundamine.

Kuumutage raskesti sulavast klaasist katseklaasis või ühest otsast suletud raudtorus peenestatud kivisütt (või põlevkivi, saepuru, turvast). Seadis koostage vastavalt joonisele 105. Katseklaasi põhi asetage suudmest veidi kõrgemale, et eralduvad vedelproduktid ei valguks kuumale klaasiseinale. U-toru või kolbi, millesse kogutakse kivisöe koksistamise vedelproduktid, jahutage külma vee või jääga. Lähendage põlev tikk U-torust väljuvale peenekstõmmatud otsaga



Joonis 105. Kivisöe termiline lagundamine.

gaasijuhtetorule. Eralduv gaaside segu süttib ja põleb valgustava leegiga. (Põlevkivi termilisel lagundamisel eraldub õliaure tunduvalt enam kui kivisöe puhul. Need kondenseeruvad U-torus.) Pärast gaasiliste ja vedelate laguproduktide eraldumist jääb katseklaasi koks.

Kivisöekoks põleb hästi ja ta on väärtuslikuks kütuseks. Ka turvas ja puit annavad väärtusliku koksi. Põlevkivikoks sisaldab aga vähe orgaanilist ainet ega sobi kütuseks.

Absoluutne ehk veevaba etanool.

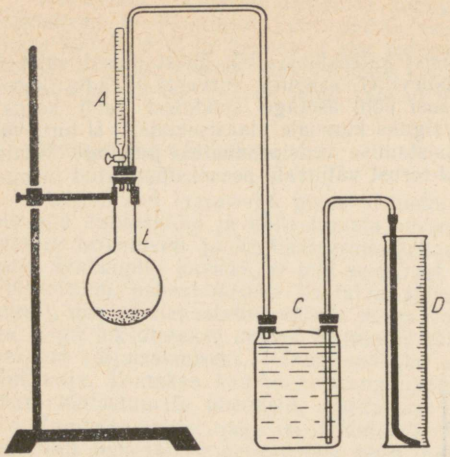
Võtke kuiva katseklaasi 3—4 ml piiritust, lisage umbes 1 g veevaba vask(II)sulfaati, loksutage, soojendage nõrgalt ja sulgege katseklaas korgiga. Mõne aja möödumisel muutub vask(II)sulfaat siniseks vask(II)sulfaat-5-veeks. Etanool muutub aga veevabaks.

Etanooli põlemine.

Võtke portselankaussi 2—3 ml etanooli ja süüdake põlema. Jälgige leegi värvust ja heledust.

Naatriumetoksiidi saamine.

Koostage katseseade vastavalt joonisele 106 ja kontrollige tema hermeetilisust. Kolbi *B* asetage 2,5 g naatriumitükikesi, sulgege kolb ja hakake kohe büretist *A* tilkhaaval lisama veevaba etanooli. Lisage etanooli niisuguse kiirusega, et reaktsioon ei muutuks väga tormiliseks. Eralduv vesinik tõrjub vee

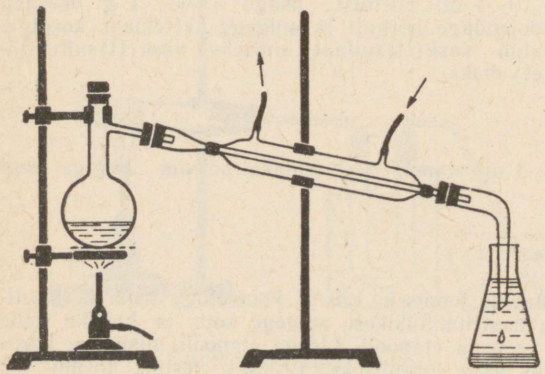


Joonis 106. Etanooli reageerimine naatriumiga.

anumast *C* mõõtesilindrisse *D*. Büretist *A* lisage 3 ml etanooli. Teades eraldunud vesiniku mahtu, s. o. mõõtesilindrisse tõrjutud vee kogust, arvutage vesiniku mass g-aatomites ühe mooli etanooli kohta.

Naatriumetoksiidi hüdrolüüs.

Kasutage eelmises katses saadud naatriumetoksiidi või valmistage ta, võttes kuiva katseklaasi 2—3 ml veevaba etanooli ja lisades ettevaatlikult väikese naatriumitükikese. Kui vesiniku eraldumine on lõppenud (naatrium on reageerinud), lisage 5—6 ml vett. Naatriumetoksiid hüdrolüüsub. Fenoolftaleiini lahuse abil määrake lahuse keskkonna reaktsioon.



Joonis 107. Bromoetaani saamine.

Bromoetaan.

Võtke destillatsioonikolbi 10 ml etanooli ja 10 ml kontsentreeritud väävelhapet. Kui kolvi sisu on jahtunud, lisage 10 ml vett ja 5—7 g kaaliumbromiidi. Sulgege kolb korgiga, ühendage jahutiga ning koostage katseseade vastavalt joonisele 107. Kuna bromoetaani keemispunkt on 38,4°, on soovitatav panna vastuvõtjasse külma vett ja jäätükke. Kuumutage destillatsioonikolbi. Reaktsioonil tekkiv bromoetaan koguneb vastuvõtjasse õlikate tilkadena.

Dietüüleeter.

! Võtke katseklaasi 1 ml etanooli ja niisama palju kontsentreeritud väävelhapet, segage. Soojendage segu ettevaatlikult keemiseni ja tilgutage sellesse siis 5—10 tilka etanooli. Lõhnast võite järeldada eetri tekkimist. Soojendage. Süüdake eralduva eetri aurud. Võrrelge eetri- ja alkoholileeki. Eeter põleb kollakama leegiga. Eetriaurud on väga kergesti süttivad, seepärast ei tohi katseks võtta suuremaid ainekoguseid.

Omaduste muutumine alkoholide homoloogilises reas.

A. Lahustuvus. Võtke viide klaassilindrisse à 50 ml vett, mis on värvistatud kaaliumpermanganaadi lahusega. Esimesse silindrisse lisage 10 ml metanooli, teise 10 ml etanooli, kolmandasse 10 ml propanooli, neljandasse 10 ml butanooli ja viiendasse 10 ml pentanooli (amüülalkoholi). Sulgege silindrid korgiga ja loksutage hoolikalt. Mõne aja pärast näete, et alkoholide rea esimesed homoloogid lahustuvad, butanool lahustub osaliselt, pentanooli lahustuvus on veel väiksem.

B. Alkoholide põlemine. Võtke viide portselankaussi igaühesse 1—2 ml erinevat alkoholi (metanoolist pentanoolini) ja süüdake. Võrrelge alkoholide leeke. Alkoholi molekulmassi kasvuga (süsinikusisalduse suurenemisega) leegi heledus suureneb.

C. Alkoholide reageerimine naatriumiga. Võtke viide kuiva katseklaasi igaühesse 2 ml erinevat alkoholi ja asetage kõikidesse tikupeasuurune naatriumitükk. Võrrelge vesiniku eraldumise kiirust.

Propaantriooli lahustuvus.

Võtke silindrisse (maht 50 ml) 10 ml propaantriooli ja lisage silindrit kaldu hoides 10 ml tindiga värvistatud vett. Segage ja jälgige värvuse ühtlustumist.

Naatriumi reageerimine propaantriooliga.

Võtke katseklaasi 1—2 ml propaantriooli ja tikupeasuurune naatriumitükk. Reaktsiooni kiirendamiseks soojendage katseklaasi. Süüdake eralduv vesinik.

Vaskglütseraat.

Esmalt valmistage katseklaasis vask(II)hüdroksiidi: 1 ml vask(II)sulfaadi lahusele lisage naatriumhüdroksiidi (liias), kuni kogu vask(II)hüdroksiid on sadestunud. Kallake sademelt suurem osa lahusest, lisage siis sademele pro-

paantriooli ja segage katseklaasi sisu, kuni kogu vask(II)hüdroksiid on reageerinud. Võrrelge tumesinise värvusega vaskglütseraadi värvust vask(II)-hüdroksiidi värvusega.

Naatriumfenolaadi saamine ja lagundamine.

Võtke katseklaasi 2 ml fenooli emulsiooni vees. Viimase valmistamiseks segage soojas vees (40—50° C) mõned fenoolikristallid. Lisage emulsioonile samal ajal segades tilkhaaval naatriumhüdroksiidi lahust, kuni lahus muutub naatriumfenolaadi tekke tõttu selgeks (vältige leelise liiga!). Juhtides naatriumfenolaadi lahusesse süsinikdioksiidi või lisades soolhapet, tõrjutakse fenool välja ja lahus muutub häguseks.

Tribromofenool.

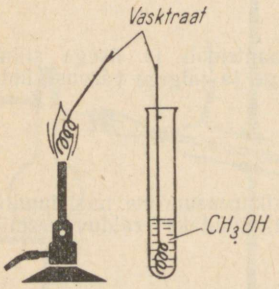
Lisage fenooli vesilahusele broomivett. Jälgige broomivee värvuse kadumist ja lahuse hägustumist tribromofenooli kristallikeste tekkimise tõttu.

