



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

H. LAANPERE, V. UTSAL

Praktiliste tööde valimik  
ANORGAANILISEST  
KEEMIAST  
II

TARTU 1966

X  
A-1254  
TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

H. LAANPERE, V. UTSAL

Praktiliste tööde valimik  
ANORGAANILISEST  
KEEMIAST  
II

TARTU 1966

## I. H A P N I K .

Hapnik on elementide perioodilisuse süsteemi VI rühma tüüpiline element. Kõikidest maakeral esinevatest elementidest on hapnik kõige levinum. Tema üldhulk õhus, vees ja maakoores moodustab ligikaudu poole selle kaalust.

Keemilistes reaktsioonides omastab hapniku aatom kaks elektroni ja on seetõttu ühendites negatiivselt kahevalentne.

Laboratooriumis võib hapnikku saada kaaliumkloraadi, kaaliumpermanganaadi, kaaliumnitraadi ja teiste hapnikurikaste ainete kuumutamisel.

Tehnikas toodetakse hapnikku vedelast õhust.

Väga puhast hapnikku võib saada vee elektrolüüsil.

Hapnik on värvusetu ja lõhnatu, õhust veidi raskem gaas. Vedelas ja tahkes olekus on ta sinakas.

Looduses etendab hapnik väga tähtsat osa, sest hapniku osavõtul toimuvad hingamine ja kõdunemine.

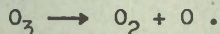
Hapniku üks iseloomulikumaid omadusi on tema võime ühineda paljude elementidega, eraldades soojust ja valgust. Seda protsessi nimetatakse põlemiseks. Puhtas hapnikus on põlemine intensiivsem kui õhus, kuna eralduv soojus ei kulu õhu koostisse kuuluva lämmastiku soojendamiseks. Seepärast on hapnikus põlemisel temperatuur tunduvalt kõrgem kui õhus põlemisel.

Hapnikku kasutatakse mitmetes tööstusharudes keemiliste protsesside intensiivistamiseks, kõrgete temperatuuride saamiseks, arstiteaduses jne.

Hapnikul on tuntud ka teine allotroopne modifikatsioon - osoon ( $O_3$ ).

Tavalisel temperatuuril on osoon võrdlemisi püsiv, kuid laguneb kergesti kuumutamisel.

Osoon erineb hapnikust suurema oksüdeerimisvõime poolest, sest ta loovutab kergesti ühe hapniku aatomi:



Tugeva oksüdeerijana leiab osoon kasutamist vee ja õhu desinfitseerimisel.

## K a t s e d .

### 1. Hapniku saamine.

Katseklaasi puistatakse veidi elavhõbe(II)oksiidi ja kinnitatakse statiivi klambri vahele. Kuumutatakse.

Hõõguva pirruga tehakse kindlaks, et eralduv gaas on hapnik.

Teostada analoogiline katse kaaliumpermanganaadi ja kaaliumnitraadiga.

Kirjutada nende ainete lagunemisreaktsioonide võrrandid.

### 2. Hapniku kogumine.

Kaalutakse tehnilistel kaaludel 5 g kaaliumkloraati ja 2 g eelnevalt portselantiiglis läbikuumutatud ja jahutatud mangaan(IV)oksiidi (kuumutamine on vajalik orgaaniliste liisandite eemaldamiseks, kuna viimaste juuresolekul võib kaaliumkloraat kuumutamisel kergesti plahvatada).

Ained segatakse portselankausis klaaspulga abil, segu puistatakse, kuiva katseklaasi ja kaalutakse (a).

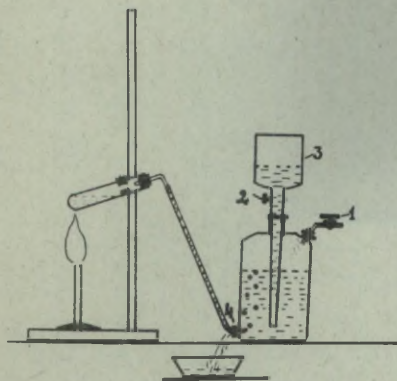
Pärast kaalumist suletakse katseklaas korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtiv klaastoru.

Hapniku (samuti teiste vees halvasti lahustuvate gaaside) kogumiseks kasutatakse joonisel 1<sup>a</sup> toodud gasomeetrit.

Pika toru ja kraaniga (2) klaaslehter (3) asub pudelil, mille alumises osas on kork (4), ülemises kraan (1).

Enne gasomeetri täitmist hapnikuga tõrjutakse õhk välja. Selleks avatakse kraanid (1) ja (2) ning täidetakse lehtri (3)

kaudu gasomeeter veega. Suletakse mõlemad kraanid, eemaldatakse kork (4) ja viiakse gasomeetrise katseklaasi gaasi ärajuhtiv toru. Katseklaasi seguga kuumutatakse alguses ettevaatlikult, hiljem tugevamini. Eralduv hapnik tõrjub gasomeetrist vee välja.



Joonis 1<sup>a</sup>.

Peale hapniku eraldumise lõppemist eemaldatakse gaasi ärajuhtiv toru, katkestatakse kuumutamine ja suletakse gasomeeter korgiga (4).

Jahtunud katseklaas koos seguga kaalutakse (b). Vahe a-b vastab eraldunud hapniku hulgale.

Arvutada teoreetiline hapniku saagis 5 grammist kaaliumkloraadist (c).

Määrata saagise protsent teoreetilisest valemi järgi:

$$\frac{a-b}{c} \cdot 100 .$$

### 3. Põlemine hapnikus.

Vee all täidetakse hapnikuga neli korkidega suletavat katseklaasi.

Selleks (vt. joonis 1<sup>b</sup>) avatakse gasomeetri kraan (1) ja kraani (2) ettevaatlikul avamisel juhitakse vee poolt väljatõrjutav hapnik katseklaasi (3).

Hapnikuga täitunud katseklaas suletakse vee all.

Ühte hapnikuga täidetud katseklaasi viiakse raudlusika õhus süüdatud punast fosforit, teise väävlit (töö teostada tõmbekapis!).

Vaadelda nende ainete põlemist hapnikus ning võrrelda põlemise intensiivsusega õhus.

Põlemise lõppemisel valatakse katseklaasidesse mõni tilk vett ja 2 tilka lakmuselahust. Loksutatakse.

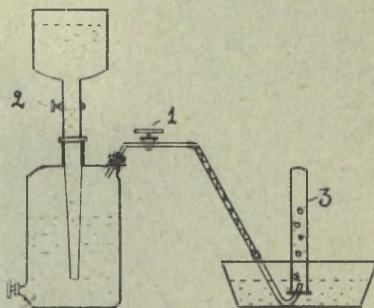
Milline on reaktsiooni keskkond?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Kolmandas ja neljandas happikuga täidetud katseklaasis teostatakse korgitükikese abil süüdatud terastraadi ja magneesiumlindi põlemiskatse.

Kirjeldada metallide põlemist hapnikus.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.



Joonis 1<sup>b</sup>.

#### 4. Osooni saamine.

Katseklaasi puistatakse veidi baariumperoksiidi ja lisatakse 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet.

Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtiv toru.

Eralduv osoon juhitakse 3-4 tilka

- a) kaaliumjodiidi-,
- b) indigo-,
- c) mangaan(II)sulfaadilahustesse.

Kirjeldada katseid ja kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Reaktiivid ja töövahendid.\*

1. Tahked ained:  $\text{HgO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ .

Töövahendid: püürid.

2. Tahked ained:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ .

Töövahendid: portselantiigel, portselankauss, klaasgasomeeter, katseklaas gaasi ärajuhtiva toruga.

\* Ei ole oletatud selliseid tavalisi töövahendeid, nagu katseklaasid, põletid, statiivid jne.

3. Tahked ained: punane fosfor, väävel.

Töövahendid: korkidega suletavad katseklaasid, kristallisaator, raudlusikas, terastraat, magneesiumlint.

Lahused\*: lakmuselanus.

4. Tahked ained:  $BaO_2$ .

Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.), KI, indigo,  $MnSO_4$ .

## II. VESINIK.

Vesinik on elementide perioodilisuse süsteemi esimene element. Tema aatom koosneb tuumast ja ühest elektronist. Vaba vesinikku esineb looduses väikestes hulkades (atmosfääri kõrgemates kihtides). Ühenditena on vesinik väga levinud, kuuludes vee, taimsete ja loomsete organismide, nafta ja paljude mineraalide koostisse.

Keemilistes reaktsioonides loovutab vesiniku aatom oma elektroni ja muutub positiivselt laetud iooniks. Mõnede kõige aktiivsemate metallidega (K, Na, Ca jt.) ühinedes omastavad aga vesiniku aatomid ise elektrone, muutudes negatiivselt laetud ioonideks.

Suurima aktiivsusega on vesinik tekkemomendil, kui tema aatomid pole veel jõudnud molekulideks ühineda. Atomaarset vesinikku kasutatakse redutseerijana.

Laboratooriumis võib saada vesinikku aktiivsete metallide (Na, Ca jt.) reageerimisel veega, metallide (tavaliselt Zn) reageerimisel lahjendatud sool- või väävelhappega, amfoteer- sete metallide (Zn, Al) reageerimisel leeliselega ning vee elektrolüüsil.

---

\* Kui kontsentratsiooni ei ole märgitud, siis kasutada laboratooriumis olevaid lahuseid.

Vesinik põleb hapnikus kui ka õhus, kusjuures põlemise produktiks on vesi. Kahest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast hapnikust koosneva segu (paukgaas) süütamisel ühinevad gaasid plahvatusega. Seepärast tuleb vesinikuga töötamisel olla ettevaatlik. Enne kui vesinikku süüdata aparatuuri ava juures, kus teda valmistati, tuleb teostada puhtuse kontroll. Selleks kogutakse vesinik puhtasse kuiva katseklaasi ja süüdatakse. Kui süttimine toimub väikese plahvatusega, ei tohi vesinikku süüdata aparatuuri ava juures. Alles seejärel, kui süttimine katseklaasis toimub peaaegu helitult, võib gaas süüdata aparatuuri gaasi ärajuhtiva toru otsas.

Vesinikku kasutatakse keemiatööstuses paljude tähtsate keemiliste produktide sünteesil (näiteks  $\text{NH}_3$ ) rasvade hüdrogeniseerimisel, sünteetilise mootorikütuse tootmisel jne. Kõrge temperatuuri tõttu, mis saadakse vesiniku põlemisel hapnikus, kasutatakse vesinikku raskesti sulavate metallide sulatamiseks, metallide lõikamiseks ja puurimiseks.

## K a t s e d .

### 1. Vesiniku saamine.

#### a) Metallide reaktsioon happega.

5 tilgale soolhappe (2 N)-lahusele lisatakse tüki tsinki. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib peeneks tõmmatud otsaga klaastoru.

Kui reaktsioon toimub juba küllalt energiliselt, süüdatakse (enne veenduda vesiniku puhtuses!) gaas klaastoru otsas.

#### b) Metallide reaktsioon leeliselega.

Katse teostatakse analoogiliselt eelmisega, kasutades sealjuures 2 N leeliselahust ja alumiiniumi.

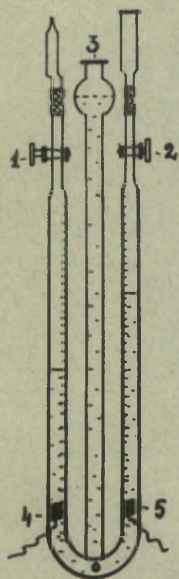
#### c) Vee lagundamine naatriumiga.

Väike tüki petrooleumist kuivatatud ja oksiidikihist puhastatud naatriumi visatakse suurde kristallisaatorisse vette.

Kirjeldada toimuvat reaktsiooni ja kirjutada reaktsiooni võrrand. Lisada veele mõni tilk fenoolftaleini. Milliseks värvub fenoolftaleiin?

d) Vee elektrolüüs.

Vee elektrolüüsiks kasutatakse joonisel 2 toodud aparaatuuri.



Joonis 2.

Töö teostamiseks avatakse kraanid (1) ja (2) ning täidetakse seade leetri (3) kaudu 2%-lise väävelhappelahusega.

Seejärel suletakse mõlemad kraanid, jälgides, et väävelhape ei satuks kraanidest kõrgemale.

Plaatina juhtmed, millede abil on kinnitatud elektrodid (4) ja (5), ühendatakse alalisvoolu allikaga.

Voolu toimel eralduvad mõlemal elektroodil gaasimullikesed, kogunedes toru ülemisse ossa. Katoodil eralduvat gaasi (vesinikku) koguneb seejuures ruumalaliselt kaks korda rohkem kui anoodil eralduvat (hapnikku).

Elektrolüüsi lõppedes tehakse kindlaks, et eraldunud gaasid on hapnik ja vesinik.

Töö kordamisel tuleb aparaadist eelnevalt välja lasta varem kogunenud gaasid.

Mispärast?

## 2. Vesiniku taandavad omadused.

Statiivi külge kinnitatud väikesest kolvist täidetakse  $\frac{2}{3}$  väävelhappega (4 N) ja lisatakse väike tükk tsinki.

Kolb (vt. joonis 3) ühendatakse kiiresti gaasi ärajuhtiva kõveraks painutatud toruga, mille kõverusse asetatakse veidi pulbrilist vask(II)oksiidi.

Paari minuti pärast (kui õhk on seadmeist välja tõrjutud) kuumutatakse nõrgalt seda gaasi ärajuhtiva toru osa, kus on vask(II)oksiid.

Kirjeldada toimuvat ja kirjutada reaktsioonide võrrandid.

3. Molekulaarse ja atomaarse vesiniku omaduste võrdlemine.

Kahte katseklaasi võetakse mõni tilk kaaliumpermanganaadilahust ja hapustatakse väävelhappega (75 %).

Ühte katseklaasi juhitakse vesinikku Kippi aparaadist, teise lisatakse väike tsingitükike.

Millised on katsete tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

4. Vesinikperoksiidi moodustumine.

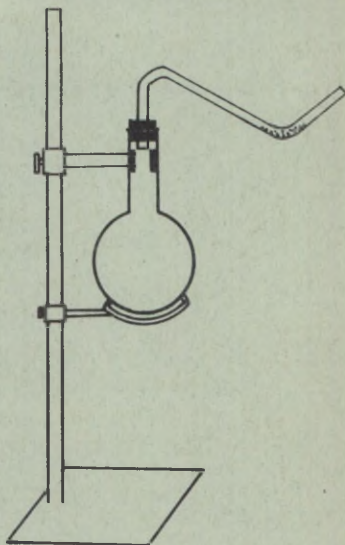
Vähesele hulgale destilleeritud veele lisatakse, segades klaaspulgaga, 3 - 4 kristalikest naatriumperoksiidi. Jahutatakse ja tilgutatakse segusse lahjendatud väävelhapet nõrga happelise reaktsioonini. Saadud lahus jagatakse kahte ossa ja tõestatakse vesinikperoksiid:

- kaaliumdikromaadiga eetri lisamisel,
- kaaliumjodiidiga tärglise lisamisel.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

5. Vesinikperoksiidi katalüütiline lagunemine.

5 tilgale 3 %-lisele vesinikperoksiidilahusele lisatakse veidi mangaan(IV)oksiidi (katalüsaator).



Joonis 3.

Hõõguva pIRRuga tehakse kindlaks hapniku eraldumine.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

6. Vesinikperoksiidi oksüdeerivad omadused.

Mõnele tilgale kaaliumjodiidilahusele lisatakse paar tilka väävelhapet (2 N) ja sama arv tilku 3 %-list vesinikperoksiidilahust.

Millisele ainele on iseloomulik tekkinud värvus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

7. Vesinikperoksiidi redutseerivad omadused.

5 tilgale väävelhappega lahustatud kaaliumpermanganaadi- lahusele lisatakse mõni tilk 3 %-list vesinikperoksiidilahust.

Jälgida lahuse värvuse muutust ja teha hõõguva pIRRuga kindlaks, milline gaas eraldub.

Kirjutada reaktsiooni võrrand ja vesinikperoksiidi oksüdeeriva ja redutseeriva lagunemise skeemid.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: Zn ja Al (tükikesed), Na.  
Töövahendid: Hoffmanni aparaat, peeneks tõmmatud otsaga klaastoru, kristallisaator.  
Lahused: HCl (2 N), NaOH (2 N), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 %) fenoolftaleiin.
2. Tahked ained: Zn (tükikesed), CuO.  
Lahused: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 N).
3. Tahked ained: Zn (tükikesed).  
Lahused: KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75 %).
4. Tahked ained: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
Lahused: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 N), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KJ.
5. Tahked ained: MnO<sub>2</sub>.  
Töövahendid: pIRRud.  
Lahused: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %).

6. Lahused: KI,  $H_2SO_4$  (2 N),  $H_2O_2$  (3 %).

7. Töövahendid: pirrud.

Lahused:  $H_2SO_4$  (2 N),  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  (3 %).

### III. HALOGEENID.

Elemendid fluor, kloor, broom ja jood asuvad elementide perioodilisuse süsteemi VII rühmas, moodustades pea-alarühma.

Nende välises elektronkihis on seitse elektroni, seepärast omastavad nad kergesti ühe elektroni, muutudes negatiivselt ühevalentseteks ioonideks. Halogeenide maksimaalne positiivne valents võrdub seitsmega. Positiivse valentsiga ühendid on üldiselt vähem püsivad.

Olles keemiliselt aktiivsed, esinevad halogeenid looduses ainult ühenditena.

Fluor esineb peamiselt sulapaona ( $CaF_2$ ).

Kloori tähtsaim looduslik ühend on keedusool (naatriumkloriid), mis sisaldub merevees ja tahkel kujul moodustab kivisoola lademeid.

Peale keedusoola esineb looduses suurtes hulkades ka teisi kloori ühendeid, näiteks kaaliumkloriidi mineraalide sülvini ( $KCl$ ) ja karnalliidina ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ).

Broomi ühendid esinevad merede ja mõnede järvede vees.

Joodi ühendeid leidub merede ja naftapuuraukude vees.

Halogeenid on tugevad oksüdeerijad. Oksüdeerivad omadused nõrgenevad suunas  $F_2 \rightarrow I_2$ . Negatiivselt laetud halogeenidioonide redutseerivad omadused nõrgenevad aga vastassuunas, s. o.  $I' \rightarrow F'$ .

Et halogeenid esinevad looduslikes ühendites peamiselt

negatiivselt laetud ioonidena, siis põhinevad vabade halogeenide saamise meetodid nende ioonide oksüdeerimises mitmesuguste oksüdeerijate või alalisvoolu abil.

Laboratooriumis saab kloori mitmesuguste oksüdeerijate ( $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$ ) toimel soolhappesse.

Broomi ja joodi võib saada analoogiliselt klooriga HBr ja HI oksüdeerimisel.

Halogeenide ühenditest on praktiliselt kõige tähtsamad halogeenvesinikud ja halogeenvesinikhapete soolad.

Kõik halogeenvesinikud on terava lõhnaga, värvusetud gaasid, mille vesilahused on tüüpilised happed.

Fluorvesinikhape on võrdlemisi vähe dissotsieerunud, teised aga kuuluvad kõige tugevamate hapete hulka.

Praktikas on tegemist peamiselt halogeenvesinike vesilahustega, neist tähtsaim on soolhape.

Puhas soolhape on kloorvesinikule omase terava lõhnaga värvusetu vedelik. Tavaline kontsentreeritud soolhape sisaldab umbes 37 % HCl ja omab erikaalu 1,19.

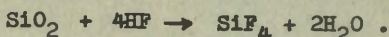
Soolhapet kasutatakse väga laialt keemiatööstuses, metallurgias, tekstiilitööstuses, toiduainetetööstuses, arstiteaduses jne.

Laialdast praktilist kasutamist leiavad ka soolhappe ja teiste halogeenvesinikhapete soolad.