Etanooli oksüdatsioon etanaaliks.

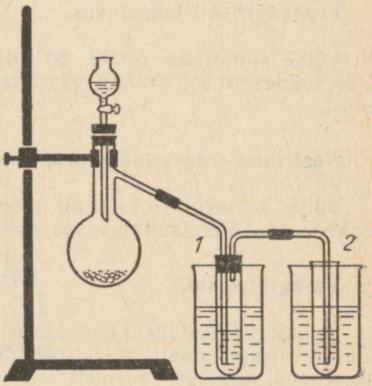
Võtke 1—2-liitrisesse kuiva kolbi 2—3 ml etanooli, sulgege kolb korgiga ja loksutage tublisti, et küllastada kolvis olevat õhku etanooliaurudega. Kuumutage põleti leegis jämedamast vasktraadist valmistatud spiraali kuni hõõgumiseni (vt. joonis 71) ja viige see kiiresti kolbi, sulgedes viimase tihedalt korgiga. Hõõgumine jätkub kolvis mõne aja vältel. Pärast reaktsiooni lõppemist tutvuge õuna lõhna meenutava etanaali lõhnaga.

Metanaali saamine.

Võtke katseklaasi 1—2 ml metanooli ja asetage sellesse põleti leegis hõõgumiseni kuumutatud vaskspiraal (joonis 108). Tutvuge metanaali iseloomuliku lõhnaga.



Joonis 108. Metanaali saamine.



Joonis 109. Kutšerovi reaktsioon.

Hõbepeegli reaktsioon.

Võtke puhtasse katseklaasi 2 ml 1%-list hõbenitraadi lahust ja lisage tilkhaaval ammoniaagi vesilahust, kuni esialgu tekkiv sade on reageerinud. Siis lisage 0,5 ml metanaali lahjendatud lahust, segage ja soojendage ettevaatlikult või asetage katseklaas kuuma vette. Mõne aja pärast sadestub hõbe katseklaasi seintele hõbepeeglina. Kui katseklaas polnud eelnevalt hoolikalt pestud, sadestub hõbe tumedate kristallidena.

Aldehüüdide reageerimine vask(II)hüdroksiidiga.

Võtke katseklaasi 2—3 ml 5%-list naatriumhüdroksiidi lahust ja lisage 5—6 tilka 2%-list vasksulfaadi lahust. Tekkinud vask(II)hüdroksiidi sademele lisage 2 ml metanaali lahust ja soojendage. Algul värvub katseklaasi sisu kollakaks, hiljem aga punaseks. Metanaal oksüdeerub metaanhappeks, vask(II)-hüdroksiid redutseerub aga vask(I)hüdroksiidiks, viimane laguneb soojendamisel vask(I)oksiidiks.

Kutšerovi reaktsioon.

Koostage katseseade vastavalt joonisele 109. Kuiva kolbi võtke 4—5 g kaltsiumkarbiidi, sulgege kolb korgiga, mida läbib tilklehter, viimasesse valage väävelhapet (1:3). Kaltsiumkarbiidi reageerimisel lahjendatud väävelhappega kattub kaltsiumkarbiid osaliselt raskesti lahustuva kaltsiumsulfaadi kihiga ning etüüni eraldumine toimub rahulikult.

Katseklaasi *1* võtke umbes 0,3 g elavhõbeoksiidi, 4 ml vett ja 2 ml kontsentreeritud väävelhapet. Soojendage katseklaasi, kuni elavhõbeoksiid reageerib, asetage katseklaas siis keeduklaasi, milles on keev vesi, ja ühendage torudega vastavalt joonisele. Katseklaas *2* on asetatud külma vette. Tilklehtrist tilgutage väävelhapet nii, et etüün tuleks katseklaasi *1* ühtlase vooluna umbes 10 minuti vältel. Katseklaasis *2* määrake kindlaks etanaalisisaldus hõbepeegli reaktsiooniga või reageerimisel vask(II)hüdroksiidiga.

Fenoolformaldehüüdvaigud.

N o v o l a k k v a i k. Võtke katseklaasi 1,3 g fenooli, 2,5 ml 40%-list metanaali vesilahust (formaliini) ja 3—4 tilka lahjendatud soolhapet. Soojendage katseklaasi ettevaatlikult, kuni lahus muutub häguseks, asetage katseklaas statiivi ja laske kihistuda. Alumise kihi moodustab vaik, ülemise — vesi. Kallake vesi ära ja laske kollasel vaigul katseklaasis tarduda.

Osa vaigust lahustage soojendamisel etanoolis või atsetoonis. Saadud lakiga katke vineeritükike.

Teist osa vaiku soojendage katseklaasis pehmenemiseni ja laske siis uuesti jahtuda.

R e s o o l v a i k. Võtke katseklaasi 1 g fenooli, 2,5 ml 40%-list metanaali vesilahust ja 0,5 ml ammoniaagi kontsentreeritud vesilahust. Soojendage, kuni lahus muutub häguseks. Asetage katseklaas statiivi. Pärast jahtumist ja kihistumist valage veekiht vaigult ja laske vaigul tarduda.

Võrrelge resoolvaiku novolakkvaiguga (lahustuvus, suhtumine kuumutamisse).

Parafiini oksüdatsioon.

Koostage katseseade vastavalt joonisele 75. Katseklaasi võtke 3—4 g parafiini ja umbes pool katseklaasi mahust täitke katalüsaatoriga.

Mangaankatalüsaatori valmistamine: savi segatakse kaaliumpermanganaadi lahusega, saadud massi kuumutatakse asbestrestil ning pärast jahtumist peenestatakse hernesuurusteks tükikesteks.

Katse algul sulatage katseklaasis parafiin, siis kuumutage katalüsaatorit väga tugevasti ja samal ajal puhuge kummiballooniga reaktsioonisegust õhku läbi. Jälgige, et parafiin oleks sulanud ja pidevalt aurustuks. Parafiiniaurud oksüdeeruvad katalüsaatoril õhuhapniku toimel. Reaktsioon on eksotermiline. Mõne minuti pärast koguneb teise katseklaasi kollakat vedelikku.

Karboksüülhapete sisaldust reaktsioonisegus võite määrata sinise lakmuspaberiga. Aldehüüdide olemasolu võite tõestada vask(II)hüdroksiidiga.

Karboksüülhapete omadused.

Toime indikaatoritesse. Määrake sinise lakmuspaberiga karboksüülhapete (metaan-, etaanhape) vesilahuse reaktsioon.

Kaltsiumetanaadi saamine. Võtke katseklaasi 2 ml etaanhapet ja lisage hernesuurune kaltsiumkarbonaadi tükike.

Etaanhappe saamine. Võtke katseklaasi 2 ml 20%-list naatriumetanaadi lahust. Tutvuge lahuse lõhnaga. Lisage siis 1 ml 10%-list väävelhapet. Milline lõhn tekib?

Tsinketanaadi saamine. Võtke katseklaasi 2 ml etaanhapet ja lisage veidi tsingipulbrit.

Etaanhappe põlemine. Võtke katseklaasi etaanhapet ja soojendage keemiseni, jätkates keetmist süüdake eralduvad etaanhappeaurud pirruga.

Etaanhappe reageerimine alustega. Võtke katseklaasi lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust, paar tilka fenoolftaleiini ja lisage tilkhaaval etaanhapet aluse neutraliseerimiseks.

Metaanhappe oksüdeerimine hõbeoksiidiga. Metaanhappe struktuurivalemist järeldub, et metaanhapet võib vaadelda kui hapet ja kui aldehüüdi. Metaanhappe oksüdeerimine viige läbi vask(II)hüdroksiidiga (analoogiliselt metanaali oksüdatsiooniga).

Oleiinhappe omadused.

Kaksiksidemete tõestamiseks oleiinhappe molekulides võtke kahte katseklaasi 5 ml oleiinhapet, ühte lisage võrdne kogus broomivett, teise — lahjendatud kaaliumpermanganaadi lahust. Mõlemal juhul lahuse värvus kaob.

Seebi valmistamine.

Võtke väikesesse kolbi 5 g sulatatud searasva, 10 ml etanooli, 5 ml vett ja 2—3 g kaaliumhüdroksiidi. Sulgege kolb korgiga, mida läbib vertikaaltoru, ja soojendage asbestrestil nõrga leegiga, aeg-ajalt segades. Umbes 10 minuti vältel rasva seebistumine lõpeb. Kui lisate tilga reaktsioonisegu kuuma destilleeritud vette, siis lahustub ta täielikult. Jaotage kolvi sisu kaheks: ühele osale lisage umbes 20 ml küllastunud naatriumkloriidi lahust. Lahuse pinnale kerkiv seebikiht koguge ja pressige filterpaberi või riidetüki vahel kokku. Teisele osale lahusest lisage vesinikkloriidhapet ning jälgige raskesti lahustuvate rasvhapete eraldumist.