Enamik kloriide on vees hästi lahustuvad. Praktiliselt lahustumatud on ainult hõbeda ja elavhõbeda(I)- ning vask(I)-kloriidid ( $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $CuCl$ ). Vähe lahustub plii(II)kloriid ( $PbCl_2$ ).

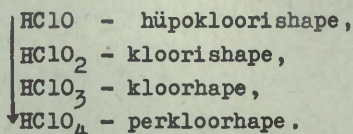
Fluorvesinik ja fluorvesinikhape erinevad omadustelt teiste halogeenide vastavatest ühenditest. Nii näiteks dissotsieerub fluorvesinikhape nõrgalt, enamik flooriide on vees lahustumatud. Hõbefluoriid ( $AgF$ ) on aga kergesti lahustuv.

Fluorvesinikhappe eriliseks omaduseks on tema võime reageerida klaasi koostisse kuuluva ränidioksiidiga:



Sellel reaktsioonil põhineb fluorvesinikhappe kasutamine mustrite ja kirjade söövitamiseks klaasile.

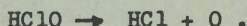
Halogeenide hapniku ühendeid saadakse kaudsel teel. Paljud neist on ebapüsivad. Praktikas on kõige tähtsamad kloori hapniku ühendid, mis on tugevad oksüdeerijad:



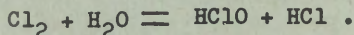
Noolega näidatud suunas tugevnevad happelised omadused, nõrgenevad oksüdeerivad omadused.

Praktikas leiavad kasutamist peamiselt hüpokloorishappe ja kloorhappe soolad - hüpokloritid ja kloraadid.

Hüpokloorishape on väga ebapüsiv ning laguneb lahuses kloorvesinikuks ja hapnikuks:

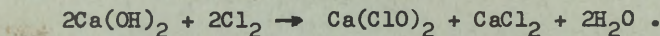


Hüpokloorishape on tugev oksüdeerija. Kloori pleegitav toime on seletatav selle happe tekkimisega kloori ja vee vahelisel reaktsioonil:

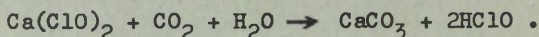


Kuivast kustutatud lubjast saadakse kloori toimel kloor- ehk pleeklubi, mille peamiseks koostisosaks on kaltsiumhüpoklorit  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ .

Reaktsioon kulgeb vastavalt võrrandile:

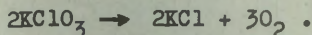


Kloorlubi on terava lõhnaga ja tugeva oksüdeerimisvõimega valge pulber. Niiskes õhus laguneb ta pikkamisi süsihappegaasi toimel, eraldades hüpokloorishapet:



Kloorlupja kasutatakse pleegitamiseks, desinfitseerimiseks ja gaasikaitstes mürgistatud maakohtade degaseerimiseks. Kloraatidest on tähtsaim kaaliumkloraat ehk Berthollet' sool ( $\text{KClO}_3$ ).

Kuumutamisel laguneb kaaliumkloraat kergesti, eraldades hapnikku:



Mitmesuguste põlevate ainetega (söega, fosforiga, väävliga) moodustab kaaliumkloraat segusid, mis plahvatavad loogist.

Peamiseks kaaliumkloraadi kasutajaks on aga tikutööstus.

## K a t s e d .

### X 1. Kloori saamine.

Kõik katsed klooriga teostada tõmbekapi all!

Katseklaasi võetakse paar kristallikest mangaan(IV)oksiidi ja lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud soolhapet.

Täheldada eralduva gaasi värvust ja lõhna.

Vajaduse korral kuumutatakse. Katse lõpul lisatakse 2-3 tilka naatriumtiosulfaadilahust ja pestakse katseklaas.

Mispärast?

Analoogiline katse sooritatakse plii(IV)oksiidi ja kaaliumdikromaadiga.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### \* 2. Kloorvee saamine ja omadused.

Gaasi ärajuhtiva toruga katseklaasi asetatakse mõni kristallike kaaliumpermanganaati. Lisatakse 1 tilk destilleeritud vett ja 2 - 3 tilka kontsentreeritud soolhapet.

Eralduv gaas juhitakse destilleeritud vette.

Osa saadud kloorveest säilitatakse korgiga suletud katseklaasis.

4 - 5 tilgale lakmuselahusele lisatakse 2 - 3 tilka kloorivett.

Analoogiliselt toimitakse indigolahusega.

Selgitada toimuvaid muutusi.

### 3. Kloorvesiniku saamine ja lahustumine vees.

Koostada joonisel 4 näidatud katseseade.

Koonilisele katseklaasile (6) sobitatakse kummikork põhjani ulatuva kapillaartoruga (5). Kolb (1) suletakse kummikorgiga, mida läbib täisnurga all painutatud klaasitoru (2). Viimane on kapillaartoruga (5) ühendatud kummivooliku (3) abil.

Katseseade kinnitatakse statiivi klambri vahele.

1/4 kolvist täidetakse tahke naatriumkloriidiga ja lisatakse 5 - 6 tilka väävelhapet (70%).

Eralduv gaas juhitakse koonilisse katseklaasi (katseklaasi ja korki (4) vahele jäetakse õhuava).

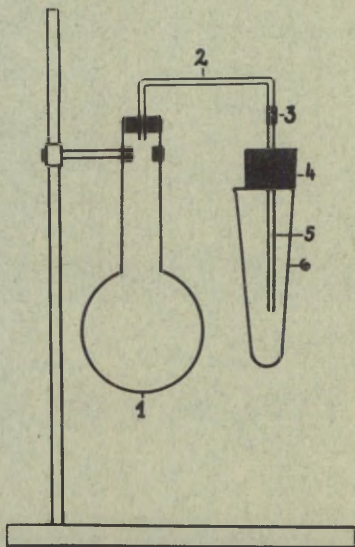
Paari minuti pärast on katseklaas täitunud kloorvesinikuga.

Nüüd suletakse kooniline katseklaas tihedalt korgiga, ühendatakse katseseade lahti kummivooliku (3) kohalt ja suletakse kapillaartoru nimetissõrmega.

Katseklaas keeratakse põhjaga ülespoole ja asetatakse kapillaartoru ots juba varem valmis pandud portselankaussi (veele lisatakse veidi lakmuselahust). Kapillaar avatakse vee all.

Kirjeldada toimuvat nähet ja kirjutada reaktsiooni võrand.

Millega seletada lakmuse värvi muutust?



Joonis 4.

#### 4. Hüpokloritid ja nende oksüdeeriv toime.

Gaasi ärajuhtiva toruga katseklaasi asetatakse 2 - 3 kaaliumpermanganaadi kristallikest, lisatakse 1 - 2 tilka vett ja 3 - 4 tilka kontsentreeritud soolhapet.

Katseklaas suletakse kiiresti korgiga, kinnitatakse statiivi klambri vahele ja juhitakse eralduv kloor koonilisse katseklaasi naatriumhüdroksiidi (2N)-lahusesse (10 - 15 tilka). Koonilist katseklaasi jahutatakse veega.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

4 - 5 tilgale indigolahusele lisatakse 2 tilka naatriumhüpokloritilahust.

Mis toimub?

Analoogiline katse teostatakse mangaan(II)sulfaadilahusega.

Täheldada mangaan(IV)oksiidi teket.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 5. Kaaliumkloraadi saamine.

Kuuma küllastatud kaaliumhüdroksiidilahusesse juhitakse laia klaastoru kaudu kloori. Lahuse jahtumisel eralduvad kaaliumkloraadi kristallid filtreeritakse klaasfiltril, pestakse paar korda külma veega ja kuivatatakse.

Töestada filtraadis kloriidiooni olemasolu.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 6. Kaaliumkloraadi oksüdeerivad omadused.

a) Katseklaasi asetatakse mõni kristallike eelmises katsetes saadud kaaliumkloraati ja lisatakse mõni tilk kontsentreeritud soolhapet.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Paar kaaliumkloraadi kristalli lahustatakse väheses hulgas vees ja lisatakse mõni tilk väävelhappe- ja sama palju kaaliumnitritilahust.

Teha lahuses kindlaks kloriidioonide teke.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Väikesesse portselantiiglisse asetatakse 4 - 5 kaaliumkloroadi kristallikest ja väike tüki kaaliumhüdrosiid. Segu kuumutatakse sulamiseni. Siis lisatakse veidi mangaan(IV)oksiidi ja jätkatakse kuumutamist rohelise värvuse tekkeni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand, võttes arvesse, et roheline värvus on tingitud kaaliummanganaat(VI) tekkest.

#### 7. Broomi saamine.

Kuiva katseklaasi puistatakse paar naatriumbromiidi kristallikest ja võrdne hulk mangaan(IV)oksiidi. Segu niisutatakse mõne tilga kontsentreeritud väävelhappega. Millise värvusega on eralduva gaasi aurud?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Joodi saamine.

Mõni kristall kaaliumjodiidi ja võrdne kogus mangaan(IV)oksiidi puistatakse kuiva portselantiiglisse. Segu niisutatakse mõne tilga kontsentreeritud väävelhappega. Kuumutatakse mõni minut asbestvõrgul.

Peale jahtumist vaadelda tekkinud kristalle.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 9. Joodi jaotumine kahe lahusti vahel.

Joodilahust kloroformis loksutatakse tugevasti veega. Millise värvusega on veekiht? Teostatakse analoogiline katse, võttes puhta vee asemel kaaliumjodiidilahuse.

Millega seletada veekihi värvumist pruuniks?

#### 10. Halogeenide oksüdeerivad omadused.

a) 5 tilgale väävelvesinikuveele lisatakse tilkhaaval kloorivett kuni häo tekkeni.

Analoogiline katse teostatakse broomi- ja joodiveega.

Kirjutada reaktsioonide elektronvõrrandid.

b) 3 - 4 tilgale broomiveele lisatakse veidi Zn-tolmu või Al-pulbrit.

Selgitada, miks toimub lahuse valastumine.

Kirjutada reaktsioonide elektronvõrrandid.

c) 3 - 4 tilgale joodilahusele kaaliumjodiidis lisatakse mõni kristallike naatriumsulfitit ja loksutatakse.

Kirjutada reaktsiooni elektronvõrrand.

#### 11. Halogeenide oksüdeerivate omaduste võrdlemine.

d) 3 - 5 tilgale kaaliumbromiidilahusele lisatakse 2 - 3 tilka bensooli ja 5 tilka kloorivett. Loksutatakse.

Analoogiline katse teostatakse kaaliumjodiidilahusega.

Lahuse värvuse põhjal teha kindlaks, milline halogeen eraldus.

Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed ja elektronvõrrandid.

b) 3 - 4 tilgale kaaliumjodiidilahusele lisatakse 5 tilka bensooli ja 3 - 4 tilka broomivett. Loksutatakse.

Milline halogeen eraldus?

Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed ja elektronvõrrandid.

#### 12. Halogeniidioonide redutseerivad omadused.

d) 5 tilgale kaaliumkloriidilahusele lisatakse sama arv tilku kaaliumdikromaadilahust ning mõni tilk väävelhappe (2N)-lahust.

Jälgida katseklaasis toimuvat värvimuutust.

Analoogiline katse viiakse läbi kaaliumbromiidi ja kaaliumjodiidiga.

Milllega seletada erinevust halogeniidioonide redutseerivas toimes?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Katseklaasi puistatakse mõni naatriumbromiidi kristallike ja lisatakse 2 - 3 tilka kontsentreeritud väävelhapet.

Analoogiline katse viiakse läbi kaaliumjodiidiga.

Kirjutada 1) broomvesiniku ja joodvesiniku saamise reaktsiooni võrrandid,

2) nende edasine oksüdeerumine väävelhappe toimel.

Millega seletada halogeenvesinike redutseerivate omaduste erinevust?

13. Fluorvesiniku saamine.

Klaasi söövitamine fluorvesinikuga.

Katse teostada tõmbekapis!

Portselantiiglisse puistatakse veidi kaltsiumfluoriidi ja määrastatakse mõne tilga kontsentreeritud väävelhappega.

Tiigel suletakse kiiresti õhukese vahakihi kaetud klaasplaadiga. Vahakihti on eelnevalt tehtud nõelaga mõni joonis või kiri, nii et klaasi pind oleks nähtav.

Pärast mõneminutilist tiigli kuumutamist jäetakse ta jahtuma. Siis pestakse klaasplaadike veega ja puhastatakse vahast.

Kirjutada fluorvesiniku saamise reaktsiooni võrrand ja tema toime klaasile.

14. Halogeniidioonide tõestamine.

a) 3 - 5 tilgale naatriumkloriidilahusele lisatakse paar tilka hõbenitraadilahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Tekkinud sade jagatakse kahte ossa.

Ühele osale lisatakse kontsentreeritud lämmastikhapet, teisele kontsentreeritud ammooniumhüdrosiidi.

Kas sade lahustub?

b) Teostada analoogiline katse, võttes kaaliumkloriidi asemel 1) kaaliumbromiidi- ja 2) kaaliumjodiidilahust.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained:  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ .

Lahused: HCl (konts.)  $Na_2S_2O_3$  (0,5 N).

2. Tahked ained:  $KMnO_4$ .

Lahused: HCl (konts.), lakmuselahus, indigolahus.

Töövahendid: korgiga suletavad katseklaasid, gaasiärajuhtetorud.

3. Tahked ained: NaCl.  
Lahused:  $H_2SO_4$  (70 %), lakmuselahus.  
Töövahendid: väike ümarkolb, täisnurga all painutatud klaastoru, tsentrifuugi katseklaas, portselankauss, kummikorke.
4. Tahked ained:  $KMnO_4$ .  
Lahused: HCl (konts.), NaOH (2 N), indigolahus,  $MnSO_4$  (0,5 N).  
Töövahendid: gaasi ärajuhtiv toru.
5. Tahked ained:  $KMnO_4$  või  $MnO_2$ , KOH.  
Lahused: KOH (küllastatud)  $AgNO_3$  (0,1 N), HCl (konts.).  
Töövahendid: gaasi ärajuhtiv, suurema diameetriga toru, klaasfilter, impudel.
6. Tahked ained: KOH,  $MnO_2$ .  
Lahused: HCl (konts.),  $H_2SO_4$ ,  $KNO_2$ ,  $AgNO_3$  (0,1 N).  
Töövahendid: portselantiiglid.
7. Tahked ained: NaBr,  $MnO_2$ .  
Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.).
8. Tahked ained: KI,  $MnO_2$ .  
Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.).  
Töövahendid: kaanega portselantiiglid.
9. Tahked ained: jood.  
Lahused: kloroform, KI.
10. Tahked ained: Zn-tolm, Al-pulber,  $Na_2SO_3$ .  
Lahused: väävelvesinikuvesi, kloorivesi, broomivesi, joodivesi, joodilahus kaaliumjodiidis.
11. Lahused: KBr (0,1 N), KI (0,1 N), bensool, kloorivesi, broomivesi.
12. Tahked ained: NaBr, KI.  
Lahused: KCl (0,5 N),  $K_2Cr_2O_7$  (0,5 N),  $H_2SO_4$  (2 N), KBr (0,1 N), KI (0,1 N),  $H_2SO_4$  (konts.).

13. Tahked ained:  $\text{CaF}_2$ , parafiin.

Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).

Töövahendid: klaasplaadid, portselantiigid.

14. Lahused:  $\text{NaCl}$  (0,5 N),  $\text{AgNO}_3$  (0,1 N),  $\text{HNO}_3$  (konts.),  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{KBr}$  (0,1 N),  $\text{KI}$  (0,1 N).

#### IV. VÄÄVEL.

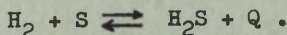
Väävel on elementide perioodilisuse süsteemi VI rühma tüüpiline element. Tema aatomite välises elektronkihis on 6 elektroni. Keemilistes reaktsioonides võib väävel esineda negatiivselt kahevalentsena või positiivselt nelja- ja kuuevalentsena.

Looduses esineb väävel nii ehedana kui ka mitmesuguste mineraalide koostises (püriit  $\text{FeS}_2$ , kips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jt.). Väävli ühendeid leidub ka vulkaanilistes gaasides ja loomsetes ning taimsetes organismides (valkainete koostises).

Väävel moodustab lihtainena mitu allotroopset modifikatsiooni (rombiline, monokliinne ja plastiline), mis erinevad erikaalu sulamistemperatuuri jt. omaduste poolest.

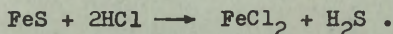
Tavalisel temperatuuril on väävel võrdlemisi inertne, kõrgemal temperatuuril ühineb halogeenidega (peale joodi) hapnikuga, vesinikuga ja peaaegu kõikide metallidega.

Vesinikuga moodustab väävel tugevate redutseerivate omadustega ühendi - väävelvesiniku:



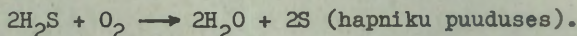
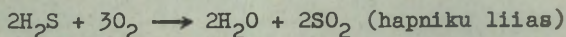
Laboratooriumis saadakse väävelvesinikku lahjendatud hapete toimel metalli sulfiididesse:

Näiteks:



Väävelvesinik on värvusetu, iseloomuliku mädamunalõhnaga mürgine gaas. Üks ruumala vett lahustab tavalistes tingimustes 3 ruumala väävelvesinikku.

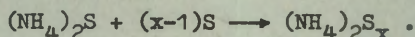
Õhus süüdatuna põleb väävelvesinik:



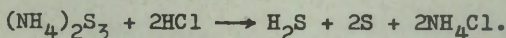
Vesilahustes käitub väävelvesinik kui väga nõrk kahealuseline hape. Väävelvesinikhappe lihtsooli nimetatakse sulfiidideks, vesiniksooli vesiniksulfiidideks.

Enamik sulfiide (välja arvatud leelismetallide- ja ammoniumsulfiid) on vees lahustumatud, vesiniksulfiidid aga lahustuvad vees hästi.

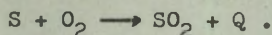
Vees lahustuva sulfiidi ja väävli vahelisel reaktsioonil moodustub polüsulfiid:



Hapete toimel lagunevad polüsulfiidid, eraldades väävelvesinikku ja vaba väävli:

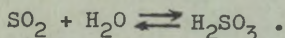


Väävli põlemisel õhus või hapnikus moodustub vääveldioksiid:

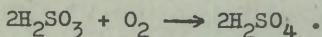


Vääveldioksiid on terava lõhnaga, värvusetu gaas. Teda kasutatakse suurtes hulkades väävelhappe tootmisel, õlgede, villa ja siidi pleegitamisel. Peale selle kasutatakse teda kui desinfitseerivat ainet.

Veega reageerides moodustab väävlishappe:



Väävlishape on väga ebapüsiv ühend, tuntud ainult vesilahustes. Õnuhapniku toimel ta oksüdeerub väävelhappeks





kulvatamiseks. Kontsentreeritud väävelhape on tugev oksüdeerija ja üks tugevamaid happeid. Kahealuselise happena moodustab ta liht- ja vesiniksooli, sulfaate ja vesiniksulfaate. Enamik sulfaate lahustub vees hästi. Praktiliselt lahustumatud on baariumsulfaat ( $\text{BaSO}_4$ ) ja plii(II)sulfaat ( $\text{PbSO}_4$ ). Väga vähe lahustuv on kaltsiumsulfaat  $\text{CaSO}_4$ .

## K a t s e d .

### 1. Väävli allotroopsete modifikatsioonide saamine.

#### a) Monokliinne väävel.

Väikeses portselantiiglis sulatatakse väävlit (mitte üle 2/3 tiigli ruumalast). Jahutatakse. Kui jahtuva väävli pinnale moodustub kristalne kile, tehakse sellesse klaaspulga abil kaks auku ja valatakse sula väävel kiiresti välja.

Vaadelda tiiglis tekkinud nõeljaid kristalle.

#### b) Rombiline väävel.

Korgiga suletavasse klaassilindrisse valatakse väävelsüsinikku (töötamisel väävelsüsinikuga täita ohutustehnika nõudeid!) ning puistatakse juurde väikeste kogustena peenestatud kangväävlit kuni küllastumiseni (10 ml-s 1 g väävlit).

Vajaduse korral filtreeritakse lahus teise lahtisesse silindrisse (filtrit ei tohi veega niisutada) ja jäetakse tõmbekappi lahusti aeglaseks aurustumiseks.

Vaadelda silindris tekkinud kristalle.

#### c) Plastiline väävel.

Kulva katseklaasi asetatakse väävlitükikesi (mitte üle poole katseklaasi mahust) ja kuumutatakse ettevaatlikult kuni väävli sulamiseni.

Saadud kollast vedelikku kuumutatakse tugevamini, jälgedes toimuvaid muutusi.

Keemiseni kuumutatud väävel valatakse peene joana külma vette. Moodustub plastiline väävel, mis seisemisel muutub uuesti rombiliseks.

2. Väavli oksudeerivad ja redutseerivad omadused.

a) Väavli ühinemine metallidega.

Väike tüki väavlit asetatakse kuiva katseklaasi. Kuumutatakse kuni väavli keemiseni. Kui väavli aurud on täitnud kogu katseklaasi, viiakse tiigeltangide abil punase hõõgeni kuumutatud peenike vaskspiraal väavli aurudesse.

Vaadelda vase põlemist väavli aurudes ja kirjutada reaktsiooni molekulaarne ning elektronvõrrand.

Sulfiidide moodustumine kulgeb erineva intensiivsusega. Al näiteks ühineb väavliga peaaegu plahvatusesega, Cu ühinemiseks on vajalik pidev kuumutamine. Nendel reaktsioonidel eralduv soojuse hulk on erinev vastavalt metalli asendile aktiivsuse reas.

b) Väavli reaktsioon kontsentreeritud lämmastikhappega.

Väike tüki väavlit asetatakse katseklaasi ja lisatakse 5 - 6 tilka kontsentreeritud lämmastikhapet.

Kuumutatakse, jälgides gaasi eraldumist.

Paar tilka saadud lahusest lisatakse 2 - 3 tilgale bariumkloriidilahusele.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

3. Väavelvesiniku saamine ja omadused.

Katsed teostada tõmbekapis!

a) Väavelvesiniku saamine ja põlemine.

Kippi aparaadist saadav väavelvesinik juhitakse kuiva katseklaasi (kui katseklaas on täitunud väavelvesinikuga, siis suletakse ta tihedalt korkiga). Seejärel küllastatakse väavelvesinikuga veidi destilleeritud vett.

Katseklaas avatakse ja väavelvesinik süüdatakse põlema. Põlemine toimub katseklaasi ava juures sinise leegiga. Varsti tungib leek edasi katseklaasi sisemusse ja põlemine jätkub juba teise võrrandi kohaselt, moodustades katseklaasi seintele kollase väavlikirme.

Kirjutada väavelvesiniku saamise ja põlemise reaktsioonide võrrandid.

Millised neist on redoksreaktsioonid?

b) Väävelvesiniku redutseerivad omadused.

5 tilgale broomiveele lisatakse tilkhaaval väävelvesinikuvett kuni häo tekkeni.

Analoogiline katse teostatakse joodivee, kontsentreeritud lämmastikhappe ja 3 %-lise vesinikperoksiidilahustega.

Kirjutada reaktsioonide molekulaarsed ja elektronvõrrandid.

#### 4. Metalli sulfiidide saamine.

a) Eraldi katseklaasidesse võetakse 3-5 tilka baariumi, tsingi, kadmiumi, plii, vase ja antimoni soolade lahuseid ning lisatakse 2-3 tilka väävelvesinikuvett. Kas kõikides katseklaasides moodustus sade? Millise värvusega on nende metallide sulfiidid? Kirjutada reaktsioonide ioonsed võrrandid.

Tekkinud sademetele lisatakse 3-5 tilka väävelhapet (2 N).

Millised sademed lahustusid?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Samade soolade lahustele eraldi katseklaasides lisatakse 3 tilka ammooniumsulfiidilahust.

Millisel juhul tekkis sade? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Teha järeldus metalli sulfiidide lahustuvuse kohta vees ja lahjendatud hapetes. Millega seletada väävelvesiniku ja ammooniumsulfiidi toime erinevust?

#### 5. Naatriumsulfiidi saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Küllastatakse 5 tilka naatriumhüdrosiidi (6 N) lahust väävelvesinikuga. Saadud naatriumvesiniksulfiidilahusele lisatakse veel 5 tilka 6 N naatriumhüdrosiidilahust. Tõestada lahuses naatriumsulfiidi olemasolu. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 6. Naatriumpolüsulfiidi saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Vähesele hulgale naatriumsulfiidi kontsentreeritud lahusele katseklaasis lisatakse etüülalkoholiga niisutatud väävlit. Keedetakse ettevaatlikult lahuse värvuse muutuseni. Reageerimata väävel eraldatakse tsentrifugeerimisel. Naatriumpolüsulfiidilahus valatakse teise katseklaasi ja hapustatakse 2 N soolhappega. Eraldub peeneteraline väävli sade. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 7. Vääveldioksiidi ja väävlishappe saamine.

1/3 katseklaasist täidetakse tahke naatriumsulfitiga ja lisatakse 6 - 8 tilka 4 N väävelhappelahust. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtiv toru. Eralduv gaas juhitakse läbi a) neutraalse lakmuselahuse (jälgida värvuse muutust!) ja b) destilleeritud vee. Vääveldioksiidiga küllastatud vesi säilitada järgmisteks katseteks.

Kirjutada vääveldioksiidi ja väävlishappe saamise reaktsioonide võrrandid.

## 8. Väävlishappe omadused.

a) 3 - 5 tilgale väävelvesinikuveele lisatakse mõni tilk väävlishappelahust. Kirjutada reaktsiooni elektronvõrrand.

b) 3 - 5 tilgale kloorveele lisatakse tilkhaaval väävlishappelahust kuni kloorvee värvuse kadumiseni. Üks osa saadud lahusest hapustatakse lämmastikhappega ja lisatakse mõni tilk hõbenitraadilahust. Teisele osale lisatakse 2 - 3 tilka baariumkloriidilahust. (Miks?)

Kirjutada kõikide kulgenud reaktsioonide võrrandid. Milliste redoksomadustega on väävlishape?

## 9. Lahjendatud ja kontsentreeritud väävelhappe toime metallidesse.

a) Mõnele tsingitükikesele lisada 5 - 8 tilka 2 N väävelhappelahust. Analogiline katse teostada raua- ja vase-laastudega. Jälgida, millise metalliga reageerib lahjendatud

väävelhape külmalt, millisega kuumutamisel. Millises katseklaasis ei toimunud reaktsiooni? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Vähesele hulgale vase laastudele katseklaasis lisatakse 5 - 8 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Kuumutatakse. Lõhna järgi teha kindlaks, milline gaas eraldus.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Katseklaasi asetatakse tsingitükike ja lisatakse 5 - 8 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Kuumutatakse. Milline gaas eraldus? Edasisel tugevamal kuumutamisel täheldada väävli eraldumist. Katseklaasi ava kohal hoida pliiatsetaadilahusega immutatud filterpaberit. Millele viitab paberi tumenemine?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 10. Väävelhappe soolade termiline püsivus.

Portselantiigli kaanele asetada veidi vasevitrioli kristalle ja kuumutada. Eralduvates aurudes hoida veega niisutatud sinist lakuspaberit. Kirjutada vasevitrioli lagunemisreaktsiooni võrrand. Analogiline katse teostada raud(II)sulfaadi ja naatriumsulfaadiga. Teostatud katsetest teha järeldused sulfaatide termilise püsivuse kohta.

#### 11. Tioväävelhappe soolade saamine ja omadused.

a) 5 - 8 tilgale naatriumsulfiti küllastatud lahusele lisatakse veidi väävlit ja keedetakse. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

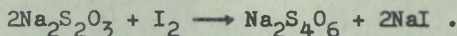
Pärast lahuse filtreerimist lisatakse osale filtraadist 3 - 4 tilka 2 N väävelhapet.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) 5 - 6 tilgale naatriumtiosulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval kloorivett. Kirjutada naatriumtiosulfaadi oksüdeerimisreaktsiooni võrrand.

c) 3 - 5 tilgale joodiveele lisatakse tilkhaaval naatriumtiosulfaadilahust joodi värvuse kadumiseni. Kuna jood

on nõrgem oksüdeerija kui kloor, siis kulgeb reaktsioon erinevalt:



Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: väävel.  
Lahused: väävelsüsinik.  
Töövahendid: korgiga suletavad klaassilindrid, portselan-tiigel.
2. Tahked ained: väävel, vaskspiraal.  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{BaCl}_2$  (0,5 N).  
Töövahendid: tiigeltangid.
3. Töövahendid: Kippi aparaat ( $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.), broomivesi,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi, joodivesi  
 $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %).
4. Lahused:  $\text{BaCl}_2$  (0,5 N),  $\text{ZnCl}_2$  (0,5 N),  $\text{CdSO}_4$  (0,5 N),  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (0,5N),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (0,5N),  $\text{SbCl}_3$   
(0,5N),  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .
5. Lahused:  $\text{NaOH}$  (6 N).  
Töövahendid: Kippi aparaat ( $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks).
6. Tahked ained: S.  
Lahused:  $\text{Na}_2\text{S}$  (konts.),  $\text{HCl}$  (2 N).  
Töövahendid: tsentrifuug, tsentrifuugi katseklaasid.
7. Tahked ained:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 N), lakmuselahus.  
Töövahendid: gaasi ärajuhtiv toru.
8. Lahused:  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi, kloorivesi,  $\text{HNO}_3$  (2 N),  $\text{AgNO}_3$   
(0,1 N),  $\text{BaCl}_2$  (0,5 N).

9. Tahked ained: Zn, Fe, Cu.

Lahused:  $H_2SO_4$  (2 N),  $H_2SO_4$  (konts.),  $Pb(CH_3COO)_2$  (0,5 N)

10. Tahked ained:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $FeSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ .

Töövahendid: portselantiigli kaaned.

11. Tahked ained: S.

Lahused:  $Na_2SO_3$  (küllastatud),  $H_2SO_4$  (2 N),  $Na_2S_2O_3$  (0,5 N), kloorivesi, joodivesi.

## V. LÄMMASTIK.

Perioodilisuse süsteemi V rühma tüüpilise elemendi lämmastiku aatomi elektronstruktuur on  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Seega esineb 3 mittepaardunud elektroni.

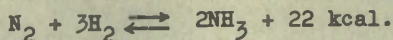
Lämmastikku sisaldub maakoos 0,03 %. Suurem osa sellest esineb atmosfääris (75,5 kaaluprotsenti õhus). Lämmastik on kõikide elavate organismide koostises.

Lämmastik on tavalistel tingimustel suhteliselt inertne, ei reageeri mittemetallidega, metallidest reageerib ainult liitiumiga. Kõrgemal temperatuuril suureneb lämmastiku aktiivsus peamiselt metallide suhtes (moodustuvad nitriidid).

Atomaarne lämmastik on tunduvalt aktiivsem. Lämmastiku tööstuslik saamisviis põhineb tema saamisele õhust vedela õhu fraktsioneerival destillatsioonil, laboratooriumis saadakse peamiselt ammooniumnitriti lagundamisel kuumutamisel.

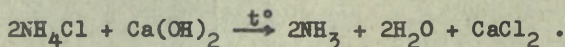
Lämmastiku ühenditel on suur tähtsus väga mitmetes tööstusharudes.

Ammoniaaki ( $NH_3$ ) saadakse tööstuslikult õhulämmastikust ja vesinikust:



Sünteesil valitakse võimalikult madalad temperatuurid ja kõrged rõhud. Katalüsaatoriks on metalne raud alumiiniumoksiidi ja kaaliumoksiidi lisanditega.

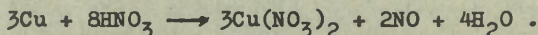
Laboratoorselt saadakse:



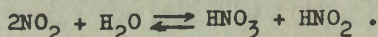
Ammoniaak on värvusetu, terava lõhnaga, vees väga hästi lahustuv gaas. Vedel ammoniaak on heaks lahustiks.

Ammoniaagi vesilahust nimetatakse ammooniumhüdrosiidiks. Viimane on nõrk alus. Ammooniumhüdrosiidi (samuti ka ammooniaagi) ja hapete vastastikusel toimel moodustuvad ammooniumi soolad (sisaldavad katiooni  $\text{HN}_4^+$ ). Paljud ammooniumi soolad on väetisained, nagu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Ammoniaagi tööstuslik tähtsus on erakordselt suur: teda kasutatakse lämmastikhappe saamisel, ammooniumi ühendite sünteesil, külmutusmasinate. Hapnikuga moodustab lämmastik järgmised oksiidid:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  ja  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Viimane on tavalistel tingimustel tahke, ülejäänud on gaasilised ained. Kõik oksiidid peale  $\text{N}_2\text{O}$  on mürgised.  $\text{N}_2\text{O}$  nimetatakse naerugaasiks. Kuna ta põhjustab valutunde kadumist, siis on teda kasutatud meditsiinis.  $\text{NO}$  moodustub atmosfääris äikese ajal, laboratoorselt saadakse vase ja lahjendatud lämmastikhappe vahelisel reaktsioonil:



Värvusetu, vees vähe lahustuv  $\text{NO}$  ühineb kergesti hapnikuga, moodustades pruuni lämmastikdioksiidi. Madalamal temperatuuril (alla  $-11^\circ \text{C}$ ) polümeeriseerub  $\text{N}_2\text{O}_4$ -ks. Oksüdeerivate omadustega  $\text{NO}_2$  on kahe happe anhüdriidiks:



Lämmastikdioksiid on tugeva füsioloogilise toimega, on südame mürk!

Lämmastikhape ( $\text{HNO}_3$ ) on värvusetu vedelik, mis seisest

muutub kollaseks (eraldub  $\text{NO}_2$ ), seguneb veega igas vahekorras ja on tugevate oksüdeerivate omadustega. Lahustab ka selliseid metalle, mis metallide aktiivsuse reas asuvad vesinikust paremal. Lämmastikhappe reageerimisel metalliga vesinikku ei eraldu. Redutseerumisprodukt oleneb happe kontsentratsioonist ja metalli aktiivsusest.

Kontsentreeritud hapete segu, mis koosneb ruumala järgi 3 osast soolhapest ning 1 osast lämmastikhapest, nimetatakse kuningveeks. Viimane on väga tugev oksüdeerija, ka plaatina lahustub kuningvees.

Suitsev lämmastikhape saadakse  $\text{NO}_2$  lahustumisel veevabas lämmastikhappes.

Tööstuslikult saadakse lämmastikhapet

- a) ammoniaagi oksüdeerimisel,
- b) lämmastikhappe sooladest (nitraatidest) kontsentreeritud väävelhappe toimel,
- c) nn. kaarleegimeetodil.

Esimene meetod on enam kasutatav.

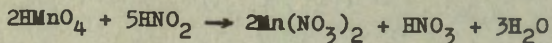
Lämmastikhapet ja tema sooli kasutatakse väga laialdaselt rahvamajanduses - väetisainete tööstuses, värvainete valmistamisel, lõhkeainete tööstuses jne.

Lämmastikushape ( $\text{HNO}_2$ ) on tuntud vaid lahjades vesilahustes, kus ta pidevalt laguneb. Kuulub nõrkade hapete hulka (veidi tugevam äädikhapest).

Lämmastikushappel on oksüdeerivad omadused, tugevate oksüdeerijate juuresolekul aga võib ta esineda redutseerijana.

Reaktsioonis  $2\text{HNO}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  esineb lämmastikushape oksüdeerijana ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I}$ ).

Seevastu reaktsioonis



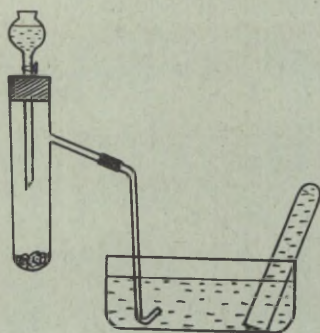
on lämmastikushape taandajaks.

## K a t s e d .

### 1. Lämmastiku saamine.

a) Väikeses katseklaasis lisatakse 3 - 5 tilgale ammoo-  
niiumkloriidi küllastatud lahusele sama arv tilku kaaliumnit-  
riti küllastatud lahust. Siis suletakse katseklaas korgiga,  
mida läbib gaasi ärajuhtiv toru, ning kinnitatakse vertikaal-  
selt statiivi klambri külge. Väike katseklaas, millesse ta-  
hetakse koguda lämmastikku, täidetakse kõigepealt veega, su-  
letakse klaaspladikesega ning paigutatakse, põhi ülespoole,  
veega poolenisti täidetud kristallisaatorisse ja avatakse vee  
all. Reageerivate ainete segu sisaldavat katseklaasi kuumuta-  
takse ettevaatlikult. Kui algab gaasi eraldumine, siis paigu-  
tatakse gaasi ärajuhtiva toru ots veega täidetud katseklaasi  
alla. Reaktsiooni liiga tormiliseks muutumisel katkestatakse  
kuumutamine, gaasiga täidetud katseklaas suletakse vee all  
klaaspladikesega ja võetakse kristallisaatorist välja.

Asetada katseklaasi põlev pird. Mis toimub? Kirjutada  
reaktsiooni võrrand. Koguda lämmastikku veel teise katse-  
klaasi. Gaasiga täidetud katseklaasi valada lubjavett ja  
loksutada. Millised on tulemused? Mis toimub analoogilisel  
katsel süsinikdioksiidiga?



Joonis 5.

b) Külgtoruga varustatud  
katseklaasi (vt. joonis 5)  
paigutatakse väike hulk kloor-  
lupja. Katseklaasile asetata-  
kse väike tilklehter, mis on  
täidetud ammoniaagi kontsent-  
reeritud lahusega. Ammoniaa-  
gilahust tilgutatakse kloor-  
lubjale. Eralduv gaas kogu-  
takse eelmises punktis kir-  
jeldatud viisil. Kuidas tões-  
tada, et eralduv gaas on läm-  
mastik? Kirjutada reaktsiooni  
võrrand.

## 2. Ammoniaagi saamine.

Kaalutakse 2 g ammooniumkloriidi ning sama hulk kaltsiumhüdrosiidi. Ained segatakse hoolikalt portselanuhmris. Segu viiakse katseklaasi. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib kapillaarse otsaga klaastoru. Viimasele asetatakse kuiv katseklaas, mille ava suletakse vatiga. Seguga täidetud katseklaasi kuumutatakse. Kui vastuvõtjaks olnud katseklaas on täidetud ammoniaagiga, siis ta suletakse korgiga, paigutatakse (teda ümber pööramata) veega täidetud silindrisse ning avatakse kork. Vette on eelnevalt lisatud 2 - 3 tilka indikaatorit fenoolftaleiini. Mis toimub? Anda katse seletus ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Kapillaartoru kohale paigutatakse kontsentreeritud soolhappega märjastatud klaaspulk. Mispärast tekib klaaspulgal valge kirme? Kirme kogutakse väiksesse katseklaasi ning sellele lisatakse 2 - 3 tilka naatriumhüdrosiidilahust. Milline gaas eraldub? Selgitada katset ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 3. Ammoniaagi ja kloorvesiniku difusioonikiiruse võrdlemine.