Kasutades lahustina ainult vett, nõuab rasvade seebistamisprotsess tunduvalt enam aega. Seebistamisprotsessi võib läbi viia järgmiselt.

Lahustage keeduklaasis 50 ml vees 4 g naatriumhüdroksiidi ja lisage saadud lahusele väikeste osade kaupa 4 g searasva. Katke keeduklaas pealt klaasplaadiga ja keetke asbestvõrgul. Kui lahus hakkab väga vahutama, katkestage mõneks ajaks keetmine. Pärast 45-minutilist keetmist eemaldage katteklaas ja keetke lahust umbes üks tund, segades keeduklaasi sisu aeg-ajalt klaaspulgaga. Vee auramise võrra lisage vahepeal vett juurde. Siis jahutage keeduklaasi väljastpoolt. Seebi väljasoolamiseks lisage küllastunud naatriumkloriidi lahust. Seep kerkib pinnale. Eraldage seebikiht ja tutvuge tema pesemisomadustega.

Seebi omadused.

Lahustage veidi seebiplubrit soojas destilleeritud vees. Määrake saadud lahuse reaktsioon punase lakmuspaberiga või fenoolftaleiini lahusega. Kvaliteetne seep sisaldab nii vähe vaba leelist, et seda võib avastada ainult fenoolftaleiiniga.

Lisage seebi lahusele küllastunud naatriumkloriidi lahust. Valgete helveste teke osutab, et seep eraldub. Seepärast on seebiga raske pesta ka merevees.

Estrite süntees.

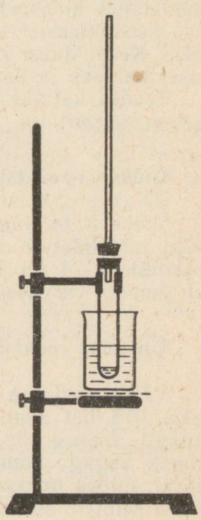
E t ü ü l e t a n a a t. Võtke katseklaasi umbes 1 ml etaanhapet (70—100%-list), lisage 2 ml etanooli ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segage, soojendage lahust keemiseni ja kallake siis suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuge estri lõhnaga.

I s o p e n t ü ü l e t a n a a t (isoamüütatsetaat). Võtke katseklaasi 1 ml etaanhapet, 2 ml isopentanooli (isoamüülalkoholi) ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segage, soojendage lahust keemiseni ja keetke mõne minuti vältel. Siis kallake suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuge lõhnaga.

Rasvade ekstraheerimine seemnetest.

Võtke kuiva katseklaasi veidi uhmris peenestatud lina- või päevalilleseemneid, lisage 3—5 ml bensiini, sulgege katseklaas korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti, ja kinnitage siis katseklaas vertikaalselt statiivi külge (joonis 110), nii et katseklaas asetseks keeduklaasis, milles on keev vesi. Umbes 5 minuti pärast valage katseklaasist veidi lahust paberilehele, klaasile või klaasplaadile ja laske bensiinil aurustuda. Aurustumise kiirendamiseks võib klaasplaati hoida kõrgel põleti leegi kohal. (Ettevaatust! Bensiini aurud süttivad kergesti.)

! Jälgige, mis jääb paberilehele või klaasile pärast bensiini aurustumist. Võrdluseks laske paberilehel aurustuda ka puhtal bensiinil.



Joonis 110. Rasvade ekstraheerimine.

Rasvade lahustuvus erinevates lahustites.

Võtke 6 kuiva katseklaasi igaühesse 5 tilka taimeõli ja lisage siis igasse katseklaasi 1 ml ühte järgmistest lahustitest: vesi, bensiin, benseen, dietüüleeter, etanool, kloroform. Segage ja võrrelge rasvade lahustumist erinevates lahustites.

Seebi ja sünteetiliste pesemisvahendite võrdlus.

1. Võtke ühte katseklaasi 1—2 ml sünteetilise pesemisvahendi lahust, teise katseklaasi niisama palju seebi lahust ja lisage kummassegi paar tilka fenoolftaleiini lahust. Tehke järeldus, kumba pesemisvahendit on otstarbekam kasutada leeliste suhtes tundlike kiudainete, näiteks villasest riidest esemete pesemisel.
2. Võtke ühte katseklaasi noaotsatäis sünteetilist pesemisvahendit, teise niisama palju hästi peenestatud seebipulbrit ja lisage mõlemasse katseklaasi 2—3 ml destilleeritud vett. Loksutage katseklaase, kuni mõlemas moodustub vaht. Järgnevalt valage katseklaasidesse 2—3 ml kaltsiumkloriidi lahust ja loksutage uuesti. Miks ei moodustu nüüd mõlemas katseklaasis ühepalju vahtu?
3. Võtke ühte katseklaasi 2—3 ml sünteetilise pesemisvahendi lahust, teise niisama palju seebi lahust ja lisage siis katseklaasidesse 3—4 tilka lahjendatud soolhapet. Loksutage. Võrrelge vahu tekkimist. Tehke järeldus pesupulbri ja seebi kasutamise kohta happelises keskkonnas pesemiseks.

Rasvhapete sisalduse määramine seebis.

Peenestage seep väikesteks tükikesteks ja kaaluge sellest 5 g keeduklaasi. Lisage 50 ml destilleeritud vett ja soojendage lahust, segades samaaegselt klaaspulgaga, kuni kogu seep on lahustunud. Siis lisage lahusele 10 ml 10%-list väävelhapet. Lahus muutub häguseks vees raskesti lahustuvate rasvhapete tekkimise tõttu. Laske keeduklaasil jahtuda (asetage keeduklaas külma vette), mitte eemaldades klaaspulka lahusest. Kui rasvhapete kiht on tardunud, võtke klaaspulk keeduklaasist välja ja tekkinud avause kaudu valage vedelik keeduklaasist välja. Keeduklaasi jäänud rasvhapped koguge filterpaberile, pressige filterpaberi vahel kuivaks ja kaaluge.

Teades katseks võetud seebi kaalu (5 g), väljendage rasvhapete sisaldus seebis protsentides.

Glükoosi reaktsioon vask(II)hüdroksiidiga.

Võtke katseklaasi mõned tilgad lahjendatud vasksulfaadi lahust, niisama palju lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust ja lisage tekkinud vask(II)hüdroksiidile 3—4 ml 10%-list glükoosi lahust. Soojendage. Reaktsioonil moodustub punaka värvusega aine — vask(I)oksiid.

Glükoosi reaktsioon hõbe(I)oksiidiga.

Võtke puhtasse katseklaasi 3—4 ml 2—3%-list hõbenitraadi lahust, niisama palju 10%-list ammoniaagi vesilahust (kuni esialgselt tekkiva sademe lahustumiseni), mõned tilgad naatriumhüdroksiidi lahust ja 1—2 ml 5%-list glükoosi lahust. Segage lahust loksutades ja asetage siis katseklaas suuremasse keeduklaasi, milles on kuum (60—80° C) vesi. Mõne minuti pärast moodustub katseklaasi seintele hõbedakiht (hõbepeegli reaktsioon).

Alkoholkäärimine.

Võtke kolbi umbes 100 g vett, lahustage selles 20 g glükoosi ja lisage 3—5 g pärmi. Segage ja sulgege kolb korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teine ots asetage lubjaveega täidetud katseklaasi (joonis 79). Pärmseente elutegevuse tagajärjel tekib glükoosist etanool ning süsinikdioksiid.

Laske käärimisprotsessil mõned päevad kulgeda. Eralduva süsinikdioksiidi mõjul muutub lubjavesi häguseks. Kui süsinikdioksiidi eraldumine lakkab, destilleerige segust etanool üle, kogudes fraktsiooni, mis keeb 75—90° C piires.

Sahharoosi hüdrolüüs.

Võtke kahte katseklaasi 4—5 ml 2%-list sahharoosi lahust. Ühte katseklaasi lisage 3—4 tilka lahjendatud väävelhapet ja asetage siis mõlemad katseklaasid keeva veega täidetud keeduklaasi. Keetke 10—15 minutit. Võtke katseklaasid veest ja laske jahtuda. Lisage mõlemasse 1 ml lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust, 2—3 tilka 5%-list vasksulfaadi lahust, segage ja soojendage. Selles katseklaasis, kus väävelhappe kui katalüsaatori juuresolekul oli kulgenud hüdrolüüsireaktsioon, moodustub punane vask(I)oksiidi sade, mis osutab, et lahus sisaldab glükoosi. Teises katseklaasis laguneb vask(II)hüdroksiid vask(II)oksiidiks (musta värvusega) ja veeks.

Väävelhappe asemel võib katalüsaatorina kasutada ka sülge, viimases sisalduvate fermentide mõjul toimub reaktsioon juba toatemperatuuril ning kiiremini.

Kaltsiumsahharaat.

Võtke katseklaasi 5—6 ml 10%-list sahharoosi lahust ja lisage tilkhaaval kaltsiumhüdroksiidi suspensiooni (lubjapiima), segades lahust. Lahustuva kaltsiumsahharaadi tõttu on lahus selge. Kui kaltsiumhüdroksiidi on lisatud liias, ilmub sade.

Joodi reaktsioon tärklise lahusega.

Võtke katseklaasi veidi tärklist, paar milliliitrit vett, segage hoolikalt ja lisage siis tilk joodi lahust. Lahuse värvus ei muutu. Soojendage, kuni katseklaasis tekib tärklise kolloidlahus, jahutage ja lisage uuesti joodi lahust. Lahus värvub siniseks. Lahuse soojendamisel värvus kaob, jahtumisel aga taastub.

Dekstriini tekkimine.

Võtke kuiva katseklaasi umbes 0,5 g kuiva tärklist ja soojendage ettevaatlikult (kogu aeg katseklaasi sisu segades), kuni see muutub kollaseks.

Joodi reaktsioon dekstriini lahusega.

Eelmises katses saadud dekstriinile lisage 5 ml külma vett, loksutage katseklaasi hoolikalt 2 minuti vältel ja filtrige. Filtraadile (dekstriini lahus) lisage 1—2 tilka joodi lahust. Võrrelge tekkinud värvust joodi ja tärklise lahuse värvusega.

Tärklise hüdrolüüs hapetega.

Võtke keeduklaasi 25 ml 1%-list tärklise lahust ja lisage 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Asetage keeduklaas statiivi külge kinnitatud asbestvõrgule ja hakake lahust keetma. Iga 10 minuti järel võtke keeduklaasist pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisage sellele 1—2 tilka joodi lahust. Keetmist jätkake, kuni lahus joodi toimel enam ei värvu.

Glükoosisisalduse tõestamiseks neutraliseerige lahus naatriumhüdroksiidi lahusega ja määrake glükoos kas reageerimisel vask(II)hüdroksiidi või hõbe(I)-oksiidiga.

Tärklise fermentatiivne hüdrolüüs.

Võtke keeduklaasi 25 ml 1%-list tärklise lahust ja lisage veidi sülge (näiteks suuloputusvett). Iga paari minuti järel võtke pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisage sellele paar tilka joodi lahust. Reaktsioonil laske kulgeda nii kaua, kuni kogu tärklis on muutunud lihtsuhkruks.

Antud katses muutub tärklis suhkruks süljes leiduvate fermentide toimel. Võrreldes eelmise katsega võime järeldada, et ferment mõjub tärklise hüdrolüüsile palju kiiremini kui tugev mineraalhape ja seda veel madalama temperatuuri juures.

Tselluloosi lahustamine.

Võtke keeduklaasi 10—15 ml 25%-list ammoniaagi vesilahust ja lahustage selles umbes 1 g vaskhüdroksiidkarbonaati [aluselist vaskkarbonaati — $Cu_2(OH)_2CO_3$]. Saadud tumesinisesse lahusesse (vaskammoniaagi lahus) asetage tükike vatti ja segage klaaspulgaga, kuni vatt «lahustub».

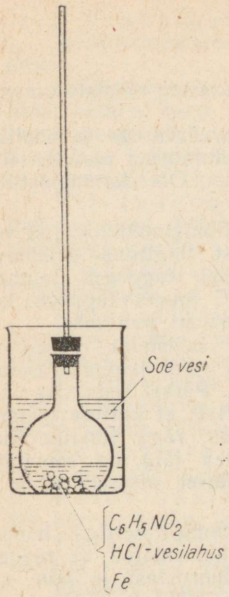
Tselluloosi hüdrolüüs.

Võtke keeduklaasi umbes 1 g märjastatud saepuru, lisage 2—3 ml kontsentreeritud väävelhapet, 30—50 ml vett ja keetke 5—10 minutit. Pärast seda filtrige osa kuuma lahust katseklaasi, neutraliseerige naatriumhüdroksiidi lahusega ja tõestage siis glükoosi olemasolu lahuses vask(II)hüdroksiidiga.

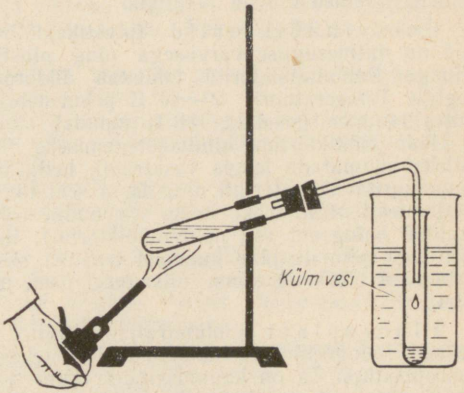
Fenüülamiini saamine.

Võtke väikesesse kolbi umbes 10 g raualaaste, 1 ml nitrobenseeni, 4 ml vett ja 0,5 ml kontsentreeritud soolhapet. Soojendage segu keemiseni. Sulgege kolb korgiga, mida läbib pikk klaastoru, segage aineid loksutamisega ning keetke paar minutit. Seejärel asetage kolb seguga keeva vette (joonis 111). Aeg-ajalt loksutage segu. 10—15 minuti pärast, kui lahusel ei ole enam nitrobenseeni lõhna, lõpetage soojendamine. Siis lisage 4—5 ml lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust, kallake saadus katseklaasi ning sulgege korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teine ots asetage katseklaasi, mis on jahutamiseks asetatud külma vette (joonis 112). Soojendage segu ettevaatlikult, kuni teise katseklaasi destilleerub 1—2 ml vedelikku. Koos veega destilleerub üle ka fenüülamiin. Viimase olemasolu võib tõestada kloorlubja lahuse abil.

Joonis 111. Nitrobenseeni redutseerimine.



Joonis 112. Fenüülamiini destilleerimine.



Fenüülamiini reageerimine hapetega.

Võtke katseklaasi 10—15 tilka fenüülamiini, lisage 1—2 ml vett ja loksutage hoolikalt. Katsest järeldub, et fenüülamiini lahustuvus vees on väike. Järgnevalt lisage mõned tilgad 20%-list soolhapet ja loksutage uuesti, toimub täielik lahustumine. Naatriumhüdroksiidi lahuse lisamisel fenüülamiin eraldub taas.

Fenüülamiini omadused.

Võtke katseklaasi 5—6 ml vett, lisage mõni tilk fenüülamiini, sulgege katseklaas korgiga ja loksutage, kuni fenüülamiin lahustub. Saadud lahust kasutage järgmiste katsete läbiviimiseks.

1. Võtke katseklaasi umbes 2 ml fenüülamiini lahust ja lisage tilkhaaval broomivett. Broomiveele iseloomulik värvus kaob ja lahusesse moodustub valge sade — tribromofenüülamiin.

2. Võtke katseklaasi 1—2 ml fenüülamiini lahust, lisage 3—4 tilka kaaliumdikromaadi lahust ja 1 ml lahjendatud väävelhapet.

Lahus värvub algul tumeroheliseks, siis siniseks, mis edasisel oksüdeerumisel ikka enam tumeneb ning muutub lõpuks mustaks, nn. aniliinmustaks. Aniliinmusta kasutatakse puuvilla ja naha värvimiseks.

3. Võtke katseklaasi 1—2 ml fenüülamiini lahust ja lisage paar tilka kloorlubja lahust. Fenüülamiini oksüdeerimisel kloorlubjaga tekib lilla värvusega oksüdatsiooniprodukt. See reaktsioon on niivõrd tundlik, et selle abil saab avastada isegi fenüülamiini jälgi.

Plastmassi ja kiudaine liigi kindlaksmääramine.

1. Plastmassid.

Plastmassi liikide tundmaõppimiseks võrrelda plastmasside näidiste omadusi allpool esitatava iseloomustusega.

Polüeteen. Polüeteenesemed on tavaliselt valge värvusega ja poolläbipaistvad (on ka värvilist polüeteeni). Pind tundub puudutamisel rasvane, ilma lõhnata. Polüeteen lahustub orgaanilistes lahustites. On termoplastiline. Polüeteenesemed ujuvad veepinnal.

Polüvinüülkloriid (plastikaat, viniplast). Polüvinüülkloriidist esemed on mitmesuguse värvusega ning plastifikaatoritest tingituna omapärase lõhnaga. Polüvinüülkloriid lahustub dikloroetaanis. Põleb tugevasti tahmava leegiga. Temperatuuril 50—60° C pehmeneb, 115—120° C juures laguneb, kusjuures lagunemisprodukt (HCl) muudab sinise lakmuspaberi punaseks.