Laual asuva pika (u. 20 cm) kuiva klaastoru ühte otsa asetatakse kontsentreeritud soolhappega, teise otsa ammoniaagi kontsentreeritud lahusega immutatud vatitropp. Algab ammoniaagi ja kloorvesiniku difusioon. Nende kohtumiskohas moodustub ammooniumkloriidi valge rõngas. Mispärast ei teki valge rõngas toru keskel? Seletada katset.

## 4. Ammoniaagi taandavad omadused.

a) 2 - 3 tilgale broomiveele lisatakse 1 - 2 tilka ammoniaagi kontsentreeritud lahust. Jälgida lahuse värvuse muutust. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) 1 - 2 tilgale kaaliumpermanganaadi 0,5 M-lahusele lisatakse 3 - 5 tilka ammoniaagi kontsentreeritud lahust. Segu kuumutatakse nõrgalt. Seletada katset. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 5. Ammooniumi soolade termiline lagunemine.

a) Väiksesse katseklaasi asetatakse mõni kristallike ammooniumkloriidi. Katseklaas paigutatakse vertikaalselt statiivi klambri külge ning kuumutatakse nõrgalt kohalt, kus asetseb ammooniumkloriid. Kuumutamisel laguneb sool, kusjuures katseklaasi jahedamatel osadel tekib uuesti.

Selgitada nähtust ja kirjutada ammooniumkloriidi lagunemisreaktsiooni võrrand.

b) Väikses katseklaasis kuumutatakse ettevaatlikult vähest hulka ammooniumsulfaati. Veenduda, et soola lagunemisel tekib ammoniaak. Kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et katsetingimustes tekib soola lagunemisel ammooniumvesiniksulfaat.

## 6) Dilämmastikoksiidi saamine.

Katseklaasi puistatakse 2 g ammooniumnitraati. Kuumutatakse nõrgalt. Pärast soola lagunemise algust tuleb kuumutamist jätkata ettevaatlikult, et vältida reaktsiooni liiga tormilist kulgemist. Teha kindlaks, kas hõõgav pird süttib katseklaasis. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib veevaba kaltsiumkloriidiga täidetud toruke. Kas süttib kaltsiumkloriidi toru ülemise ava juurde viidud hõõgav pird?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid. Milline tähtsus on kaltsiumkloriidil?

## 7. Lämmastikoksiidi saamine ja omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

Kolme silindrisse kogutakse vee all lämmastikoksiidi Kippi aparaadist. Seejärel kaetakse silindrid klaasplaadiga.

a) Esimesse silindrisse asetatakse põlev pird. Mis toimub?

b) Väike hulk punast fosforit süüdatakse raudlusikal ning viiakse teise silindrisse. Kirjeldada ja seletada katset.

c) Kolmandalt silindrilt võtta klaasplaat ja jälgida valge paberi foonil silindri ava juures moodustuvat pruuni pilve. Milline aine tekkis?

d) Katseklaasi valatakse 3 - 5 ml värskelt valmistatud küllastatud raud(II)sulfaadilahust. Lahusest juhitakse läbi lämmastikoksiidi vool. Lahus värvub tekkiva  $[\text{Fe}(\text{NO})/\text{SO}_4$  tõttu. Kuumutamisel kaob värvus. Selgitada nähtust.

Kirjutada kõik reaktsiooni võrrandid.

#### 8. Lämmastikdioksiidi saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Raskesti sulavasse katseklaasi asetatakse  $1/3$  tema ruumalast peenestatud ja veest vabastatud plii(II)nitraadi segu läbikuumutatud liivaga. Plii(II)nitraati ja liiva võetakse vahekorras 5:1 ning segatakse hästi läbi. Katseklaasile asetatakse kork, mida läbib gaasi ärajuhtiv toru. Vastuvõtjaks kasutatakse täiesti kuiva U-toru. Viimane asetatakse jahutussegusse (jää ja lume segu). Algul kuumutatakse katseklaasi nõrgalt, hiljem tugevasti.

Eraldub lämmastikdioksiid veeldub vastuvõtjas, hapnik eraldub. Millise värvusega on veeldatud lämmastikdioksiid? Kuidas teha kindlaks, et eraldus hapnik?

Kirjutada reaktsiooni võrrand. Valada tekkinud vedelik ettevaatlikult vette. Mis toimub?

#### 9. Lämmastikhappe saamine.

Retorti asetatakse 10 g tahket naatriumnitraati. Soolale lisatakse 10 ml kontsentreeritud väävelhapet. Seejärel suletakse retordi tuubus klaaskorgiga. Retordi ots asetatakse kuiva ümarkolvi kaela. Ümarkolb asub lund sisaldavas klaaskausis. Segu kuumutatakse ettevaatlikult. Mis toimub? Mispärast tekivad retordis pruunid aurud?

Kui vastuvõtjasse on kogunenud 4 - 6 ml lämmastikhapet, siis katkestatakse kuumutamine. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Seletada, mispärast kasutati tahket naatriumnitraati ja kontsentreeritud väävelhapet, aga mitte nende lahuseid? Milleks on vajalik kuumutamine?

## 10. Lämmastikhappe omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

a) Katseklaasi valatakse 1 - 2 ml eelmises katses saadud lämmastikhapet. Katseklaas kinnitatakse vertikaalselt statiivi klambri külge. Kuumutatakse nõrgalt. Katseklaasi viiakse hõõguv piri. Mis toimub? Kirjutada lämmastikhappe lagunemisreaktsiooni võrrand.

b) 1 - 2 ml lakmuse- või fuksiinilahusele lisatakse 3 - 5 tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahus muutub värvuseetuks.

c) Väiksesse portselantiiglisse valatakse 1 - 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet, millele lisatakse väike tükike väävlit. Kuumutatakse. Väävel oksüdeerub väävelhappeks. Pärast reaktsiooni lõppu lastakse tiigil jahtuda ja viiakse läbi reaktsioon sulfaatioonile (baariumkloriidiga). Kirjutada reaktsiooni võrrand.

d) Lahjendatud lämmastikhappesse (katseklaasis) juhitakse Kippi aparasidist väävelvesinikku. Moodustub vaba väävel.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

e) Klaaspulga abil kantakse villasele riidele tilk kontsentreeritud lämmastikhapet. Mis toimub?

f) Kõrge keeduklaasi põhja asetatakse kiht liiva ja sellele väike portselantiigel, millesse on valatud kontsentreeritud lämmastikhappe ja kontsentreeritud väävelhappe segu (1:1). Segule tilgutatakse pipeti abil mõni tilk tärpentiini. Kirjeldada katsed.

## 11. Lämmastikhappe reaktsioon metallidega.

Töö teostada tõmbekapis!

a) Ühte katseklaasi asetatakse tükike tsinki, teise tüki-ke tina, kolmandasse tükike vaske. Igasse katseklaasi lisatakse 2 - 3 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Milline gaas eraldub? Vasetükikesele neljandas katseklaasis lisatakse 2 - 3 ml

lahjendatud lämmastikhapet. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

b) Ühte katseklaasi asetatakse tükike tsinki, teise tükike tina. Mõlemasse katseklaasi lisatakse 2 - 3 ml tugevas-  
ti lahjendatud lämmastikhapet. Minuti vältel loksutatakse  
katseklaasi, siis valatakse lahus reageerimata metallilt tei-  
se katseklaasi. Selles lahuses tõestatakse  $\text{NH}_4^+$  ioonide ole-  
masolu.  $\text{NH}_4^+$  ioonide tõestamiseks lisatakse lahusele voidi  
naatriumbüdroksiidi kontsentreeritud lahust ning kuumutatakse.  
Katseklaasi ava juures hoitakse veega niisutatud punast lak-  
muspaberit. Kui lakmuspaber muutub siniseks, siis on tõesta-  
tud  $\text{NH}_4^+$  ioonide olemasolu lahuses.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid, arvestades, et tsingi  
ja tina reageerimisel tugevasti lahjendatud lämmastikhappega  
tekib peale ammoniumnitraadi veel vastava metalli nitraat.

c) Tükikesele alumiiniumile lisatakse katseklaasis 1-2 ml  
2 N soolhapet. Kohe algab vesiniku eraldamine. Nüüd võetakse  
alumiiniumitükike hapest, pestakse veega, kuivatatakse fil-  
terpaberi vahel ning asetatakse lämmastikhappesse. 1 - 2 mi-  
nuti möödudes võetakse metall lämmastikhapest, pestakse vee-  
ga, kuivatatakse ning asetatakse uuesti soolhappesse. Vesiniku  
enam ei eraldu. Selgitada katset. Kirjutada reaktsiooni  
võrrand.

## 12. Nitraatide termiline lagunemine.

a) Väiksesse katseklaasi raputatakse veidi hõbenitraati.  
Katseklaas kinnitatakse kaldu statiivi klambri külge. Kuumu-  
tatakse nõrgalt. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Väiksesse katseklaasi asetatakse mõni kristallike  
kaaliumnitraati. Katseklaas kinnitatakse vertikaalselt sta-  
tiivi klambri külge. Kuumutatakse. Kas eralduv gaas toetab  
põlemist (katse hõõguva pürruga)? Kirjutada reaktsiooni võr-  
rand.

## 13. Lämmastikushape ja tema soolad.

a) 3 - 4 tilgale kaaliumnitriti küllastatud lahusele li-  
satakse üks tilk 75 %-list väävelhapet. Jälgida lahuse vär-

vuse muutust. Millest on see tingitud?

Kirjutada lämmastikushappe tekke ja lagunemisreaktsiooni võrrandid.

b) Katseklaasis lisatakse 2 - 3 tilgale kaaliumjodiidilahusele sama arv tilku 2 N väävelhapet. Edasi lisada 3 - 5 tilka kaaliumnitritilahust. Millest on tingitud lahuse värvuse muutus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Katseklaasis lisatakse 2 - 3 tilgale kaaliumperman-ganaadilahusele 1 - 2 tilka 2 N väävelhapet ja 3 - 5 tilka naatriumnitriti 2 N-lahust. Selgitada katset.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Millised on lämmastikhape redoksomadused?

d) Katseklaasis lisatakse 1 - 2 tilgale kaaliumdikro-maadilahusele 2 - 4 tilka kontsentreeritud väävelhapet ning 5 - 7 tilka kaaliumnitritilahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 14. Hüdrasiinsulfaadi süntees.

Lahustatakse 80 g naatriumhüdrosiidid 375 ml destilleeritud vees. Lahusele lisatakse 375 g peenestatud jääd. Nõu lahusega asetatakse jahutussegusse (jäät ja keedusoola segu) ning sellesse juhitakse aeglaselt kloori, kuni lahuses neeldub 50 - 60 g kloori. Kogu aeg tuleb jälgida, et temperatuur ei tõuseks üle 0° C. Temperatuuri tõusuga kaasneb naatriumhüpokloriti osaline autooksüdatsioon naatriumkloraadiks.

Kui naatriumhüdrosiidist on läbi juhitud küllaldaselt kloori, siis määratakse kindlaks lahuse reaktsioon (peab olema leeliseline). Nüüd valmistatakse segu 250 ml kontsentreeritud ammoniaagi vesilahusest, 150 ml destilleeritud veest, 62,5 ml 10 %-lisest želatiinilahusest (tuleb eelnevalt valmistada) ja 200 ml naatriumhüpokloritilahusest. Naatriumhüpokloriti lisamise ajal ei tohi eralduda gaasi, sest gaasi eraldumine viitab vaba kloori sisaldumisele lahuses või naatriumhüpokloriti osalisele autooksüdatsioonile. Saadud

lahust kuumutatakse kiiresti keemiseni ja aurutatakse ühe kolmandikuni esialgsest ruumalast, filtreeritakse läbi Büchneri leetri. Lahusele lisatakse aeglaselt (20 minuti jooksul) tilklehtrist 75 ml 40 %-list väävelhapet ning segatakse mehhaanilise segaja abil. Temperatuur ei tohi tõusta üle 0°. Kui lahusele on lisatud kogu väävelhape, siis jäetakse ta seisma üheks tunniks 0° juures. Tekkinud hüdrasiinsulfaat filtreeritakse läbi Büchneri leetri ja seejärel pestakse külma etüülalkoholiga.

Arvutada hüdrasiinsulfaadi saagise protsent ning määrata aine sulamistemperatuur.

#### Reaktiivid ja töövahendid.

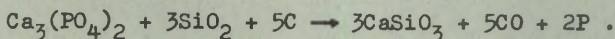
1. Tahked ained:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ , kloorlubi.  
Lahused:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.).  
Töövahendid: väike kristallisaator, 2 klaasplaadikest, Kippi aparaat süsinikdioksiidi saamiseks, pird, katseklaas gaasi ärajuhtiva toruga, väike tilklehter, külgtoruga katseklaas.
2. Tahked ained:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  
Lahused: fenooltaleiin,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NaOH}$ .  
Töövahendid: portselanuhmer ja uhmrinui, katseklaas korgi ja gaasi ärajuhtiva toruga, kristallisaator.
3. Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.).  
Töövahendid: pikk klaastoru.
4. Lahused:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.), broomivesi,  $\text{KMnO}_4$  (0,5 N).
5. Tahked ained:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$ .
6. Tahked ained:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  (veevaba).  
Töövahendid:  $\text{CaCl}_2$  toruke, pird.
7. Tahked ained: punane fosfor.  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{FeSO}_4$  (küllast.).

- Töövahendid: Kippi aparaat NO saamiseks, 3 silindrit, kristallisaator, 3 klaasplaati, pird, raudlusikas.
8. Tahked ained:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , NaCl, liiv.  
Töövahendid: raskesti sulavast klaasist katseklaas koos korgi ja gaasi ärajuhtiva toruga, U-toru, 2 keeduklaasi (500 ml), pird.
9. Tahked ained:  $\text{NaNO}_3$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).  
Töövahendid: tuubusega retort, klaaskauss.
10. Tahked ained: väävel.  
Vedelikud: tärpentiin.  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (2 N ja konts.), lakmus või fuksiin,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).  
Töövahendid: pird, väike portselantiigel, Kippi aparaat väävelvesiniku saamiseks, tükk villast riiet, kõrge keeduklaas.
11. Tahked ained: metalseid vask, tsink, tina, alumiinium (tükikestena).  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts. ja 2 N), NaOH (konts.), HCl (2 N).
12. Tahked ained:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .  
Töövahendid: pird.
13. Lahused:  $\text{KNO}_2$  (küllast. ja 2 N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N, 75 % ja konts.), KI,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
14. Tahked ained: NaOH, NaCl, želatiin.  
Lahused:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (40 %), etüülalkohol (95 %).  
Töövahendid: seadis kloori saamiseks, suur keeduklaas (1,0 l), mehhaaniline segaja, suur portselankauss, kauss jahutussegu jaoks, tilklehter, Büchneri lehter ja imipudel.

## VI. FOSFOR.

Fosfor (P) on perioodilisuse süsteemi V rühma tüüpiliseks elemendiks. Fosfori välises elektronkihis on 3 mittepaardunud elektroni. Ühendites on fosfor positiivselt kolme- ja viievalentne ning negatiivselt kolmevalentne.

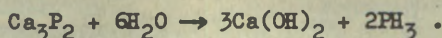
Looduses on fosfor küllaltki levinud element, moodustades ligikaudu 0,04 % maakoore üldisest aatomite arvust. Tal on suur tähtsus eluprotsessides, kuna kuulub valkude koostisesse. Fosforit leidub ühenditena, millest tähtsamad on apatiit ja fosforiidid. Viimaste koostises esineb  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Vaba fosforit saadakse looduslikust kaltsiumfosfaadist selle kuumutamisel elektriühjus koos liiva ( $\text{SiO}_2$ ) ja söega. Protsess kulgeb järgmise summaarse võrrandi järgi:



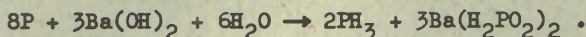
Fosforil esinevad mitmed allotroopsed teisendid, millest tähtsaimad on valge ja punane fosfor. Valge ja punase fosfori omadustes on suuri erinevusi. Väga mürgine valge fosfor on reaktsioonivõimelisem. Ta oksüdeerub aeglaselt õhus juba madalatel temperatuuridel. Punane fosfor ei ole mürgine, õhus peaaegu ei oksüdeeru. Vees fosfor ei lahustu, valge fosfor lahustub väävelsüsinikuks.

Keemiline aktiivsus on fosforil tunduvalt suurem kui lämmastikul. Ühineb kergesti hapnikuga, halogeenidega ning paljude metallidega (seejuures moodustuvaid ühendeid nimetatakse fosfiidideks (näiteks  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  - magneesiumfosfiid)).

Vesinikuga fosfor praktiliselt ei ühine. Fosfori ühend vesinikuga (fosforvesinik, fosfiin) tekib mõnede fosfiidide lagunemisel vees:



Fosfiini saadakse valge fosfori ja leelise kontsentreeritud lahuse vahelisel reaktsioonil:

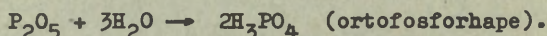
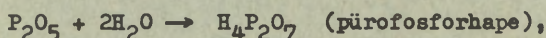
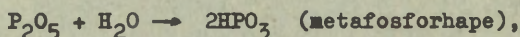


Fosfiin ( $\text{PH}_3$ ) on värvusetu, mürgine, õhus kergesti süttiv, ebameeldiva lõhnaga ning tugevate taandavate omadustega gaas.

Fosfori ühinemisel hapnikuga tekib olenevalt tingimustest kas kolmevalentse fosfori oksiid ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) või viievalentse fosfori oksiid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).  $\text{P}_2\text{O}_5$  moodustub fosfori põlemisel hapniku (või õhu) külluses;  $\text{P}_2\text{O}_3$  fosfori aeglasel oksüdeerumisel õhu puuduses.

$\text{P}_2\text{O}_3$  reageerimisel veega moodustub fosforishape -  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , värvusetu kristalne, hästi vees lahustuv aine. Fosforishape on tugev taandaja. Fosforishappe sooli nimetatakse fosfiitideks.

$\text{P}_2\text{O}_5$  on fosforhappe anhüdriidiks. Ta on valge amorfne väga hügrokoopne pulber. Reageerimisel veega moodustab olenevalt ühinenud veemolekulide arvust järgmised happed:



Nendest on praktikas tähtsamaks viimane. Erinevalt teistest fosfori ühenditest ei ole  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mürgine, moodustab värvusetuid õhus laialivalguvaid kristalle ja kolmealuselise happena annab 3 rida sooli:

vesiniksoolad	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	kaaliumdivesinikfosfaat
	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	dikaaliumvesinikfosfaat
normaalsed soolad	$\text{K}_3\text{PO}_4$	kaaliumfosfaat

Kõik divesinikfosfaadid on vees hästi lahustuvad, ülejäänud sooladest lahustuvad ainult vähesed.

Fosforhappe sooli kasutatakse mineraalväetistena, nagu

superfosfaat, kahekordne superfosfaat, pretsipitaat.

Fosfori halogeenuhendid moodustuvad fosfori ja halogeenide otsesel ühinemisel. On tuntud kõik kolme- ja viievalentse fosfori ühendid kõikide halogeenidega, välja arvatud  $PF_5$ . Tähtsust omavad peamiselt fosfori ühendid klooriga ( $PCl_3$  ja  $PCl_5$ ).

Valge fosfor on väga mürgine ja tuleohtlik aine (süttib u.  $40^\circ C$  juures). Sattudes nahale põhjustab ta raskesti paranevaid haavu.

Valge fosforiga töötamisel tuleb kõrvalekaldumatult täita järgmisi ohutustehnika nõudeid:

- 1) hoida vee all,
- 2) käega mitte puutuda, võtta tingimata pintsettidega,
- 3) lõigata vee all (vee temperatuur ei tohi olla üle  $30^\circ$ ) paksuseinalises nõus,
- 4) ka mitte kõige väiksemat tükikest kaotada. Mahakukkunud tükike kindlasti üles otsida;
- 5) katsetest ülejäänud väikesed tükikesed koguda filterpaberile ja koos paberiga põlema süüdata;
- 6) fosfori süttimisel kasutada kustutamiseks liiva või vett,
- 7) valge fosfori nahale sattumisel pesta kannatada saanud koht kiiresti 2 %-lise  $AgNO_3$ -lahusega. Viimase asemel võib kasutada sama kontsentratsiooniga  $KMnO_4$ - või  $CuSO_4$ -lahuseid.