Polüvinüülkloriidi kindlakstegemiseks kasutatakse Beilsteini reaktsiooni. Selleks kuumutada leegis vasktraati, lasta traadil õhus veidi jahtuda, asetada vastu uuritavat materjali ning lasta seal täiesti jahtuda. Pärast seda viia vasktraat uuesti põleti leeki. Leegi värvumine roheliseks näitab, et uuritav materjal sisaldab halogeeni (on polüvinüülkloriid). Reaktsioon on väga tundlik. Kuna uuritavale pinnale jääb kuumast traadist siiski märgatav jälg, on soovitatav reaktsioon läbi viia eseme niisugusel osal, mis kasutamisel otseselt silma ei paista.

Fluoroplast (polütetrafluoroeteen, teflon). Kontsentreeritud happed, leelised, halogeenid, vesinikperoksiid ja teised tugevad hapendajad ei reageeri fluoroplastiga. Ta on kuumuskindel (kuni +300° C). Fluoroplast ei põle, kõrgemal temperatuuril laguneb, eraldades teravat lõhna. Väliselt sarnaneb ta polüeteeniga, kuna ta pind tundub puudutamisel rasvane. Eristamiseks asetada uuritavast materjalist esemed vette. Fluoroplastist esemed vajuvad põhja (tihedus 2,1—2,2), polüeteenesemed (tihedus 0,92) jäävad aga veepinnale ujuma.

Polümetüülmetakrülaat (pleksiklaas, orgaaniline klaas). Polümetüülmetakrülaat on värvuseta klaasitaoline materjal. Põleb sinaka pragiseva leegiga, levitades iseloomulikku lõhna. Soojendamisel depolümeriseerub. Lahustub paljudes orgaanilistes lahustites (dikloroetaan, estrid, aromaatsed süsivesinikud).

Polüstürool on värvuseta või värviline klaasitaoline materjal. Põleb tahmava leegiga. Lahustub paljudes orgaanilistes lahustites. Kuumutamisel depolümeriseerub. Polüstüroolesemeid on kerge eristada polümetüülmetakrülaadist esemetest, kuna esimestel on klaasile iseloomulik kõla.

Tselluloid. Süütamisel põleb väga kiiresti. Lahustub atsetoonis ja estrites. Kui tselluloideset hõõruda riidega ja siis kiiresti nuusutada, on tunda kampri lõhna. See on tingitud sellest, et kamprit kasutatakse plastifikaatorina tselluloidi valmistamisel.

Aminoplastid (karbamiidvaigud). Kuumutamisel ei sula, vaid lagunevad, eraldades ebameeldivat amiinide lõhna. Lagunemisproduktid on aluselise reaktsiooniga. Aminoplastid ei lahustu üheski lahustis. Põleti leegis põlevad raskesti ning tahmata.

Fenoolformaldehüüdplastmassid (fenoplastid). Fenoplastid põlevad leegis, eraldades iseloomulikku fenooli lõhna. Keetes fenoplastist esemeid 20—30 minutit väheses vees, võib filtraadis broomivee abil tõestada fenooli olemasolu.

Kaproon. Süttib raskesti ja põleb sinaka leegiga, leek kustub kiiresti. Kuumutamisel laguneb, eraldades ammoniaaki. Sulatatud kaproonist võib kergesti tõmmata niite. Kaproon lahustub kontsentreeritud hapetes.

2. Kiudainete liigi kindlaksmääramine.

Tekstiilkiudainete kindlaksmääramisel on üheks lihtsamaks võtteks põletusproov.

Põletusprooviks tuleb viia uuritav kiud (soovitatav pintseti abil) ettevaatlikult väikese leegi (võib kasutada isegi tikuleeki) kohale (kiudu hoida seejuures nurga all, mitte vertikaalselt), siis eemaldada kiud leegist, vaadelda ning nuusutada proovi. Seejuures tuleb silmas pidada: a) põlemise kiirust, b) lõhna, c) põlemisjääki (tuhka).

Vill ja looduslik siid põlevad aeglaselt ning kiu eemaldamisel leegist kustuvad. Põlemisel on tunda kärsahaisu. Põlemisjääk on habras musta värvusega kuulike.

Viskooskiud põlevad kiiresti, põlevale paberile iseloomuliku lõhnaga. Põlemisjäägiks on hallikas, kergesti pudenev tuhk.

Atsetaatkiud enne pehmenevad ning põlevad siis võrdlemisi kiiresti, kusjuures eraldub terav hapukas lõhn. Põlemisjäägiks on algul mullitaoline söestunud kuulike, hiljem valge tuhk.

Polüamiidkiud (kaproon, aniid, nailon) ei sütti, sulavad leegis aeglaselt liimitaoliseks massiks, seejuures eraldub terav lõhn. Kuumutamisjääk — läikiv tumeda värvusega kuulike.

Polüesterkiud (lavsaan, terüleen) põlevad leegis ilma erilise lõhnata, eraldades tahma. Põlemisjääk — tumeda värvusega läikiv kuulike.

Polüvinüülkloriidkiud (kloriin, rovüül, Pe-Ce-kiud) tõmbuvd leegis kiiresti kokku, levitades ebameeldivat kõrbelõhna.

Polüakrüülnitriilkiud (nitroon, orloon) tõmbuvad leegis kokku ja seejärel süttivad, tekitades põlemisel palju tahma. Erilist lõhna ei ole.

Kiudude kindlaksmääramiseks võib kasutada reageerimist kontsentreeritud lämmastikhappe, 10%-lise naatriumhüdroksiidi lahuse ja atsetooniga. Seejuures juhinduda lisas esitatud tunnustest.

Valkude lahustumine.

Katseks valkudega kasutage munavalge lahust. Selle valmistamiseks lahustage kanamunavalge 100—120 ml destilleeritud vees ja filtreerige.

Võtke kolme katseklaasi munavalge vesilahust. Esimesse lisage mõned tilgad küllastunud naatriumkloriidi lahust, teise — 2—3 tilka naatriumhüdroksiidi lahust. Kui võrdlete esimese ja teise katseklaasi sisu kolmandaga, osutuvad need läbipaistvamateks, sest munavalge valk lahustub vees vaid soolade, leeliste või hapete juuresolekul.

Valkude koaguleerumine.

Valage kahte katseklaasi 1—2 ml munavalge lahust. Esimesse lisage tilkhaaval küllastunud vask(II)sulfaadi lahust ja segage. Tekib helbeline sade. (Tuleb vältida reaktiivi liiga, sest selles sade lahustub.) Teises katseklaasis oleva valgu lahus valage katseklaasi, milles on 1—2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Valamisel hoidke lämmastikhappega katseklaasi kaldu, nii et valgu lahus ei seguneks lämmastikhappega, vaid jääks kihina selle peale. Valgu lahuse ja happe piirile moodustub koaguleerunud valgu hägune rõngas.

Ksantoproteiinireaktsioon.

Valage katseklaasi veidi munavalge lahust ja kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendage. Valk koaguleerub ja muutub kollaseks. Siis lisage ettevaatlikult kontsentreeritud ammoniaagi vesilahust liias, seejuures koaguleerunud valk ja lahus muutuvad oranžiks.

Biureedireaktsioon.

Valage katseklaasi umbes 5 ml munavalge lahust, lisage 0,3 ml 10%-list naatriumhüdroksiidi lahust ja tilkhaaval 5%-list vask(II)sulfaadi lahust kuni violetse värvuse ilmumiseni.

LISAD.

Lisa 1.

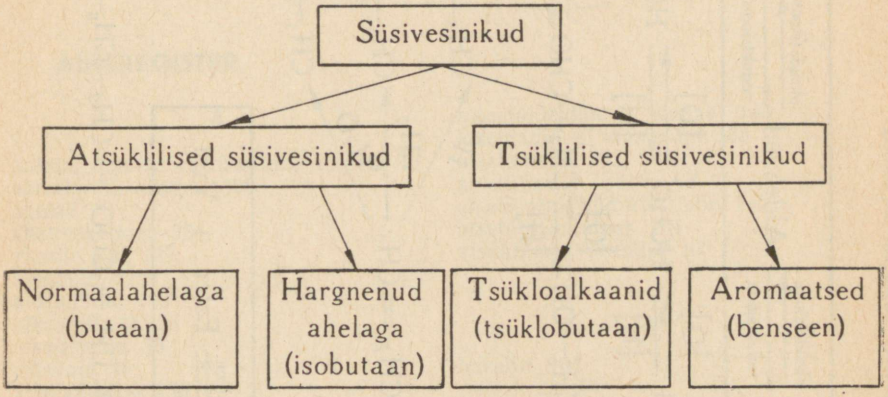
Tekstiilkiudude omadused.

Kiu nimetus	Põletusproov	Põlemisjääk	Reageerimine		
			kontsentreeritud lämmastikhappega	10%-lise naatriumhüdroksiidi lahusega	atsetooniga
Vill, looduslik siid	põleb aeglaselt, kärsahais	must kuulike	pundub, värvub kollaseks	lahustub	ei lahustu
Viskooskiud	põleb kiiresti, põleva paberi lõhn	hall pudenev tuhk	lahustub	pundub, lahustub	ei lahustu
Polüamiidkiud (kaproon)	pehmeneb, sulab liimitaoliseks, terav lõhn	läikiv tume kuulike	lahustub	ei lahustu	ei lahustu
Polüesterkiud (lavsaan)	sulab ja põleb tahmava leegiga, ilma lõhnata	läikiv tume kuulike	lahustub soojendamisel	lahustub soojendamisel	lahustub
Polüvinüülkloriidkiud (kloriin)	pehmeneb, tõmbub leegis kokku, ebameeldiv kõrvetav lõhn	must kuulike	ei lahustu	ei lahustu	lahustub
Polüakrüülnitriilkiud (nitroon)	tõmbub leegis kokku, põleb tahmava leegiga	tume tuhk	lahustub	ei lahustu	ei lahustu
Puuvill	ei sula, söestub ja põleb ühtlaselt	tuhk hallikas	ei lahustu	ei lahustu	ei lahustu

Plastmasside omadused.

Omadus \ Nimetus	Polü-etüleen	Polüvinüülkloriid	Polümetüülmetakrülaat	Polüstürool	Kaproon	Aminoplastid	Fenoplastid	Tselluloid
Lahustuvus orgaanilistes lahustites	lahustub	lahustub	lahustub	lahustub	lahustub	ei lahustu	ei lahustu	lahustub
Põlemine	sinise leegiga, parafiini lõhn	tahmav leek	sinine pragisev leek	tahmav leek	raskesti süttiv, sulab	raskesti	tahmav leek	kiiresti
Kuumutamisel katseklaasis	sulab	eraldub HCl	sulab	sulab	sulab	eralduvad amiinid, ammoniaak, metanaal	eraldub fenool (lõhn)	süttib
Iseloomustavad, tüüpilised omadused	ujub veepinnal	Beilsteini reaktsioon	klaasitaoline, kuid ei oma klaasi kõla	klaasitaoline, klaasi kõlaga	lahustub kergesti kontsentreeritud hapetes (H_2SO_4, HCl)		esemetel fenooli lõhn	hõõrumisel riidega on tunda kampri lõhna

Orgaaniliste ühendite klassifikatsioon.



Orgaaniliste ühendite klasside vahelisi seoseid.

Küllastunud süsivesinik —halogeen→ Halogeenderivaat —leelis→ Alkohol ⇄ (oksüdatsioon / reduktsioon) Aldehüüd ⇄ (oksüdatsioon / reduktsioon) Karboksüülhape

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3-Cl \xrightarrow{NaOH} CH_3-OH \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} HCHO \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} HCOOH$$

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{NaOH} CH_3-CH_2-OH \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} CH_3-CHO \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} CH_3-COOH$$

Küllastumata süsivesinik —HCl→ Halogeenderivaat; —H_2→ Küllastunud süsivesinik; —H_2O→ Alkohol

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-CH_2-Cl$$
$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_3$$
$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-OH$$

Hape + Alkohol ⇄ (esterifikatsioon / hüdrolüüs) Ester + Vesi

$$CH_3-CO\boxed{OH} + \boxed{CH_3-CH_2-OH} \rightleftharpoons CH_3-COO-CH_2-CH_3+H_2O$$

AINEREGISTER.

A

aatomi ehituse elektroniline teooria 12
absoluutne alkohol 125
ahelad 10
ahelreaktsioon 33
alaniin 212, 217
albumiin 215
aldehüüdid 143
alkaanid 22, 29
alkadieenid 59
alkeenid 45
alkoholaadid 126
alkoholid 125
alkoholkäärimine 130, 183
alküülradikaalid 26
alküünid 68
amiinid 205
aminoetaanhape 211
aminohapped 211
aminokaproonhape 214
aminoplastid 244, 248
aminopropaanhape 212
aminorühm 206
aminoõnanthape 214
amüloos 188
amülopektiin 188
anhüdriid 161
aniliin e. fenüülamiin 207
aniliinmust 210
antifriis 137
areenid 83
aromaatsed süsivesinikud e. areenid 83
aromaatsed ühendid 83
aromatiseerimine 111
asendusreaktsioon 31
aspiriin 165
assotsieerumine 135, 156
ATF 192
atseetaldehüüd e. etanaal 145
atsetaadid e. etanaadid 165
atsetaatsiid 202, 245
atsetüleen e. etüün 68
atsetüleeni hüdratatsioon 145
atsetüültselluloos 204
atsüklilised ühendid 10

B

bakeliit 151
Bel, J. Le 10
benseen 83
benseenituum 83
bensiin 107
bensool 84
Berthelot, M. 4
Berzelius, J. 5
biureedireaktsioon 219
bromobenseen 87
butaan 8, 22
butaanhape 156
1,3-butadieen 60, 64
butadieenkautšuk 64
butadieenstüroolkautšuk 96, 98
Butlerov, A. 4, 7
Butlerovi struktuuriteooria 6
butüün 75

D

dehüdratatsioon 128
dehüdrogeenimine 49
DDT 88
dekstriin 191
denaturaat 133
denatureerumine e. valkude koagulatsioon 219
depolümerisatsioon 97

1,2-dibromoetaan 41, 70
dieenid 59
dietüüleeter 128
difluorodiklorometaan 36
diklorometaan 36
dimetüülbenseen 92
diolefiinid e. alkadieenid 59
disahhariid 179
divinüül e. 1,3-butadieen 60, 64
dünamiit 138

E

ekstraheerimine 176, 239
elektroniteooria orgaanilises keemias 12
egastatud aatom 16
esterifikatsioon 171
estrid 171
estrite seebistumine 172
etaan 19, 24
etaandihape 167
etaandiool 41, 137
etaanhape 72, 160, 164
etaanhappeanhüdriid 161
etaanhappe etüülester 171
etaanhappe isopentüülester 173
etanaadid 165
etanaal 145
etanool 125
eteen 38
etüleen e. eteen 38
etüleenglükool e. etaandiool 41, 137
eteenirea süsivesinikud e. alkeenid 45
etüülalkohol e. etanool 125
etüülatsetaat e. etüületanaat 171
etüüleeter e. dietüüleeter 128
etüületanaat 171
etüülradikaal 27
etüün 68
etüünirea süsivesinikud e. alküünid 68

F

faoliit 151
fenolaadid 140
fenool 139
fenoolformaldehüüdvaigud 147
fenoolid 139
fenoplastid 147, 152
fenüülamiin 206
fenüületeen 95
fenüülradikaal 95
fermendid 221
Fischer, E. 216
fluorplast 244
formaldehüüd e. metanaal 144
formaliin 144
fotosüntees 193
fraktsioneerimine 106
freoon 36
fruktoos 184
funktsionaalne rühm 129

G

gaasbensiin 89
Genfi nomenklatuur 25
geomeetriline isomeeria 48
glükogeen 192
glükokoll e. aminoetaanhape 211
glükoonhape 182
glükoos 180
glütseriin e. propaantriool 137
glütsiin e. aminoetaanhape 212
gudroon 109

H

heksakloraan e. heksaklorotsüklohek-saan 81, 88
heksaklorotsükloheksaan 81, 88
Hoff, J. van't 10
homoloogiline rida 23
homoloogiline vahe 23
hõbepeegli reaktsioon 145, 182
hübridisatsioon 17
hüdratatsioon 131
hüdrogeenimine 43
hüdroksüülrühm 125
hüdrolüüs
— estrite 171
— rasvade 175
— tselluloosi 131
— tärklise 191
— valkude 220
hüdrolüüsipiiritus 131

I

insuliin 222
initsiaator 44
invertsuhkur 186
isobutaan 9
isomeeria 5, 8

isomerisatsioon 31
isopentaan 9
isopreen 60, 62

J

jää-äädikhape 165

K

kaksikside 39
kaltseks 152
kamberahjud 120
kaprolaktaam 214
kaproon 214
karamell 186
karbamiid 4, 122
karbamiidvaigud 122
karboksüülhapped 155
karboksüülrühm 155
karbolhape e. fenool 139
karbonüülrühm 155
kaseiin 215
katalüütiline krakkimine 109
kautšuk 60
Kekulé, A. 83
kerogeen 115
Kirchhoff, K. 191
kivisüsi 112
kivisõetõrv 114
kloroetaan 36
kloroform 36
klorometaan 35
Kogerman, P. 118
koks 114
koksigaas 113
koksistamine 113
kolloksüliin 199
kolmikside 68
kopolümeer 65, 98
kovalentne side 17
krakkgaasid 49, 111
krakkimine 109
ksantoproteiinireaktsioon 219
ksüleen e. dimetüülbenseen 92
kummi 61
Kutšerovi reaktsioon 145
kõrgmolekulaarsed ühendid 51
käärimine 183
küllastumata süsivesinikud 38
küllastunud süsivesinikud e. alkaanid 22, 29