## K a t s e d .

### 1. Valge fosfori saamine.

Töö teostada tömbekapis!

Kuiwa katseklaasi põhja asetatakse väike hulk kuiva punast fosforit. Katseklaasi ava suletakse vatitükikesega. Nüüd kinnitatakse katseklaas statiivi külge ja kuumutatakse ettevaatlikult fosfori kohalt. Osa punast fosforit aurustub

ning katseklaasi jahedatele seintele tekib valge kirme.

Mis toimub? Vaadelda kirmet pimedas ruumis. Mida märkate? Selgitada katset.

## 2. Valge ja punase fosfori süttimistemperatuuride erinevus.

Töö teostada tõmbekapis!

Raudplekitükike asetatakse statiivi rõngale. Pleki ühele äärele asetatakse veidi kuiva punast fosforit, teisele äärele väike valge fosfori tükike. Nüüd kuumutatakse plaati keskelt. Kõigepealt süttib valge fosfor.

## 3. Fosfori isesüttivus.

Töö teostada tõmbekapis!

Pintsettide abil kastetakse kitsas filterpaberiribake fosfori väävelsüsinikulahusesse ja hoitakse seejärel paar minutit õhu käes (tõmbekapis!). Väävelsüsiniku aurumisel paberi pinnale jäävad fosfori pisiosakesed süttivad ja põlevad koos paberiga roheka leegiga.

## 4. Fosfori põlemine vee all.

Klaassilindri põhjale paigutatakse õhuke kiht kaaliumkloraadi kristalle ning seejärel täidetakse silinder poolst saadik veega. Siis viiakse pintsettide abil silindrisse väike valge fosfori tükike. Pipeti abil tilgutatakse fosforitükikesele kontsentreeritud väävelhapet.

Kirjeldada katset. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katse on eriti efektne pimedas ruumis.

## 5. Fosfiini saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Umbes 150 ml ruumalaga ümarapõhjalisse kolbi valatakse küllastatud NaOH-lahust. Lahusesse lisatakse paar valge fosfori tükikest. Kolb ja äravoolutoru täidetakse NaOH-lahusega, kusjuures seadisesse ei tohi jääda ainsatki õhumulli. Äravoolutoru ots paigutatakse kaussi, milles on vesi. Kolbi soojendatakse ettevaatlikult läbi asbestvõrgu (tuleohtlik!)

seni, kuni hakkab eralduma gaasimulle. Kirjeldada katsed ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

6. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> saamine ja omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

Asbestvõrgul olevale portselantiigli kaanele asetatakse veidi punast fosforit. Tiigli kaane kohale umbes 0,5 cm kaugusel kaanest kinnitatakse tagurpidi pööratud kuiv lehter. Fosfori süütamiseks puudutatakse teda kuuma klaaspulgaga. Lehtri seintele sadestub valge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kui kogu fosfor on põlenud, siis asetatakse lehter statiivi rõngale ja lastakse seista 20 minutit.

Mida võite pärast seismist märgata?

7. Metafosforhappe tekkimine.

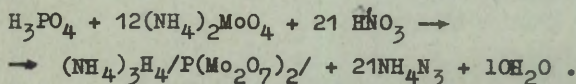
Eelmises katses saadud fosforhappeanhüdriid lahustatakse väheses hulgas vees. Milline on lahuse reaktsioon lakmu- sele?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

8. Ortofosforhappe saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Väiksesse katseklaasi viiakse väike hulk punast fosforit, lisatakse 8 - 10 tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Katseklaas kinnitatakse statiivi külge ning seda kuumutatakse nõrgalt, kuni kogu fosfor on reageerinud. Vajaduse korral lisatakse juurde mõni tilk kontsentreeritud lämmastikhapet. Selleks, et veenduda ortofosforhappe tekkes, viiakse läbi reaktsioon ammooniumlööbdaadiga. See seisneb järgnevas. 5-6 tilgale lämmastikhappes hapustatud küllastatud ammooniumlööbdaadilahusele katseklaasis lisatakse 1 - 2 tilka katses saadud lahust. Katseklaasi kuumutatakse. Ortofosforhappe esinemise korral moodustub kollane sade. Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



Kirjutada ortofosforhappe tekke reaktsiooni võrrand.

9. Fosforhappe soolad.

Võetakse 3 katseklaasi. Esimesse katseklaasi lisatakse 3 - 4 tilka kaltsiumkloriidilahust, teise 3 - 4 tilka kaltsiumkloriidilahust ja 3 - 4 tilka ammoniumhüdrosiidilahust ning kolmandasse 3 - 4 tilka kaltsiumkloriidilahust. Seejärel lisatakse kahte esimesse katseklaasi 3 - 4 tilka dinaatriumvesinikfosfaadilahust, kolmandasse 3 - 4 tilka naatriumdi-vesinikfosfaadilahust. Mis toimub? Kas tekkinud sade lahustub soolhappes? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

10. Fosforiidi üleviimine lahustuvasse olekusse.

Katseklaasis valatakse 2 grammile peenestatud fosforiidijahule 2 - 3 ml väävelhappe lahjendatud lahust (1:1). Segu keedetakse 1 - 2 minutit. Pärast seda lisatakse 2 - 3 ml destilleeritud vett, segatakse klaaspulgaga ja tsentrifuugitakse. Lahus valatakse sademelt teise katseklaasi ja tõestatakse, et selles sisaldub ortofosforhapat.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

11. Fosfaatide hüdrolüüs.

Uurida  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - ja  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -lahuste reaktsiooni lakmuse suhtes.

Selgitada nähtust ja kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.

12. Koobalti tõestamine  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  abil.

Katseklaas, milles on veidi tahket  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , asetatakse kaldu statilvi klambri vahele. Kuumutatakse tugevasti. Pärast vee- ja ammoniaagiaurude eraldumise lõppemist heidetakse sulasse massi mingi koobalti soola kristallike ja jätkatakse kuumutamist mõne minuti jooksul. Katseklaasi jahtudes moodustub sinine läbipaistev mass.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

13.  $\text{P}_2\text{O}_3$  saamine.

Keeduklaasi põhjale asetatakse portselantiigel, milles on tükike valget fosforit. Keeduklaas kaetakse katteklaasi-

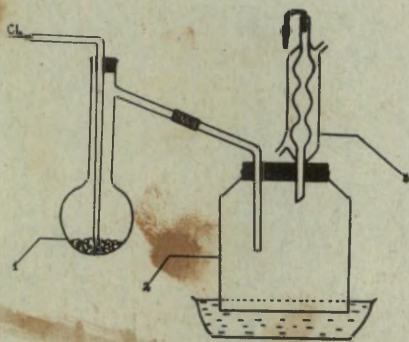
ga, millele alumisele küljele on kinnitatud kaaliumjodiidi-lahusega märjastatud punane lakmuspaber.

Mispärast muutub punane lakmuspaber siniseks? Kirjuta-da reaktsiooni võrrand.

#### 14. Fosfor(III)kloriidi valmistamine.

Töö teostada tömbekapis!

$\text{PCl}_3$  valmistamise aparatuur koosneb kloori saamise sea-disest, sellele järgnevast kahest pesupudelist, mis on täi-detud kontsentreeritud väävelhappega (gaasi kuivatamiseks), reaktsiooninõust (1) (vt. joonis 6) ning vastuvõtjast (2). Vastuvõtja on ühendatud püstjahutiga (3), millel asub kalt-siumkloriidi toruke. Reaktsiooninõuks on Wurtzi kolb või tuu-busega retort, vastuvõtjaks laia kaelaga pudel.



Joonis 6.

Kõigepealt tõrju-takse süsihappegaasi vooluga nii reaktsioo-ninõust kui vastuvõt-jast õhk välja. Kaalu-takse 20 g hästi pee-nestatud ja hoolikalt kuivatatud punast fos-forit ning puistatakse reaktsioonikolbi. Edasi juhitakse süsteemist läbi mõne aja vältel süsihappegaasi. Seejä-rel kuumutatakse kolbi,

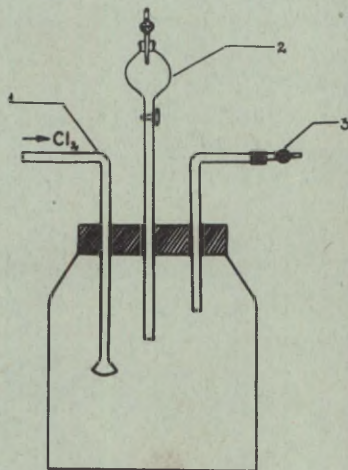
kuni on näha fosforiaure. Nüüd juhitakse kolbi kloori vool.  $\text{PCl}_3$  koguneb vastuvõtjasse, mida hoolikalt jahutatakse. Reakt-sioon ei tohi kulgeda liiga tormiliselt. Kloori liiga tugeva voolu tõttu ning kolvi vähesel kuumutamisel võib moodustuda  $\text{PCl}_5$ . Kui kolvi seintel tekib punakas kirme, siis on see tõendiks, et kloori vool on nõrk ning kuumutamine on liiga tugev. Vastuvõtjasse kogunev  $\text{PCl}_3$  sisaldab kas fosforit või  $\text{PCl}_5$ . Viimast saab eraldada  $\text{PCl}_3$  kuumutamisel vähesel hulga

punase fosforiga temperatuuril 50 - 70° C. Kui fosfor on reageerinud, siis lastakse süsteemil kloori voolus jahtuda ning lõpp-produkt kaalutakse. Arvutada saagise protsent.

### 15. Fosfor(V)kloriidi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Reaktsiooni läbiviimiseks vajalik aparatuur koosneb silindrist (vt. joonis 7), mis on suletud korgiga. Korki läbiavad kolm ava. Toru (1) kaudu juhitakse nõusse kloori. See toru lõpeb lehtrikujulise moodustisega. Tilklehtrisse (2) valatakse 50 g fosfor(III)kloriidi. Lehtriile paigutatakse kaltsiumkloriidi toruke. Toru (3) on kloori liia ärajuhtimiseks silindrist. Niiskuse juurdepääsu vältimiseks on ta ühendatud kaltsiumkloriidi torukese. Eelnevalt kuivatatud kloor (juhitakse läbi kahe kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli) juhitakse ühtlase vooluna silindrisse. Kui kogu silinder on klooriga täitunud, siis hakatakse lisama fosfor(III)kloriidi kiirusega 1 tilk minutis.



Joonis 7.

$\text{PCl}_3$  liiga aeglasel lisamisel võib toru ots ummistuda moodustuvate  $\text{PCl}_5$  kristallidega. Kui kogu  $\text{PCl}_3$  on ära kasutatud, jätkatakse umbes 5 minuti jooksul kloori läbijuhtimist. Seejärel jäetakse reaktsiooninõu tunniks ajaks seisma.

Saadud aine kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: punane fosfor.
2. Tahked ained: punane ja valge fosfor.  
Töövahendid: raudplekitükike, pintsetid, uhmer, nuga valge fosfori lõikamiseks.
3. Lahused: fosforilahus väävelsüsinikus.
4. Tahked ained:  $\text{KClO}_3$ , valge fosfor.  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).
5. Tahked ained: valge fosfor.  
Lahused:  $\text{NaOH}$  (küllastatud lahus).  
Töövahendid: ümarapõhjaline kolb sobiva kummikorgi ja äravoolutoruga, kauss.
6. Tahked ained: punane fosfor.  
Töövahendid: portselantiigli kaas, lehter.
7. Lahused: lakmuselahus.
8. Tahked ained: punane fosfor.  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (küllastatud lahus).
9. Lahused:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ja  $\text{HCl}$  (2 N).
10. Tahked ained: fosforiidijahu.  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (2 N).
11. Lahused:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .
12. Tahked ained:  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
13. Tahked ained: valge fosfor.  
Lahused:  $\text{KI}$ .  
Töövahendid: keeduklaas, portselantiigel.

14. Tahked ained: punane fosfor,  $KMnO_4$  või  $MnO_2$ .

Lahused:  $HCl$  (konts.).

Töövahendid: kloori saamise seadis, Kippi aparaat  $CO_2$  saamiseks, Wurtzi kolb, 2 kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit, laia kaelaga pudel, püstjahuti,  $CaCl_2$  toruke.

15. Tahked ained:  $KMnO_4$  või  $MnO_2$ .

Lahused:  $HCl$  (konts.).

Vedelikud:  $PCl_3$ .

Töövahendid: kloori saamise seadis, 2 kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit, laia kaelaga pudel või silinder, 2 kaltsiumklooriidi torukest, tilklehter.

## VII. SÜSINIK.

Perioodilisuse süsteemi neljandasse rühma kuuluv süsinik (C) on kõigi elavate organismide aluseks.

Süsiniku väliskihis on 2 mittepaardunud elektroni. Enamikel juhtudel on süsinik ühendites aga positiivselt neljavalentne, kuna elektroni üleminek s alatasemest p alatasemesse on seotud väikese energiakuluga.

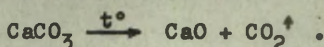
Süsinikul on võime anda sidemeid omaenda aatomite vahel. See tingib tohutu arvu orgaaniliste ühendite teket.

Looduses leidub süsinik nii ehedalt kui ka ühenditena. Ehedalt esineb ta tsemendi ja grafiidi näol, ühendite koostises on süsinik karbonaatne või orgaaniline. Karbonaati-

dest esinevad peamiselt leelismuldmetallide karbonaadid. Orgaanilisest süsinikku leidub mitmesugustes kütustes (kivisüsi, nafta, põlevkivi jt.).

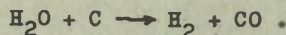
Süsinikul on kolm allotroopset modifikatsiooni: teemant, grafiit ja nn. "amorfne" süsinik.

Süsiniku ühenditest hapnikuga vaatleme kõigepealt süsinikdioksiidi (süsihappegaasi).  $\text{CO}_2$  tekib süsiniku põlemisel õhus või hapnikus. Süsinikdioksiid on orgaaniliste ainete põlemise lõppsaaduseks.  $\text{CO}_2$  on värvusetu, rõhu tõstmisel 60 atmosfäärini veeldub ka tavalisel temperatuuril, tugeval jahutamisel moodustab valge lumesarnase massi. Seda nimetatakse kuivaks jääks. Süsinikdioksiidi saadakse:



Laboratooriumis saadakse süsinikdioksiidi Kippi aparaadist.

$\text{CO}_2$  lahustumisel vees tekib pöörduva reaktsiooni tulemusena ainult vesilahustes tuntud nõrk hape - süsihape ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Süsihappe tähtsamateks sooladeks on leelismetallide ja leelismuldmetallide karbonaadid ja vesinikkarbonaadid. Tähtsamatest karbonaatidest lahustuvad vees naatrium-, kaalium- ja ammooniumkarbonaat. Vesinikkarbonaadid lahustuvad vees. Süsinikdioksiidist lähtudes valmistatakse karbamiidi - ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). Karbamiid kujutab endast värvusetuid kristalle, mis lahustuvad hästi vees. Kahevalentse süsiniku oksiid ( $\text{CO}$ , nimetatakse vingugaasiks) on värvusetu ja lõhnata gaas, ei reageeri veega, aluste ega hapetega, on erakordselt mürgine, tekib süsiniku põlemisel hapniku puuduses, saadakse sipelghappest väävelhappe juuresolekul  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CO}$  kui hea redutseerija leiab laialdast kasutamist metallurgias.  $\text{CO}$  ühinemisel klooriga moodustub fosgeen ( $\text{COCl}_2$ ). Viimast kasutasid sakslased I maailmasõjas keemilise ründaainena. Süsinikoksiidi sisaldavad gaasilised kütused, nagu generaatorigaas ja veegaas. Veegaasi saadakse veeauru juhtimisel üle hõõgeni kuumutatud söe.



Metallidega reageerib süsinik ainult kõrgel temperatuuril. Saadud ühendeid nimetatakse karbiidideks. Enamik karbiide saadakse söe kuumutamisel vastavate metalli oksiididega. Kõrgel temperatuuril toimub viimaste redutseerumine, kusjuures metall ühineb süsinikuga. Suurimat rakendust leiab kaltsiumkarbiid ( $\text{CaC}_2$ ). Väga kõvad on boorkarbiid ja volframkarbiidid. Süsinikdisulfiid ( $\text{CS}_2$ ) saadakse väävli aurude juhtimisel üle hõõguvate süte  $2000^\circ \text{C}$  juures.  $\text{CS}_2$  on värvusetu vedelik, hea lahusti, temas lahustuvad väävel ja fosfor. Ühendit HCN nimetatakse sinihappeks (tsüaanvesinikhape). HCN on tavalistes tingimustes kergesti lenduv värvusetu vedelik, seguneb veega igas vahekorras, on väga nõrk hape. HCN sooli nimetatakse tsüaniidideks. Nii hape kui ka selle soolad on erakordselt mürgised. Tsüaniididele on iseloomulik kompleksühendite moodustamine. Ühendit  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  kasutatakse hõbeda elektrolüütilisel sadestamisel.

Süsiniku halogeenuhenditest on tähtsaim  $\text{CCl}_4$  - süsinik - tetrakloriid.  $\text{CCl}_4$  on tavalistes tingimustes raske värvusetu vedelik. Kuulub parimate orgaaniliste lahustite hulka.

## K a t s e d .

### 1. Aktiveeritud söe valmistamine.

5 g puidusütt paigutatakse poole ruumalani veega täidetud 150 ml keeduklaasi. Kuumutatakse keemiseni. Kui süsi vajub põhja, siis lastakse jahtuda, süsi eraldatakse veest, kuivatatakse filterpaberitükikeste vahel ja kaalutakse. Arvutatakse adsorbeerunud vee hulk. Söe täielikumaks kuivatamiseks asetatakse ta raudtiiglisse. Tiigel suletakse kaanega ja kuumutatakse poole tunni vältel  $500^\circ \text{C}$  temperatuuril. Lastakse eksikaatoris jahtuda.

### 2. Söe adsorbeerivad omadused.

a) Kaalutakse kuiv U-toru, mille külgtorud on ühendatud näpitsate abil suletavate lühikeste kummivoolikutega. Nüüd täidetakse U-toru kuivade aktiveeritud söetükikestega külgtorudega.

torudeni ja kaalutakse uuesti. 10 minuti jooksul juhitakse läbi U-toru kuiva kloori vool.

Kas sel protsessil eraldub soojust?

Kummivoolikud suletakse näpitsatega ja toru kaalutakse. Arvutada adsorbeerunud kloori protsent.

b) Katseklaasi kuni  $1/3$  tema ruumalast valatakse indigolahust. Lahusesse lisatakse veidi aktiveeritud sütt. Katseklaas suletakse korgiga ja loksutatakse. Mis toimub?

### 3. Atsetüleeni saamine.

Katseklaasi asetatakse herneterasuurune tükike kaltsiumkarbiidi ja lisatakse 3 - 5 tilka vett. Katseklaas suletakse kiiresti korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtetoru. Eralduv gaas süüdatakse toru ava juures.

Kirjutada atsetüleeni saamise ja põlemise võrrandid.

### 4. Süsinikdioksiidi saamine ja omadused.

Väiksesse kolbi asetatakse mõni marmoritükike, lisatakse veidi vett ja kontsentreeritud soolhapet. Kolb suletakse korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtetoru juhitakse katseklaasi, milles on u. 2 ml vett. Veele on lisatud 1 - 2 tilka neutraalset lakmuselahust. Millise värvuse omandab lakmuselahus? Mis tekib? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 5. Kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumhüdrokarbonaadi teke.

Süsinikdioksiidi (saadakse Kippi aparaadist) juhitakse katseklaasi kaltsiumhüdroksiidilahusesse. Algul tekib valge sade, mis  $\text{CO}_2$  edasisel juhtimisel lahustub. Milline aine sadenes? Mispärast ta hiljem lahustus? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### \* 6. Süsihappesoolade termiline lagunemine.

Ühte katseklaasi asetatakse veidi tahket naatriumkarbonaati, teise naatriumhüdrokarbonaati, kolmandasse kaltsiumkarbonaati ja neljandasse vaskhüdroksiidkarbonaati. Iga katseklaasi kuumutatakse. Millised karbonaadid lagunevad? Kuidas tõestada, et karbonaatide lagunemisel eraldub süsinikdioksiid?

## 7. Süsinikoksiidi saamine.

Töö teostada tömbekapis! Süsinikoksiid on äärmiselt mürgine!

Väikesesse Würtzi kolbi 5 g oblikhappele lisatakse 8 ml kontsentreeritud väävelhapet. Kuumatatakse põleti leegil. Würtzi kolvi gaasi ärajuhtetoru ühendatakse pesupudeliga, milles on naatriumhüdrosiidilahus. Milleks on see pesupudel vajalik? Süsinikoksiid kogutakse vee all silindrisse. CO süüdatakse.

Kirjutada kõik reaktsiooni võrrandid.

## 8. Süsinikoksiidi taandavad omadused.

6 - 8 tilgale hõbenitraadilahusele lisatakse tilkhaaval ammooniumhüdrosiidilahust kuni esialgselt tekkiva sademe lahustumiseni. Seejärel juhitakse läbi soendatud lahuse süsinikoksiidivool. Eraldub vaba hõbe.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 9. Sõe taandavad omadused.

Hoolikalt segatakse 2 g pulbrilist vask(II)oksiidi ja 0,3 g pulbrilist sütt. Segu viiakse raskesti sulavast klaasist katseklaasi. Katseklaas asetatakse vertikaalselt statiivi külge, suletakse korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtetoru. Viimase ots juhitakse kaltsiumhüdrosiidilahusesse.

Algul kuumatatakse kogu katseklaasi, hiljem tugevasti segu kohalt. Mispärast muutub segu värvus? Mispärast muutub  $\text{Ca(OH)}_2$ -lahus häguseks?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: puidusüsi.

Töövahendid: raudtiigel, puhkpõlet.

2. Tahked ained: aktiveeritud süsi.

Lahused: indigo.

Töövahendid: 2 näpitsat, U-toru, seadeldis kloori saamiseks, 2 pesupudelit kontsentreeritud väävelhappega.

3. Tahked ained:  $\text{CaC}_2$  .  
Töövahendid: katseklaas korgi ja gaasi ärajuhtetoruga.
4. Tahked ained: marmor (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.), lakmus (neutraalne).  
Töövahendid: väike kolb korgi ja gaasi ärajuhtetoruga.
5. Lahused:  $\text{Ca(OH)}_2$  .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks.
6. Tahked ained:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  .
7. Tahked ained:  $(\text{COOH})_2$  .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).  
Töövahendid: väike Würtzi kolb, pesupudel (täidetud  $\text{NaOH}$ -lahusega), silinder gaasi kogumiseks, kristallisaator.
8. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  .
9. Tahked ained:  $\text{CuO}$ , söepulber.  
Lahused:  $\text{Ca(OH)}_2$  .  
Töövahendid: raskesti sulavast klaasist katseklaas korgi-  
ga ja gaasi ärajuhtetoruga.

## VIII. RÄNI.

Räni (Si) on elementide perioodilisuse süsteemi IV rühma tüüpiliseks elemendiks. Räni välises elektronkõhis on 2 mittepaardunud elektroni (3 p alatasemes). Kuna elektroni hüpe 3 s alatasemest 3 p alatasemesse on kergesti teostatav, siis on räni ühendites peamiselt positiivselt neljavalentne.

Leviku poolest looduses on räni hapniku ja vesiniku järel kolmas element.

Esineb kahes modifikatsioonis - amorfne ja kristalne räni. Aktiivsem on amorfne räni. See reageerib fluoriga juba tavalistes tingimustes, väga kõrgel temperatuuril võib ühineda vahetult ka süsinikuga. Räni moodustab ühendeid metallidega - silitsiide.

Kristalsele ränile mõjub hapetest ainult HF ja  $\text{HNO}_3$  segu, leeliste suhtes pole räni vastupidav.

Tööstuses saadakse kristalset räni ränidioksiidi taandamisel. Tehnikas saadakse räni tavaliselt raua sulamina - ferrosiliitsiumina. Ferrosiliitsiumi kasutatakse happekindla materjalina.

Räni ühenditest tuleb eeskätt nimetada ränidioksiidi -  $\text{SiO}_2$ . Looduses esineb  $\text{SiO}_2$  peamiselt kvartsina. Prismaatilise kujuga värvusetuid ja läbipaistvaid kvartsi kristalle nimetatakse mäekristallideks. Kui mäekristallid on lisandite tõttu värvunud lillaks, siis neid nimetatakse ametüstiks, halle suitsutopaasiks. Kristalne kvarts on võimeline läbi laskma ultraviolettkiirgust.

Kristalne kvartsliv on väga kõva, sulab kõrgel temperatuuril, sulamisel muutub värvusetuks vedelikuks, jahtumisel saadakse klaasitaoline mass.

Kvartsklaasil on kõrge sulamistemperatuur (u.  $1600^\circ \text{C}$ ), ta on happekindel (v.a. HF), ei ole aga leelisekindel. Kvartsklaasil on väike paisumiskoeffitsient, ta talub suuri järskte temperatuurimuutusi.

Ränihape ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) on praktiliselt vees lahustumatu, moodustab kolloidlahuseid, mis kergesti koaguleeruvad, muutudes tahke aine taoliseks. Nii saadakse silikageel, mis on tugeva adsorptsioonivõimega.

Ränihappel on tuntud isopolühapped üldvalemiga  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Ränihapped on nõrgad elektrolüüdid.

Ränihappe sooladest lahustuvad vees  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ja  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Nende vesilahuseid nimetatakse vesiklaasiks.

Tähtsamateks looduslikeks silikaatideks on alumosili-

kaadid (ortoklass, albiit, anortiit, kaoliin jt.). Looduslike silikaate kasutatakse ehitustööl (graniit), portselanitööstuses (kaoliin, ortoklass), elektrotehnikas (vilgukivi).

Kunstlike silikaatide hulka kuuluvad klaas, tsement, fajanss, portselan jt.

$\text{SiF}_4$  ja HF vahelise reaktsiooni tulemusena saadakse:  
 $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6]$  - fluororänihape. See on tugev hape, mida tuntakse vabal kujul. Happe sooli nimetatakse fluorosilikaatideks.  $\text{SiCl}_4$  on tähtis aine räniorgaaniliste ühendite sünteesil.

Happe toimel silitsiididesse saadakse silaanid - räni üendid vesinikuga. Vastandiks süsivesinikele on silaanid väga reaktsioonivõimelised, mis seletub sidemete Si-Si vähese püsivusega.

Mitmete osaliselt halogeenidega asendatud ränivesinike hüdrolüüsil saadakse siloksaanid. Siloksaanidele on iseloomulik nende molekulis grupi  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  olemasolu.

Räni orgaaniliste ühendite seas on tuntud ka mõned polümeerisatsiooni üendid - silikoonid.

Silikoonid kannatavad kõrget temperatuuri, on keemiliselt väga vastupidavad, seetõttu leiavad kaasajal laialdast kasutamist.

Liiva ja koksi segu kuumutamisel elektriühjus saadakse räni ja süsiniku vaheline ühend SiC, mida nimetatakse karborundumiks. Puhas karborund on värvusetu kristalne aine, kõvaduselt lähedane teemandile.

Kahevalentse räni ühenditest on tõestatud SiO olemasolu.

## K a t s e d .

### 1. Räni ja ränivesiniku saamine.

Katse teostada tõmbekapis!

Katseklaasi viiakse väike hulk magneesiumipulbri ja kvartsi liiva segu, mida on võetud vahekorras 8:5 (kaalu järgi). Katseklaas kinnitatakse vertikaalselt statiivi külge.

Algul kuumutatakse kogu katseklaasi, hiljem segu kohalt selle süttimiseni. Pärast jahtumist purustatakse katseklaas. Millistest ühenditest koosneb saadud mass? Tiiglissee valatakse 25 %-list soolhapet ning sellesse lisatakse reaktsiooniprodukti.

Jälgida ränivesiniku isesüttivust õhus ja räni eraldumist. Kirjutada kõik reaktsiooni võrrandid.

## 2. Räni omadused.

Katseklaasis valatakse väiksele ränitükikesele 1 ml leelise kontsentreeritud lahust ja kuumutatakse. Mis toimub? Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 3. Naatriumsilikaadi valmistamine.

Herneterasuurusele naatriumhüdrosiiditükikesele lisatakse katseklaasi veidi peenestatud kvartslia. Katseklaas kinnitatakse peaaegu vertikaalselt stativi külge. Kuumutada massi sulamiseni. Peale jahtumist töödelda sulandit väikese hulga veega. 10 tilgale saadud lahusele lisatakse 4 - 6 tilka soolhapet (1:1). Segatakse klaaspulgaga. Eralduva ränihappe tõttu muutub kogu mass geeliks. See tõestab, et naatriumhüdrosiidi ja kvartslia vahelisel reaktsioonil tekkis naatriumsilikaat.

## 4. Ränihappesoolade hüdrolüüs.

3 - 5 tilgale naatrium- (või kaalium-) silikaadilahusele lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini. Milline on keskkonna reaktsioon? Kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.

## 5. Tulekindla riide valmistamine.

Linase riide tüki keedetakse 10 %-lisse naatriumsilikaadilahusesse ja jätta sinna 30 minutiks. Siis võtta riie lahusest välja ja kuivatada. Peale kuivamist viia riidetükike põleti leeki. Millised on tulemused?

## 6. Klaasi leostamine.

Kergesti sulavast klaasist klaastoru otsa kuumutatakse tugevasti põleti leegis ja kastetakse kiiresti vette. Vesi

valatakse ära ning mürjad klaasitükid paigutatakse umrisesse ja peenestatakse pulbriks. Lisatakse veidi destilleeritud vett ning mõni tilk fenoolftaleiini.

Millised on tulemused?

#### 7. Ränihappe geeli valmistamine.

5 tilgale naatriumsilikaadilahusele lisatakse 6 - 7 tilka 2 N soolhapet. Segatakse klaaspulgaga. Moodustub ränihappe geel. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Ränihappesooli valmistamine.

5 tilgale soolhappe kontsentreeritud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka naatriumsilikaadi küllastatud lahust. Saadud ränihappesooli kuumutatakse nõrgalt, kuni see muutub geeliks.

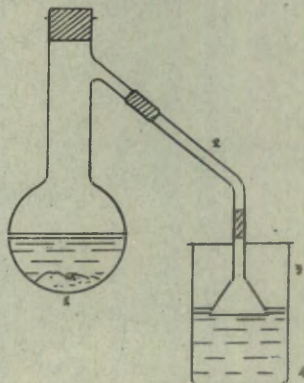
#### 9. Ränihappeanhüdriid.

Väikeses portselantiiglis lisatakse 1 ml naatriumsilikaadilahusele kontsentreeritud soolhapet kuni tugevalt happelise reaktsioonini. Segu aurutatakse liivavannil kuivaks. Kui jääki pestakse sooja veega kloriidioonide eraldamiseks. Siis kuumutatakse tugevalt. Uurida saadud aine suhtumist naatriumhüdrosiidilahusesse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 10. Fluororänihappe valmistamine ja omadused.

2 g kuiva kvartsiiliva segatakse 3 g kaltsiumfluoriidiga. Segu viiakse Würtzi kolbi (1), mille ruumala ei ole suurem kui 50 ml (vt. joonis 8). Lisatakse 9 ml kontsentreeritud väävelhapet. Kolb suletakse korgiga. Würtzi kolvi kilgtoru ühendatakse toru (2) abil lehtriega (3). Lehter asub keeduklaasis (4), milles olev vesi puutub vahetult kokku lehtriega. Kolbi soojendatakse. Mis toimub?



Joonis 8.

Uurida indikaatorite toimet fluororänihappele. Kas saadud lahus reageerib tsingiga?

11. Ränitetetrafluoriidi valmistamine ja omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

Väike hulk kaltsiumfluoriidi segatakse sama ruumala kvartsliiduga. Segu viiakse katseklaasi, määrastatakse väikese hulga kontsentreeritud väävelhappega ning kuumutatakse nõrgalt.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Katseklaasi kohal hoitakse märga klaaspulka. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: magneesiumipulber, kvartsliid.

Lahused: HCl (25 %).

Töövahendid: tiigel.

2. Tahked ained: räni.

Lahused: NaOH (konts.).

3. Tahked ained: NaOH, kvartsliid.

Lahused: HCl (1:1).

Töövahendid: uhmer ja uhmrinui.

4. Lahused: naatrium- (või kaalium-) silikaat, fenoolftaleiin.

5. Lahused:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (10 %).

Töövahendid: linase riide tükike.

6. Lahused: fenoolftaleiin.

Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, klaastoru.

7. Lahused:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , HCl (2 N).

8. Lahused: HCl (konts.),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (killastatud).

9. Lahused:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NaOH}$ .  
Töövahendid: liivavann.
10. Tahked ained: kvartslüiv,  $\text{CaF}_2$ , tsink (graanulid).  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), indikaatorite komplekt.  
Töövahendid: Würtzi kolb (50 ml), lehter, keeduklaas.
11. Tahked ained: kvartslüiv,  $\text{CaF}_2$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).

#### IX. BOOR.

Boor (B) kuulub elementide perioodilisuse süsteemi III rühma peaarühma. Boori välises elektronikihis on ainult üks elektron, selle elektroni hüpe 2 s alatasemest 2 p alatase-  
messe on kergesti teostatav. Seetõttu on boor ühendites kolmevalentne.

Looduses leidub boor ühenditena, millest tähtsamad on boorhape ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ja booraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Boorhapet leidub ka mõningates soojavee allikates.

Elementaarset boori kasutatakse terasetööstuses lisanadina terastele. Boorhapet kasutatakse emailide valmistamisel, arstiteaduses; booraksit kloori-, keraamika- ja paberitööstuses.

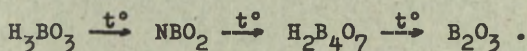
Vaba boori saadakse boorhapest. Algul saadakse selle kuumutamisel  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mis taandatakse magneesiumiga.

Tavalistel tingimustel on boor väga inertne, kuid kõrgematel temperatuuridel tunduvalt aktiivsem, ühineb mitte ainult kloori ja broomiga, vaid ka väevli ja lämmastikuga. Õhu

ja vee suhtes on boor püsiv. Hapetega, mis ei ole oksüdeerijad, boor ei reageeri.

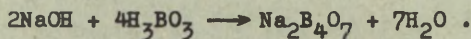
Kõige iseloomulikumad boorile on tema hapnikühendid.

$B_2O_3$  on värvusetu klaasitaoline mass, mis veega reageerides annab boorhappe ( $H_3BO_3$ ).  $H_3BO_3$  on värvusetu kristalne aine. Kuumutamisel ta kaotab vett ja muutub:



Ortoboorhape on väga nõrk hape, kusjuures tema juures ilmneb teatud määral amfoteersus.

Ortoboorhappe neutraliseerimisel leelistega tekivad tetra-boraadid:



Leelise liia puhul võib tekkida metaboraat ( $NaBO_2$ ). Vees lahustuvad ainult aktiivsete metallide boraadid, hüdrolüüsi tõttu on nende vesilahused leeliselise reaktsiooniga.

Praktikas on kõige tähtsamaks boraadiks booraks -  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (naatriumtetra-boraat). Halogeenidega annab boor  $BHal_3$  tüüpi ühendeid. On tuntud veel  $HBF_4$  (fluoroboorhape), mille soolad on vees hästi lahustuvad.

Boriidid on boori ja metallide vahelised üendid. Hapete toimel boriididesse saadakse boraanid - boori üendid vesinikuga. Boraanid sarnanevad süsivesinikele ja silaanidele. Nad on ebameeldiva lõhnaga gaasid, ebastabiilsemad kui silaanid. Boraanide esindajaks on näiteks  $B_2H_6$ -diboraan. Boornitridi töötlemisel erilistes tingimustes on saadud aine, mis on kõvem teemandist.

## K a t s e d .

### 1. Boorhappe saamine booraksist.

Katseklaasis lisatakse 5 - 6 tilgale booraksi küllastatud lahusele 2 - 4 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Eralduvad boorhappe kristallid.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 2. Ortoboorhappe omadused.

1 - 2 ml vees lahustatakse mõni ortoboorhappe kristallike.

Lahusele lisada veidi pulbrilist magneesiumi. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 3. Boormetüülestri tekkimine ja põlemine.

Väiksesse tiiglisse asetatakse 3 - 4 booraksi kristallikest, paar tilka kontsentreeritud väävelhapet ja 4 - 6 tilka metüülalkoholi. Segatakse klaaspulgaga, eralduv boormetüül-ester -  $B(OCH_3)_3$  - süüdatakse. Millise värvusega on leek?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 4. Boorhappe anhüdrüidi saamine.

Kaaluda väiksesse raudtiiglisse 0,1 g ortoboorhapet. Sulgeda tiigel kaanega ja kuumutada puhkpõletil või elektriakujus temperatuuril  $800^{\circ}C$  kuni vee täieliku eraldumiseni. Et  $B_2O_3$  tiiglist paremini kätte saada, selleks asetatakse kohe peale kuumutamise lõppu tiigli alumine osa külma vette.

Saadud aine pulbristatakse ja kaalutakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 5. Boori saamine ja omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

0,1 g hästi peenestatud boorhappe anhüdrüidi segatakse kahekordse kaaluhulga magneesiumipulbriga. Segu viiakse väiksesse raudtiiglisse ning kaetakse õhukese peenestatud  $B_2O_3$  kihiga. Tiigel suletakse kaanega ja kuumutatakse puhkpõletil. Raudtiigli asemel võib kasutada raskesti sulavast klaasist katseklaasi. Saadud tumeda värvusega mass kallatakse pärast jahtumist lahjendatud soolhappesse.

Boor eraldatakse ja uuritakse tema suhtumist leeliselahusesse.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 6. Boorakshelmeste valmistamine.

Plaatinatraadi (või kroomnikkeltraadi) otsas olevas rõngakeses sulatatakse booraksit, kuni see muutub läbipaistvaks tilgakeseks. Lastakse veidi jahtuda ning siis puudutatakse saadud helmestega 1) koobalti soola, 2) kolmevalentse kroomi soola. Pärast seda kuumutatakse helmest 1 - 2 minuti jooksul uuesti ning lastakse jahtuda.

Kirjeldada katsset ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 7. Boornitriidi valmistamine.

0,1 g hästi peenestatud booroksiidi segatakse portselantiiglis kahekordse kaaluhulga karbamiidiga. Tiiglit kuumutatakse puhkpõletil helepunase hõõgeni. Saadud mass peenestatakse ja pestakse kuuma veega. Boornitriid kuivatatakse kuivatuskapis. Kaaluda saadud aine ja arvutada saagise protsent. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Lahused: booraksi küllastatud lahus,  $H_2SO_4$  (konts.).
2. Tahked ained:  $H_3BO_3$ , magneesiumipulber.
3. Tahked ained:  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .  
Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.),  $C_2H_5OH$  (9 %).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
4. Tahked ained:  $H_3BO_3$ .  
Töövahendid: väike raudtiigel koos kaanega, puhkpõleti või muhvelahi, uhmer ja uhmrinui.
5. Tahked ained:  $B_2O_3$ , magneesiumipulber.  
Lahused:  $HCl$  (2 N),  $NaOH$ -lahus.  
Töövahendid: väike raudtiigel koos kaanega, puhkpõleti.
6. Tahked ained:  $Co(NO_3)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .  
Töövahendid: plaatina- või kroomnikkeltraadist silmus.