L

lateks 62
lavsaan 173
Lebedev, S. 64
ligroiin 107
lipaas 221
looduslik kautšuk 61
loomne tärklis e. glükogeen 192

M

maagaas 101
makroergilised ühendid 221
makromolekul 51
margariin 176
Markovnikov, V. 105
masuut 107
melass 187
metaan 17, 24, 29
metaanhape 156, 162
metanaal 144
metanool 133
metüülalkohol e. metanool 133
metüülamiin 205
metüülbenseen 92
metüülradikaal 26
mitmealuselised alkoholid 135
monomeer 44
monosahhariidid 179
määrdeõlid 109

N

naatriumatsetaat e. naatriumetanaat 160
naatriumetanaat 160
naatriumfenolaat 140
nafta 104
naftabituumen 109
naftagaas 101
nafteenid 80
nailon 80
nitreerimine 87
nitrobenseen 87
nitroglütseriin 138
nitroon e. orloon 245, 247
nitrorühm 88
novolakkvaik 148
nukleiinhapped 221

O

oblikhape e. etaandihape 168
olefiinid e. alkeenid 45
oleiinhape 167

orbitaal 13
orgaaniline keemia 3
orgaanilised ühendid 3
orloon 245

P

palmitiinhape 166
parafiinid e. alkaanid 29
parafiin 109
peedisuhkur e. sahharoos 185
pentanool 133, 134
peptiid 213
peptoonid 220
pesemisvahendid, sünteetilised 177
petrooleeter 108
petrooleum 107
piimhape 184
piiside 39
plastikaat 72, 244
plastmassid 244
pleksiklaas 244
polüamiidkiud 245, 247
polüetüleen 54
polükondensatsioon 149
polümeerid 44, 51
polümerisatsioon 44
polümerisatsiooniaste 52
polüpeptiid 213
polüpropüleen 57
polüsahhariidid 179
polüstürool 97
polütetrafluoroeteen 244
polüvinüülkloriid 244
propaantriool 137
puuviljasuhkur e. fruktoos 184
pärgamentpaber 200
põlevkivi 115
põlevkivigaas 118, 121
põlevkivisaadused 121
põlevkiviõli 113, 118
püroksüliin e. trinitrotselluloos 199

R

radikaalid 26, 44
rahvusvaheline nomenklatuur 25
rasvad 174
rasvade hüdrogeenimine 176
rasvade lõhustamine 175
rasvade seebistamine 169
rasvhapped 166
rasvõlid 176
resiitvaik 150
resoolvaik 149
roosuhkur e. sahharoos 185

S

sahharaat 186
sahharoos 185
salomass 176
Schweitzeri reaktiiv 198
seebistumine 169
seep 169
σ-side 18
sipelghape e. metaanhape 162
sipelghappealdehüüd e. metanaal 144
solaarõli 107
stearііn 166
stearііnhape 166
stereoregulaarne struktuur 58
struktuuriteooria 6
stüreen (stürool) e. fenüületeen 95
suhkrud 179
sulfaattselluloos 199
sulfittselluloos 199
sünteetiline kautšuk 64
sünteetilised kiudained 202
sünteetilised pesemisvahendid 177
süsiniktetrakloriid e. tetraklorometaan 36
süsivesikud 179
süsivesinikud, küllastumata 38
— küllastunud 22

Š

Šuhhov, V. 111

Z

Zinin, N. 208

T

tahke soojuskandjaga utteseade 118
teflon 244
tehiskiudained 203
tekstiilkiudained 203
tekstoliit 150
termoplastilised plastmassid 54
termoreaktiivsed vaigud 150
tetraetüülplii 36
tetraklorometaan 36
Timirjazev, K. 193
tolueen e. metüülbenseen 92
triklorometaan 36

trimetüülamiin 206
trinitrotolueen 93
trinitrotselluloos 199
trotüül e. trinitrotolueen 93
trüpsiin 221
tselluloid 199, 244
tselluloos 187, 197
tsiss-trans-isomeeria 47
tsükloalkaanid 78
tunnelahi 118
tärklis 187

U

urotropiin 152
utmine 118, 164

V

vabad radikaalid 44
valgud 215
valkude koagulatsioon 219
vaseliin 109
vesinikside 134
viinamarjasuhkur e. glükoos 180
vinüülkloriid 72
vitalism 3
vulkaniseerimine 61
võihape e. butaanhape 156

W

Wöhler, F. 4

Õ

õlihape e. oleiinhape 167

Ä

äädikhape e. etaanhape 72, 160, 164
äädikhappealdehüüd e. etanaal 145
äädikhappeanhüdriid e. etaanhappeanhüdriid 161
äädikhappekäärimine 164

Ö

önant 215

SISUKORD.

I. Orgaaniliste ühendite struktuuriteooria alused 3

§ 1. Orgaanilise keemia aine 3
§ 2. Orgaaniliste ühendite struktuuriteooria 5
§ 3. Isomeeria 8
§ 4. Elektroniteooria ja orgaaniliste ühendite struktuur 12
1. Aatomi elektronkatte ehitus ja kovalentne side 12
2. Kovalentne üksikside orgaanilistes ühendites 17

II. Küllastunud süsivesinikud (alkaanid) 22

§ 1. Küllastunud süsivesinike homoloogiline rida 22
§ 2. Küllastunud süsivesinike nomenklatuur 25
§ 3. Küllastunud süsivesinike keemilised omadused 29
1. Püsivus oksüdeerijate suhtes 29
2. Põlemine 29
3. Termiline lagunemine 30
4. Isomerisatsioon 31
5. Asendusreaktsioonid halogeenidega 31
§ 4. Küllastunud süsivesinike ja nende halogeenderivaatide kasutamine 35

III. Küllastumata süsivesinikud 38

§ 1. Eteen (etüleen) 38
1. Eteeni füüsikalised omadused 38
2. Eteeni molekuli ehitus 38
3. Eteeni keemilised omadused 40
§ 2. Eteeni homoloogiline rida 45
1. Eteenirea süsivesinike omadused 45
2. Alkeenide isomeeria 47
3. Alkeenide saamine alkaanide dehüdrogeenimisel . . . 49
4. Alkeenide kasutamine 50
§ 3. Üldmõisteid kõrgmolekulaarsetest ainetest (polümeeridest) . 51
1. Polümeeride molekulmass, struktuur ja omadused . . . 52
2. Polüetüleen 54
3. Polüpropüleen 57
§ 4. Alkadieenid (dieenid, diolefiinid) 59
1. Alkadieenide homoloogiline rida 59
2. Kautšuk ja kummi 60
3. Looduslik kautšuk 61
4. Sünteetiline kautšuk 64

§ 5. Etüün (atsetüleen) 68
1. Füüsikalised omadused 68
2. Molekuli ehitus 68
3. Keemilised omadused 70
4. Etüüni saamine 73
5. Etüüni kasutamine 74
6. Etüüni homoloogiline rida 75

IV. Tsükloalkaanid (tsükloparafiinid) 78

V. Aromaatsed süsivesinikud (areenid) 83

§ 1. Benseen (bensool) 84
1. Benseeni füüsikalised omadused 84
2. Benseeni molekuli ehitus 84
3. Benseeni keemilised omadused 87
4. Benseeni saamine 89
5. Benseeni kasutamine 89
§ 2. Benseeni alküülhomoloogid 92
§ 3. Fenüületeen ja temast toodetavad polümeerid 95
1. Fenüületeen ehk stüreen (stürool) 95
2. Polüstürool 97
3. Butadieenstüroolkautšuk 98

VI. Maavarad, millest saadakse süsivesinikke 101

§ 1. Maagaas 101
§ 2. Nafta ja naftasaadused 104
1. Nafta koostis ja omadused 105
2. Nafta fraktsioneerimine ja fraktsioneerimissaadused . . 106
3. Krakkimine 109
§ 3. Kivisüsi ja tema töötlemise saadused 112
1. Kivisöe koksistamine 112
§ 4. Põlevkivi ja tema töötlemise saadused 115
1. Eesti põlevkivi 115
2. Põlevkivi termiline töötlemine 118
3. Põlevkivisaadused 121

VII. Alkoholid ja fenoolid 125

§ 1. Etanool (etüülalkohol) 125
1. Etanooli füüsikalised omadused 125
2. Etanooli keemilised omadused 126
3. Etanooli tootmine ja kasutamine 130
§ 2. Alkoholide homoloogiline rida 133
§ 3. Etaandiool (etüleenglükool) ja propaantriool (glütseriin) . 137
§ 4. Fenool 139

VIII. Aldehüüdid 143

§ 1. Metanaal (formaldehüüd) ja etanaal (atseetaldehüüd) . . 144
§ 2. Fenoolformaldehüüdvaigud. Fenoplastid 147
§ 3. Aldehüüdide kasutamine 152
§ 4. Aldehüüdide homoloogiline rida 153