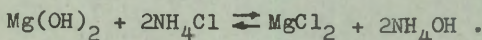
## X. BERÜLLIUM JA MAGNEESIUM.

Berüllium (Be) ja magneesium (Mg) kuuluvad perioodilise süsteemi II rühma. Nendel elementidel on väliskihis 2 elektroni ja nad esinevad ühendites positiivselt kahevalentsetena. Berülliumil on suur sarnasus naaberrühma elemendi alumiiniumiga (amfoteersus). Berülliumi ja magneesiumi ühendite omadustes on erinevusi võrreldes leelismuldmetallidega (sulfaatide lahustuvus).

Be ja Mg leiduvad looduses ainult ühenditena. Tähtsamaks berülliumi mineraaliks on berüll. Lisandeist tingituna võib berüll olla mitmesuguse värvusega. Neid kasutatakse kalliskividena, nagu smaragd (roheline) ja akvamariin (helesinine). Magneesiumi leidub looduses peamiselt dolomiidina  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , magneeliidina  $\text{MgCO}_3$  või karnalliidina.

Berülliumi kasutatakse röntgenitehnikas ning tema lisandid parandavad teiste metallide keemilist vastupidavust.

Metalsel magneesiumil on suur tähtsus sulamite koostises ning redutseerijana teiste elementide tootmisel. Berülliumi ja magneesiumi hüdroksiidid on vees vähelahustuvad valge värvusega ühendid.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  on amfoteerne. Happelisele funktsioonile ( $\text{H}_2\text{BeO}_2$  soolad) vastavaid sooli nimetatakse berüllaatideks.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on aluseliste omadustega, kuid lahustub mõningates ammooniumi soolades. Näiteks:



Reaktsiooni kulgemist paremale tingib vähedissotsieeruva  $\text{NH}_4\text{OH}$  teke.

Kuivas õhus tavalisel temperatuuril on berüllium püsiv, niiskes õhus oksüdeerub. Berüllium ei tõrju veest vesinikku välja ka kõrgemal temperatuuril. Berülliumi kuumutamisel tekib oksiid. Tähtsaim berülliumi sool on sulfaat. Kloriidist toodetakse elementaarset berülliumi elektrolüüsil.

Tavalistes tingimustes on magneesium valge keskmise kõvadusega metall, annab kergesti sulameid teiste metallidega (magnaalium, elektron jt.).

Magneesiumi tähtsamaks ühendiks on MgO - valge pulbriline aine kõrge sulamistemperatuuriga. Kõrgemal temperatuuril ei reageeri märgatavalt, mistõttu teda kasutatakse tulekindla vooderdise valmistamisel. MgO on lähteaineks enamiku magneesiumi ühendite tootmisel. Enamik magneesiumi sooladest on vees hästi lahustuvad. Tugevate hapete soolad hüdrolüüsuvad ainult lahuste kuumutamisel. Halvasti lahustuvad magneesiumi nõrkade hapete soolad. Mitmed vees lahustuvad soolad on hügroσκοopsed ( $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ).

Magneesiumil on võrdlemisi tugev kompleksi moodustamise võime.

## K a t s e d .

### 1. Berülliumhüdrosiidi saamine ja omadused.

Kahte katseklaasi 2 - 3 tilgale berülliumi soolalahusele lisatakse NaOH-lahust kuni sademe tekkimiseni. Nendest ühte katseklaasi lisatakse lahjendatud soolhapet, teise leeliselahust liias.

Millised on tulemused? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 2. Berülliumhüdrosiidkarbonaadi valmistamine.

1 - 2 ml berülliumsulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval ammooniumkarbonaadi küllastatud lahust. Selgitada sademe teket ja selle lahustumist reaktiivi liias. Keeta saadud lahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Berülliumoksiidatsetaat.

Kaalutakse 0,02 g berülliumhüdroksiidkarbonaati ning viiakse see portselankaussi, mis asub keeval veevannil. Nüüd lisatakse tilkhaaval jää-äädikhapet seni, kuni eraldub veel süsihappegaasi. Portselaanikaussi jahutatakse lumega. Milline aine tekkis? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Saadud berülliumoksiidatsetaadi kristallid asetada katseklaasi ja kuumutada. Mis toimub?

### 4. Metalse magneesiumi omadused.

a) Katseklaasis lisatakse 6 - 7 tilgale destilleeritud veele väike tükike magneesiumi. Katseklaasi kuumutada. Mis toimub? Saadud lahusele lisada tilk fenoolftaleiini. Milline on keskkonna reaktsioon? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Väikesele magneesiumitükikesele valatakse 1 - 2 ml lahjendatud soolhapet. Samal viisil uurida magneesiumi suhtumist lahjendatud väävel- ning lämmastikhappesse. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 5. Magneesiumhüdroksiidi saamine ja omadused.

Võtta kolm katseklaasi. 2 - 3 tilgale magneesiumsulfaadilahusele lisada:

esimeses ja teises katseklaasis 1 - 2 tilka destilleeritud vett, kolmandas katseklaasis 1 - 2 tilka ammooniumkloriidilahust. Seejärel lisada esimesse katseklaasi 2 - 4 tilka naatriumhüdroksiidilahust, teise ja kolmandasse katseklaasi 2 - 4 tilka ammooniumhüdroksiidilahust.

Selgitada katset. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 6. Magneesiumoksiidi saamine ja omadused.

Katseklaasis kuumutatakse väikest magneesiumkarbonaattükikest kuni selle täieliku lagundamiseni. Kuidas seda kindlaks teha? Milline aine tekkis?

Saadud ainet töödeldakse vähese hulga destilleeritud vee-ga. Fenoolftaleiini abil määrata kindlaks keskkonna reaktsioon. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 7. Magneesiumkloriid-6-vee valmistamine.

Katseklaasis lisatakse väikesele hulgale magneesiumoksiidile mõni tilk destilleeritud vett (kuni MgO on määrastatud) ja lahjendatud soolhapet (1:1) tahke aine lahustumiseni. Kui lahus on läbipaistmatu, siis tsentrifuugitakse. Lahust aurutatakse veevannil poole ruumalani ning jahutatakse jää ja lume segus. Saadud  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  kristallid eraldatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 8. Magneesiumkloriid-6 -vee termiline lagunemine.

Paigutada mõned  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  kristallid portselantiiglis- se ja kuumutada tiiglit põleti leegil, hoides tiigli kohal veega niisutatud lakmuspaberit. Kuidas muutub lakmuse värvus? Anda seletus.

Jääki kuumutada tiiglis, kuni lõpeb aurude eraldumine. Peale jahtumist lisada neutraalset lakmuselahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid, arvestades, et lõpuks moodustub  $Mg_2OCl_2$ .

### 9. Magneesiumhüdrosiidkarbonaadi moodustumine.

3 - 5 tilgale magneesiumsulfaadilahusele katseklaasis lisada tilkhaaval naatriumkarbonaadilahust, kuni sadet enam ei teki.

Milline aine moodustus? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Lisada katseklaasi ammooniumkloriidilahust.

Seletada sademe lahustumise põhjused.

### 10. Magneesiumhüdrokarbonaadi tekkimine.

2 - 3 tilgale tugevasti lahjendatud magneesiumsulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka naatriumkarbonaadilahust. Moodustuvat sademega lahust küllastatakse süsinikdioksiidiga. Sade lahustub ja moodustub magneesiumhüdrokarbonaat.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 11. $Mg^{++}$ tõestamine.

2 tilgale magneesiumsulfaadilahusele lisatakse 2 tilka 1 N ammooniumhüdrosiidi ning 6 - 8 tilka ammooniumkloriidi-

lahust. Tekkinud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka naatriumhüdrofosfaadilahust. Sadestub kristalne  $MgNH_4PO_4$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Seda reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $Mg^{++}$  tõestamiseks.

## 12. Magneesiumi soolade hüdrolüüs.

Määrata lakmuspaberiga magneesiumkloriidi- ja magneesiumsulfaadilahuste reaktsioon.

Kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.

### Reaktiivid ja töövahendid.

1. Lahused:  $BeSO_4$ , NaOH, HCl (2N).
2. Lahused:  $BeSO_4$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  (killastatud lahus).
3. Tahked ained:  $Be_2(OH)_2CO_3$ .  
Töövahendid: veevann, väike portselankauss või tiigel.
4. Tahked ained: magneesium (tükikesed).  
Lahused: fenoolftaleiin, HCl (2N),  $H_2SO_4$  (2 N),  $HNO_3$  (2 N).
5. Lahused:  $MgSO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4OH$  (25 %), NaOH (lahjendatud).
6. Tahked ained:  $MgCO_3$ .  
Lahused: fenoolftaleiin.
7. Tahked ained: MgO.  
Lahused: HCl (1:1).  
Töövahendid: tsentrifuug, veevann.
8. Tahked ained:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .  
Lahused: lakmuselahus.  
Töövahendid: väike portselantiigel.
9. Lahused:  $MgSO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4Cl$ .

10. Lahused:  $MgSO_4$  (tugevasti lahjendatud).  
Töövahendid: Kippi aparaat  $CO_2$  saamiseks.
11. Lahused:  $MgSO_4$ ,  $NH_4OH$  (1 N),  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$ .
12. Lahused:  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ .

## XI. LEELISMETALLID.

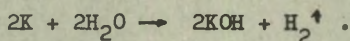
Leelismetallideks nimetatakse perioodilisuse süsteemi I rühma peaalarühma esindajaid: liitium (Li), naatrium (Na), kaalium (K), rubiidium (Rb), tseesium (Cs) ja frantsium (Fr).

Nendest levinumateks on naatrium ja kaalium. Looduses leiduvad nad ainult ühenditena. Naatriumi ja kaaliumi leidub paljude silikaatide koostises. Naatriumi looduslikest ühenditest on tähtsaim  $NaCl$  - keedusool, mida leidub merevees ning lademetena maapõues (nn. kivisool). Keedusoola leidub NSV Liidus väga paljudes kohtades (Solikamsk, Artemovsk jm.). Nende lademete pealmised kihid sisaldavad kaaliumi ühendeid, nagu sülviniiti ( $NaCl.KCl$ ) karnaliiti ( $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ) jt. Mineraalidest on tähtsad veel glaubrisool ( $Na_2SO_4.10H_2O$ ) ning salpeetrid (nitraadid). Tähtsaim liitiumi mineraal on spondumeen. Naatriumi ühenditel on suur tähtsus. Nad on hädavajalikuks toidu koostisosaks nii inimestel kui ka loomadel. 90 % kaaliumi toodetud ühendeist leiab kasutamist väetisainetena.  $NaOH$  ja  $Na_2CO_3$  moodustavad keemiatööstuse baasi.

Leelismetallid kuuluvad kerge metallide hulka, kusjuures liitium on kõige kergem metall (tihedus 0,53). Värvu-

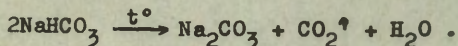
selt on hõbevalged, v. a. tseesium (kuldkollane). Aatomraadiused suurenevad tseesiumi suunas. Leelismetallide ionisatsiooni potentsiaal on madal, mille tõttu nad kergesti loovutavad elektrone.

Ühendites esinevad leelismetallid eranditult ühevalentsetena (väliskihis esineb üks paardumata elektron). Nad on erakordselt reaktsioonivõimelised. Liitium reageerib toatemperatuuril isegi lämmastikuga. Leelismetalle säilitatakse petrooleumi all, liitiumi tema väikese erikaalu tõttu viskoosses õlis. Kõik leelismetallid reageerivad veega:



Leelismetallide alused on vees hästi lahustuvad värvusetud ained, hügrokoopseed, väga tugevad alused. Aluselised omadused tugevnevad tseesiumi suunas. Liitiumil on teatud omapära, erinevus võrreldes teiste leelismetallidega. LiOH laguneb kuumutamisel enne sulamist oksiidiks ja veeks. Teiste leelismetallide hüdroksiidid lenduvad lagunematult. Liitiumi põlemisel küllaldase õhuhulga juuresolekul tekib  $Li_2O$ , teistel leelismetallidel peroksiidid.

Vesiniku atmosfääris kuumutamisel annavad leelismetallid soolataolisi hüdrüide. Enamik leelismetallide sooli on värvusetud ja vees hästi lahustuvad. Liitiumil on vees lahustumatute ühendite osas sarnasus magneesiumiga. Halvasti lahustuvad vees  $Li_3PO_4$ ,  $Li_2CO_3$  ja LiF. Kõige tähtsamaks karbonaadiks on  $Na_2CO_3$  (pesusooda), mis kristalliseerub 10 molekuli kristallveega (kristalne sooda). Sooda tootmisel kasutatakse kaasajal peamiselt Solvey meetodit. Hüdrokarbonaadid on kõigil leelismetallidel, v. a. liitium. Kuumutamisel laguneb hüdrokarbonaat:



Nitraadid lagunevad:  $2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2 \uparrow .$

Kompleksühendid, milles leelismetallid esinevad kompleksi moodustaja osas, on tuntud ainult liitiumil. Seevastu

on kompleksühendid leelismetalli ioonidega välissfääris üsna levinud. Paljud sellised kompleksühendid paistavad silma oma kõrge püsivuse poolest. Püsivus kasvab suunas Li - Cs. Analüütilise tähtsusega on maarjased nagu  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Metalset naatriumi ja kaaliumi toodetakse nende sulatatud elektrolüüsil. Lähteainena kasutatakse kloriide.

## K a t s e d .

### 1. Leelismetallide reaktsioon veega.

Töö teostada tõmbekapis!

Portselankaussi valatakse vett  $1/3$  selle ruumalast. Pintsettidega võetakse petrooleumi alt tükike naatriumi. Lõigatakse noaga tükike (mitte suurem kui  $1/4$  herneterast). Puhastatakse oksiidikihist, kuivatatakse filterpaberiga ja visatakse vette. Käega ei tohi naatriumi puutada! Kui teostatakse katse kaaliumiga, siis tuleb silmas pidada, et kaaliumi võib lõigata mitte õhus, vaid ainult petrooleumi all!

Katset jälgitakse läbi tõmbekapi klaasi. Kirjeldada reaktsiooni. Lisada portselankaussi veidi fenoolftaleiini.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kui takistada soojuse hajumist, siis toimub nii tugev kuumenemine, et eralduv vesinik plahvatab põlema.

Vee peale visatakse tükike filterpaberit ja selle peale õige väike tükike naatriumi. Viimane süttib ja põleb kollase leegiga.

Tuleb tingimata silmas pidada, et reaktsiooni lõpu eel põlev kerake purskub tavaliselt laiali. Seetõttu tuleb tingimata tõmbekapi luugid kinni tõmmata.

### 2. Leelismetallide oksiidid.

Töö teostada tõmbekapis!

Tiigli kaanele asetatakse väike tükike naatriumi või kaaliumi. Tiigli kaant kuumutatakse põletiga. Kui metall on sulanud, süüdatakse ta põleti leegi abil. Kui kogu metall on põlenud, siis jahutatakse ja jääk lahustatakse 1 - 2 ml des-

tilleeritud vees. Seejuures peab olema väga ettevaatlik, sest osa metalli võis jääda oksüdeerumata. Saadud lahusele lisatakse lahjendatud väävelhappega hapustatud kaaliumjodiidilahust ja 1 - 2 tilka tärkliselahust. Milline ühend moodustub naatriumi ja kaaliumi põlemisel õhus?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Naatriumperoksiidi omadused.

Vähesele hulgale naatriumperoksiidile katseklaasis lisatakse 8 - 10 tilka destilleeritud vett ja segatakse klaaspulgaga. Lisada lahusele tilk fenoolftaleiini. Milline on keskkonna reaktsioon?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Kaaliumhüdroksiidi valmistamine.

Väikeses keeduklaasis 10 ml vees lahustatakse 5 g kaaliumkarbonaati. Lahust kuumutatakse keemiseni ning sellesse lisatakse portsjonite kaupa pidevalt segades 4 - 5 g hästi peenestatud kustutatud lupja. Saadud lahust keedetakse reaktsiooni lõppemiseni. Kuidas seda kindlaks teha? Lahuse ruumala peab olema keetmise ajal muutumatu, seepärast lisatakse vajaduse korral vett juurde. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Pärast reaktsiooni lõppu lastakse tükk aega seista ning siis eraldatakse lahus sademest tsentrifuugimisel. Mõõdetakse lahuse ruumala. Lahus valatakse 100 ml mõõtkolbi, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni ning määratakse KOH kontsentratsioon tiitrimisel 1 N soolhappega fenoolftaleiini juuresolekul.

Arvutada NaOH saagise protsent.

### 5. Sooda valmistamine.

15 g naatriumkloriidi lahustatakse 50 ml vees. Saadud lahusele lisatakse võimalikult väheses vees lahustatud 13 g ammooniumkarbonaati. Segu valatakse korgiga suletavasse kolbi, kuhu juhitakse tugev süsinikdioksiidi vool. Mõne aja möödumisel (umbes 15 minutit) muutub vedelik häguseks ning seejärel eraldub  $\text{NaHCO}_3$  sade.

Sade filtreeritakse Büchneri lehtril, pestakse filtril külma veega. Nüüd viiakse sade varem kaalutud portselankaussi ja kuumutatatakse konstantse kaaluni.

Sade kaaluda, arvutada saagise protsent ning kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 6. Leelismetallide leekreaktsioonid.

Soolhappes pestud ja põletati leegis kuumutatud plaatina- või kroonnikkeltraadi silmusesse asetatakse liitiumi soola kristallike. Nüüd viiakse kristallike põletati leeki. Teha analoogiline katse algul kaaliumi ja lõpuks naatriumi soolaga. Vahepeal puhastatakse traat uuesti. Millise värvusega on põletati leek?

#### 7. Vähe lahustuvad naatriumi ja kaaliumi soolad.

a) 2 - 3 tilgale naatriumi soola neutraalsele lahusele lisatakse 2 - 3 tilka kaaliumdihüdroperoantimonaadi ( $K_2H_2Sb_2O_7$ )-lahust. Kui sadet kohe ei teki, siis hõõruda katseklaasi seina klaaspulgaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) 2 - 3 tilgale kaaliumi soolalahusele lisada 1 - 2 tilka  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ -lahust. Millise värvusega sade moodustub?

c) 3 - 4 tilgale kaaliumi soolalahusele lisatakse 3 - 5 tilka naatriumhüdrotartraadilahust. Kui sadet kohe ei teki, siis hõõruda katseklaasi seina klaaspulgaga. Tekib valge lahustumatu  $KHC_4H_4O_6$  sade.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: naatrium.

Lahused: fenoolftaleiin.

Töövahendid: pintsetid, nuga, portselankauss.

2. Tahked ained: naatrium. kaalium.

Lahused:  $H_2SO_4$  (2N), Kl, tärklis.

Töövahendid: pintsetid, portselantiigli kaas.

3. Tahked ained:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .
4. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (1N), fenoolftaleiin.  
Töövahendid: bürett, pipett (15 ml), 100 ml mõõtkolb.
5. Tahked ained:  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks, Büchneri lehter ja impudel.
6. Tahked ained:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .  
Töövahendid: plaatina- või kroomnikkeltraadist silmus.
7. Lahused:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

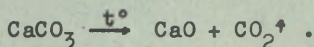
## XII. LEEELISMULDMETALLID.