IX. Karboksüülhapped 155

§ 1. Karboksüülhapete homoloogiline rida 155
§ 2. Karboksüülhapete saamine ja keemilised omadused . . . 157

§ 3. Metaanhape (sipelghape) 162
§ 4. Etaanhape (äädikhape) 164
§ 5. Rasvhapped 166
§ 6. Küllastumata ja kahealuselised karboksüülhapped 167
§ 7. Seep 169

X. Estrid 171

XI. Rasvad 174

§ 1. Rasvade leidumine ja struktuur 174
§ 2. Rasvade hüdrogeenimine 176
§ 3. Rasvade tähtsus 176
§ 4. Sünteetilised pesemisvahendid 177

XII. Süsivesikud 179

§ 1. Glükoos ja fruktoos 180
1. Glükoos 180
2. Glükoosi keemilised omadused 182
3. Glükoosi kasutamine 184
4. Fruktoos 184
§ 2. Sahharoos 185
1. Sahharoosi leidumine ja omadused 185
2. Sahharoosi tootmine 186
§ 3. Tärklis ja tselluloos 187
1. Tärklis looduses ja tema molekuli ehitus 188
2. Tärklise omadused 191
3. Tärklise tekkimine, tootmine ja kasutamine 193
4. Tselluloosi leidumine looduses ja tema struktuur . . . 197
5. Tselluloosi omadused 198
6. Tselluloosi kasutamine 199
§ 4. Tekstiilkiudained 203

XIII. Orgaanilised lämmastikühendid 205

§ 1. Amiinid 205
1. Amiinide struktuur ja omadused 205
2. Fenüülamiin ehk aniliin 207
§ 2. Aminohapped 211
1. Aminohapete struktuur 211
§ 3. Aminohapped, mida kasutatakse polüamiidkiudude saamiseks . 214
§ 4. Valgud 215
1. Valkude koostis 215
2. Valkude struktuur 216
3. Valkude omadused 219
4. Valkude osa eluprotsessides 220
5. Valkude kasutamine 221
6. Valkude süntees 222

Demonstratsiooni- ja laboratoorsed katsed 224
Lisad 236
Aineregister 240

Херги Карик, Вяйно Ратассепп. ХИМИЯ ДЛЯ X—XI КЛАССОВ. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Издание 2-е. На эстонском языке. Художественное оформление А. Сядэ. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10.
Toimetaja I. Pikas. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja A. Muna. Korrektorid H. Kull ja Ü. Karu. Laduda antud 12. I 1971. Trükkida antud 9. III 1971. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2, 60×84/16. Trükipoognaid 16,25. Tingtrükipoognaid 15,11. Arvestuspoognaid 14,26. Trükiarv 8500. Tellimuse nr. 184. Hans Heidemanni nim. Trükikoda. Tartu, Ülikooli 17/19. I.

Hind 27 kop.

PERIOODID	READ	I RÜHM	II RÜHM	III RÜHM	IV RÜHM	V R
I	1	1 H 1,00797 1				
II	2	3 Li 6,939 1 2	4 Be 9,0122 2 2	5 B 10,81 3 2	6 C 12,01115 4 2	7 N 14,0067
III	3	11 Na 22,9898 1 8 2	12 Mg 24,312 2 8 2	13 Al 26,9815 3 8 2	14 Si 28,086 4 8 2	15 P 30,9738
IV	4	19 K 39,102 1 8 8 2	20 Ca 40,08 2 8 8 2	21 Sc 44,956 2 9 8 2	22 Ti 47,90 2 10 8 2	2 11 8 2
	5	29 Cu 63,54 1 18 8 2	30 Zn 65,37 2 18 8 2	31 Ga 69,72 3 18 8 2	32 Ge 72,59 4 18 8 2	33 As 74,9216
V	6	37 Rb 85,47 1 8 18 8 2	38 Sr 87,62 2 8 18 8 2	39 Y 88,905 2 9 18 8 2	40 Zr 91,22 2 10 18 8 2	1 12 18 8 2
	7	47 Ag 107,87 1 18 18 8 2	48 Cd 112,40 2 18 18 8 2	49 In 114,82 3 18 18 8 2	50 Sn 118,69 4 18 18 8 2	51 Sb 121,75
VI	8	55 Cs 132,905 1 8 18 18 8 2	56 Ba 137,34 2 8 18 18 8 2	57 * La 138,91 2 9 18 18 8 2	72 Hf 178,49 2 10 32 18 8 2	2 11 32 18 8 2
	9	79 Au 196,967 1 18 32 18 8 2	80 Hg 200,59 2 18 32 18 8 2	81 Tl 204,37 3 18 32 18 8 2	82 Pb 207,19 4 18 32 18 8 2	83 Bi 208,980
VII	10	87 Fr 〈223〉 1 8 18 32 18 8 2	88 Ra 〈226〉 2 8 18 32 18 8 2	89 ** Ac 〈227〉 2 9 18 32 18 8 2	104 Ku 〈260〉 2 10 32 32 18 8 2	
OKSIIDI TÜÜPVALEM		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R
VESINIKUÜHENDI TÜÜPVALEM					RH_4	

* LANTANIIDID	58 Ce 140,12 2 8 20 18 8 2	59 Pr 140,907 2 8 21 18 8 2	60 Nd 144,24 2 8 22 18 8 2	61 Pm 〈145〉 2 8 23 18 8 2	62 Sm 150,35 2 8 24 18 8 2	63 Eu 151,96 2 8 25 18 8 2	64 Gd 157,25
** AKTINIIDID	90 Th 232,038 2 10 18 32 18 8 2	91 Pa 〈231〉 2 9 20 32 18 8 2	92 U 238,03 2 9 21 32 18 8 2	93 Np 〈237〉 2 8 23 32 18 8 2	94 Pu 〈242〉 2 8 24 32 18 8 2	95 Am 〈243〉 2 8 25 32 18 8 2	96 Cm 〈243〉

V RÜHM	VI RÜHM	VII RÜHM	VIII RÜHM			ELEKTRONI-KIHID
			2 He 4,0026 2			K
7 N 0067 5 2	8 O 15,9994 6 2	9 F 18,9984 7 2	10 Ne 20,183 8 2			L K
15 P 9738 5 8 2	16 S 32,064 6 8 2	17 Cl 35,453 7 8 2	18 Ar 39,948 8 8 2			M L K
23 V 50,942 1 13 8 2	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380 2 13 8 2		26 Fe 55,847 2 14 8 2	27 Co 58,9332 2 15 8 2	28 Ni 58,71 2 16 8 2	N M L K
33 As 9216 5 18 8 2	34 Se 78,96 6 18 8 2	35 Br 79,909 7 18 8 2	36 Kr 83,80 8 18 8 2				N M L K
41 Nb 92,906 1 13 18 8 2	42 Mo 95,94	43 Tc ⟨99⟩ 1 14 18 8 2		44 Ru 101,07 1 15 18 8 2	45 Rh 102,905 1 16 18 8 2	46 Pd 106,4 0 18 18 8 2	O N M L K
51 Sb 1,75 5 18 18 8 2	52 Te 127,60 6 18 18 8 2	53 I 126,9044 7 18 18 8 2	54 Xe 131,30 8 18 18 8 2				O N M L K
73 Ta 180,948 2 12 32 18 8 2	74 W 183,85	75 Re 186,2 2 13 32 18 8 2		76 Os 190,2 2 14 32 18 8 2	77 Ir 192,2 2 15 32 18 8 2	78 Pt 195,09 1 17 32 18 8 2	P O N M L K
83 Bi 8,980 5 18 32 18 8 2	84 Po ⟨210⟩ 6 18 32 18 8 2	85 At ⟨210⟩ 7 18 32 18 8 2	86 Rn ⟨222⟩ 8 18 32 18 8 2				P O N M L K
							Q P O N M L K

R_2O_5	RO_3	R_2O_7		RO_4			
RH_3	RH_2	RH					

2 8 d 25 18 8 2	65 Tb 158,924 2 8 27 18 8 2	66 Dy 162,50 2 8 28 18 8 2	67 Ho 164,930 2 8 29 18 8 2	68 Er 167,26 2 8 30 18 8 2	69 Tm 168,934 2 8 31 18 8 2	70 Yb 173,04 2 8 32 18 8 2	71 Lu 174,97 2 9 32 18 8 2	P O N M L K
2 8 m 3) 25 18 8 2	97 Bk ⟨249⟩ 2 8 27 32 18 8 2	98 Cf ⟨249⟩ 2 8 28 32 18 8 2	99 Es ⟨254⟩ 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm ⟨255⟩ 2 8 30 32 18 8 2	101 Md ⟨256⟩ 2 8 31 32 18 8 2	102 No ⟨254⟩ 2 8 32 32 18 8 2	103 Lw ⟨257⟩ 2 9 32 32 18 8 2	Q P O N M L K

27 kop.
[redacted]

A
31365
5976982

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00597698 2