Leelismuldmetallid - kaltsium (Ca), strontsium (Sr), baarium (Ba) ja raadium (Ra) kuuluvad perioodilisuse süsteemi II rühma peaarühma. Nende elementide välises elektronikihis on kaks elektroni, mida nad kergesti loovutavad, muutes positiivselt kahevalentseteks. Looduses leiduvad ühenditena, peamiselt raskesti lahustuvate karbonaatide ja sulfaatidena:  $\text{CaCO}_3$  (kaltsiit),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (kips),  $\text{SrCO}_3$  (strontsianiit),  $\text{SrSO}_4$  (tselestiin),  $\text{BaCO}_3$  (viteriit) ja  $\text{BaSO}_4$  (raskepagu). Kaltsiumi leidub dolomiidi ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) koostises.

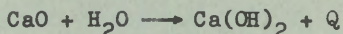
Kaltsium kuulub suhteliselt kõrge aktiivsusega elementide hulka, põleb õhus ja hapnikus oranžpunase leegiga, tõrjub vesiniku veest välja juba toatemperatuuril, reageerib kergesti halogeenide ja väävliga, kõrgemal temperatuuril

ril lämmastiku ja süsinikuga. Strontsium ja baarium on aktiivsemad kui kaltsium.

Kaltsiumi tähtsamaks ühendiks on oksiid (CaO), mida praktikas saadakse nn. lubja põletamise reaktsioonil



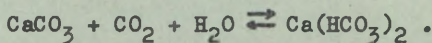
CaO nimetatakse kustutamata lubjaks. Protsessi



nimetatakse lubja kustutamiseks ja  $\text{Ca(OH)}_2$  kustutatud lubjaks. Lubja kasutatakse palju ehitustel ja mujal. CaO ja  $\text{Ca(OH)}_2$  on valge värvusega, vees halvasti lahustuvad ühendid.  $\text{Ca(OH)}_2$  aluselised omadused on tugevamad kui  $\text{Mg(OH)}_2$ -l ja liiva segu on heaks sideaineks. Veevaba  $\text{CaCl}_2$  kasutatakse tema hügroσκοopsuse tõttu vett siduva vahendina.

Kaltsiumnitraati kasutatakse väetisena.

Kaltsiumkarbonaat on vees praktiliselt lahustumatu. Looduses leidub lubjakivina, marmorina ja kriidina üsna suurtes hulkades.  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  on seevastu küllaltki hästi lahustuv. Tekib vees lahustunud süsihappegaasi ja normaalse karbonaadi vahelise reaktsiooni tulemusena:



Reaktsioon on pöörduv, kuumutamisel kulgeb vasakule. Tavaliselt sisaldub leelismuldmetallide hüdrokarbonaatidest looduslikes vetes ainult  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , põhjustades vee nn. mööduvat karedust. Ühendit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nimetatakse kipsiks, mida palju kasutatakse ehitustegevuses.

Kaltsiumi ühenditest ei lahustu  $\text{Ca}_2\text{O}_4$ . Seda kasutatakse  $\text{Ca}^{++}$  tõestamiseks. Strontsiumi ja baariumi ühendite tähtsus on väiksem kui kaltsiumil.

Sulfaatide lahustuvus väheneb baariumi suunas. Hüdroksiidide, fluoriidide ning oksalaatide lahustuvus tõuseb baariumi suunas. Kaltsiumkloriid ja nitraat lahustuvad paremini kui vastavad strontsiumi ning baariumi soolad.

Teatud tähtsus on baariumperoksiidil, mida kasutatakse oksüdeerijana ja vesinikperoksiidi saamisel.

## K a t s e d .

### 1. Kaltsiumoksiidi saamine ja omadused.

Herneterasuurune tükike marmorit asetatakse kuiva tiig-  
lisse ja kuumutatakse muhvelahjus 20-30 minutit temperatuu-  
ril 850 - 900° C. Siis lastakse tiigil eksikaatoris jahtu-  
da toatemperatuurini. Saadud kaltsiumoksiidile lisatakse  
10 - 12 tilka destilleeritud vett. Milline aine tekib? Teha  
kindlaks keskkonna reaktsioon fenoolftaleiiniga.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid. Kuidas neid protsesse  
tööstuses kasutatakse?

### 2. Baariumoksiid ja -peroksiid.

#### a) Katse teostada tõmbekapis!

Väikeses portselantiiglis kuumutatakse veidi baarium-  
nitraati, algul ettevaatlikult, hiljem tugevasti. Kui soola  
lagunemine on lõppenud, siis lastakse tiiglit eksikaatoris  
jahtuda. Osale saadud baariumoksiidile lisatakse veidi des-  
tilleeritud vett. Milline aine tekib? Milline on keskkonna  
reaktsioon? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

b) Portselanlaevukesse kaalutakse 0,1 g baariumoksiidi.  
Laevuke asetatakse portselantorusse, millesse juhitakse kui-  
va hapnikku. Üheaegselt kuumutatakse toru elektriahjus tem-  
peratuuril 600° ühe tunni vältel. Siis jahutatakse seadel-  
dist hapnikuvoolus. Milline ühend tekkis? Hapnikku saadak-  
se kas ballooni või kaaliumpermanganaadi lagundamisel. Kui-  
vatamiseks juhitakse hapnik läbi kahe kontsentreeritud vää-  
velhappega täidetud pesupudeli.

c) Vähesele hulga baariumperoksiidile katseklaasis  
lisatakse 6 - 8 tilka 2 N soolhapet ning segatakse klaaspul-  
gaga. Tõestada, et reaktsiooni tulemusena tekkis vesinikper-  
oksiid. Kuidas seda teha?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Leelismuldmetallide sulfaatide lahustuvuse võrdlus.

Kolmes katseklaasis vastavalt 2 - 3 tilgale kaltsiumkloriidi-, strontsiumkloriidi- ja baariumkloriidilahusele lisatakse 1 - 2 tilka kaltsiumsulfaadi küllastatud lahust. Esimeses katseklaasis jääb lahus läbipaistvaks, teises tekib hägu mõne aja möödudes, kolmandas kohe.

Selgitada nähtust ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 4. Kaltsiumi soolade lahustuvuse võrdlus.

1 ml-le kaltsiumkloriidilahusele lisatakse tilkhaaval ammooniumsulfaadilahust, kuni sadet enam ei teki. Lahus eraldatakse sademest tsentrifuugimisel. Nüüd lisatakse lahusele 1 - 2 tilka ammooniumoksalaadilahust. Mis toimub? Selgitada nähtust ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 5. Lahustumise takistamine.

Herneterasuurusele marmoritükikesele lisatakse 1 ml äädikhapet (2 N). Teostatakse sama katse, kuid äädikhappe asemel kasutatakse 2 N väävelhapet.

Milline erinevus ilmneb?

### 6. Kaltsiumkloriid-6-hüdraadi valmistamine.

50 - 60 ml kontsentreeritud soolhapet (mille kontsentratsioon on eelnevalt määratud) lahjendatakse keeduklaasis võrdse ruumala veega. Arvutada vajalik marmori hulk, mis on vajalik soolhappega reageerimiseks.

Marmor lisatakse vähehaaval happesse. Kui kogu marmor on lahustunud, siis proovitakse keskkonna reaktsiooni lakmuse suhtes. Happelise reaktsiooni puhul lisatakse veel marmorit, kuni lahus muutub neutraalseks. Lahus filtreeritakse ja aurutatakse, kuni selle keemistemperatuur tõuseb 128-129°-ni. Sel temperatuuril keeb lahus, mis sisaldab peamiselt  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Lahus jäetakse seisma. Kristallid eraldatakse emalahusest ja kuivatatakse filterpaberi vahel. Teostada järgmised katsed:

a) umbes 5 g soola lahustada 2 ml-s destilleeritud vees. Milline soojusefekt esineb?

b) veidi soola kuumutada tiiglikaanel veevaba  $\text{CaCl}_2$  saamiseks. Pärast jahtumist lisada soolale veidi destilleeritud vett. Milline soojusefekt nüüd esineb?

#### 7. Kipsi tekkimine.

1 - 2 ml toatemperatuuril küllastatud kaltsiumkloriidilahusele lisatakse võrdne ruumala väävelhapet (50 %).

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Baariumkloriidi saamine baariumsulfaadist.

Uhmris peenestatakse eraldi 10 g tehnilist baariumsulfaati ja 4 g puidusütt. Baariumsulfaat ja süsi segatakse. Segu viiakse portselantiiglisse ning selle pinnale puistatakse söepulbrit. Tiigel suletakse kaanega ja teda kuumutatakse muhvelahjus või puhkpõletil 1 - 1,5 tundi punase hõõge juures.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Pärast jahtumist peenestatakse tiigli sisu portselanuhmris. Segule lisatakse vett vedela pasta moodustumiseni.

Portselankaussi valatakse 20 ml vett, lisatakse 6 ml 30 %-list soolhapet ning kuumutatakse keemiseni.

Vähehaaval valatakse pastat valmistatud happesse, keetes lahust tõmbekapis väävelvesiniku kõrvaldamiseks. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kui lõpeb  $\text{H}_2\text{S}$  eraldumine, siis proovitakse lahust lakmusega. Lahuse reaktsioon peab olema leeliseline, et baariumsulfaadis lisandina esinevad rasked metallid sadestuksid.

Vedelik filtreeritakse kuumalt läbi kurdfiltrit. Filtraat neutraliseeritakse soolhappega ja aurutatakse seni, kuni võetud proov (klaaspulgaga uuriklaasile) kristalliseerub; siis jäetakse lahus kristalliseeruma. Kristallid eraldatakse ja kuivatatakse filterpaberi vahel. Vaadelda tekkinud kristalle mikroskoobis. Teha reaktsioonid  $\text{Ba}^{++}$  ja  $\text{Cl}^-$  ioonidele.

## 9. Magnesiaaltsement.

Portselantiiglis lisatakse kaltsiumkloriid-6-hüdraadi-lahusele magneesiumoksiidi. Ained võtta sellises vahekorras, et 1 kaaluosa veevaba kaltsiumkloriidi kohta tuleks 2 kaaluosa magneesiumoksiidi. Saadud taignataoline mass viiakse tiiglikaanele ja jäetakse seisma järgmise praktikumini.

Mis toimub? Milline on saadud ühendi koostis?

## 10. Leelismuldmetallide leekreaktsioonid.

Soolhappes pestud plaatina või kroomnikkeltraadi silmusesse võtta leelismuldmetalli soola kristallike ja viia põleti leeki. Millise värvusega leegi annavad leelismuldmetallid?

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: marmor.

Lahused: fenoolftaleiin.

Töövahendid: väike portselantiigel, muhvelahi, eksikaator.

2. Tahked ained:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaO}_2$ .

Lahused: fenoolftaleiin,  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N), KJ.

Töövahendid: väike portselantiigel, portselanlaevuke, portselantoru, toruahi.

3. Lahused:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SOSO}_4$  (küllastatud lahus).

4. Lahused:  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

5. Tahked ained: marmor.

Lahused:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N).

6. Tahked ained: marmor.

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).

Töövahendid: areomeeter.

7. Lahused:  $\text{CaCl}_2$  (küllastatud lahus),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 %).

8. Tahked ained:  $\text{BaSO}_4$  (tehniline), puidusüsi.  
 Lahused:  $\text{HCl}$  (30 % ja 2N),  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, portselantiigel kaanega,  
 muhvelahi või puhkpõletid, mikroskoop, uuri-  
 klaas.
9. Tahked ained:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 Töövahendid: kaanega portselantiigel.
10. Tahked ained:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .  
 Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
 Töövahendid: plaatina või kroomnikkeltraadist silmus.

### XIII. ALUMIINIUM.

Alumiinium (Al) kuulub perioodilisuse süsteemi III rühma ning on selle rühma tüüpiline element. Alumiiniumi väliskihis on kolm elektroni. Ühendites esineb positiivselt kolmevalentsena. Erilistes tingimustes on õnnestunud valmistada ka madalama valentsiga alumiiniumi ühendeid.

Alumiinium ja boor on mõningatelt omadustelt sarnased. Need piirduvad aga peaasjalikult valentsiga ja sellest tingitud omadustega.

Alumiinium kuulub looduses võrdlemisi levinud elementide hulka, asudes levikult neljandal kohal. Tähtsamateks mineraalideks on korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boksiit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) ja krioliit ( $\text{NaAlF}_6$ ). Suur tähtsus on veel kaoliinil. Tehnikas toodetakse alumiiniumi sulatatud krioliidis lahustatud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolüüsil. Kuna alumiiniumi puhastamine lisanditest on väga raske, siis tuleb lähteained võimalikult paremini puhastada. Selleks kasutatakse kas happelist või aluselise meetodit.

Tavalistes tingimustes on alumiinium hõbevalge, kuid kattub õhus kiiresti oksiidikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest, seetõttu on õhu suhtes võrdlemisi vastupidav. Oksiidikihist puhastatud alumiinium tõrjub veest välja vesiniku. Kõrgemal temperatuuril ei kaitse oksiidikiht metalli. Väga lahjendatud, kuid ka kontsentreeritud väävelhappe ning lämmastikhappe alumiiniumile peaaegu ei toimi. Al lahustub keskmiste kontsentratsioonide puhul, on püsiv äädikhappe suhtes ja lahustub kergesti tugevates alustes. Hea elektrijuhtivuse ning kerguse tõttu kasutatakse alumiiniumi elektrijuhtmetena ja paljudes kergetes sulamites. Duuralumiinium ei ole tugevuselt halvem terasest, kuid on viimasest umbes 3 korda kergem.

Alumiiniumi kasutatakse taandajana teiste metallide saamisel nende oksiididest. Seda nimetatakse aluminotermiaks (avastas vene keemik Beketov). Alumiiniumi tähtsamatest ühenditest tuleb eeskätt mainida oksiidi. Looduses esineb ta korundina. Korundi läbipaistvaid kristalle, mis lisanditest tingituna on mitmesuguse värvusega, kasutatakse kalliskividena (rubiin, safiir).

Alumiiniumoksiid tekib otseselt elementidest alumiiniumi kuumutamisel, on värvuselt valge, vees lahustumatu ja keemiliselt võrdlemisi vastupidav.

Hüdroksiid saadakse kaudselt ja on amfoteersete omadustega. Happelisele funktsioonile (happele  $\text{HAlO}_2$ ) vastavaid sooli nimetatakse aluminaatideks, mis tugevasti hüdrolüüsuvad.

Alumiiniumsulfaat moodustab ühevalentsete metallide (M) sulfaatidega kergesti komplekssooli, mis on  $\text{M Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  tüüpi. Tahketena on need täiesti püsivad, kuid lahustes lagunevad täielikult üksikuteks soola koostisse kuuluvateks ionideks. Nad kristalluvad harilikult korrapäraste oktaeedritena ja neid nimetatakse maarjasteks.

Veevaba  $\text{AlCl}_3$  kasutatakse laialdaselt orgaanilises keemias katalüsaatorina.

## K a t s e d .

### 1. Õhu ja vee mõju alumiiniumile.

Kaks 1 cm<sup>2</sup> suurust alumiiniumplekitükikest puhastatakse liivapaberi abil oksiidkihist ning keetmisel etüülalkoholis rasvast. Plaadid asetatakse portselankaussi ja nendele tilgutatakse 2 - 3 tilka elavhõbe(I)nitraadilahust. 3-4 minuti möödumisel pestakse plaate veega. Üks neist jäetakse õhu käes seisma, kuna teine asetatakse destilleeritud vette. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### χ 2. Alumiiniumi reaktsioonid hapetega.

Väikesele alumiiniumitükikesele lisatakse 1 ml lahjendatud soolhapet. Teostada analoogiline katse, kuid lahjendatud soolhappe asemel kasutada kontsentreeritud hapet.

Samal viisil uurida alumiiniumi suhtumist väävel- ning lämmastikhappesse. Kui reaktsioon külmalt ei toimu, siis kuumutada.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### ρ 3. Alumiiniumi reaktsioon leelisega.

Väikesele alumiiniumitükikesele lisatakse 1 ml 2N naatriumhüdroksiidilahust.

Milline gaas eraldub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Aluminotermia.

Valmistatakse segu 12 g tugevasti kuumutatud raud(III)-oksiidist ja 4 g alumiiniumipulbrist. Kuiva samott-tiigli põhjale (vt. joonis 9) raputatakse 2 g kaltsiumfluoriidi ja seejärel reaktsioonisegu, mis uhmrinuia abil hästi kinni tambitakse. Keskele tehakse katseklaasi abil süvend. Süvendisse asetatakse magneesiumilinditükike, mis on eelnevalt oksiidkihist liivapaberi abil puhastatud. Pärast seda lisatakse süütesegu, mis koosneb 4,5 g baariumperoksiidist ja 1 g magneesiumipulbrist. Süütesegu segamisel tuleb olla äärmiselt ettevaatlik ning teha seda puupilpaga paberil. Tiigel aseta-

takse liivavanni nii, et umbes pool tiiglist oleks liiva sees. Magneesiumilint süüdatakse pika põleva pirruga. Toimub tormiline reaktsioon silmapimestava leegiga. Otseselt leeki mitte vaadata!

Töö teostatakse tõmbekapis. Tiigli lähedusest eemalda kergesti süttivad ained ja kergesti purunevad esemed. Silmade kaitseks tuleb tingimata kasutada kaitseprille. Kui süütamine kohe ei õnnestu, siis lisatakse juurde süütesegu ja operatsiooni korratakse.

Pärast jahtumist purustatakse tiigel, eraldatakse metalli koorik.



Joonis 9.

#### 5. Alumiiniumhüdroksiidi saamine ja omadused.

Kahes katseklaasis lisatakse 3 - 5 tilgale kaaliumalumiiniummaarjaselahusele 3 - 5 tilka naatriumhüdroksiidilahust (2 N), kuni enam sadet ei moodustu. Uhte katseklaasi lisatakse 3 - 5 tilka 2 N soolhapet, teise 3 - 5 tilka 2 N naatriumhüdroksiidilahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid. Millised järeldused võib teha alumiiniumhüdroksiidi omaduste kohta?

#### 6. Kaaliumalumiiniummaarjase saamine.

Katteklaasile asetatakse üks tilk alumiiniumsulfaadilahust ja lisatakse sellele mõni kaaliumsulfaadi kristallike. Mõne minuti möödudes segada klaaspulgaga ja viia üks tilk lahust mikroskoobi alusklaasile. Vaadelda saadud kristalle.

#### 7. Alumiiniumsulfiidi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Valmistatakse segu väävlit ja alumiiniumipulbrist. Võtta 2 g väävlit ning arvutada vajalik alumiiniumi hulk.

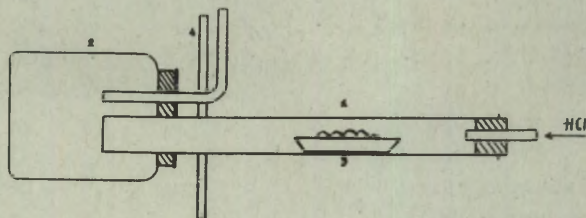
Pärast hoolikat segamist asetatakse segu raudtiiglisse ja süüdatakse magneesiumlindi abil. Raudtiigel asub liivavannis. Kui reaktsioon algab, siis suletakse tiigel kaanega.

Pärast jahtumist viiakse osa saadud ainet kuuma vette. Milline gaas eraldub? Kirjutada  $Al_2S_3$  hüdroolüüsireaktsiooni võrrand.

### 8. Veevaba alumiiniumkloriidi saamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Aparatuur (vt. joonis 10) koosneb kloorvesiniku saamise seadeldisest, kahest pesupudelist (kontsentreeritud väävelhappega) gaasi kuivatamiseks, reaktsioonitorust (1) (kvartsist või portselanist) ning vastuvõtjast (2). Vastuvõtjaks on laia kaelaga pudel, mis on otseselt ühendatud reaktsioonitoruga. Läbi korgi on asetatud veel klaastoru, kust väljuvad reageerimata gaasid. Reaktsioonitorus asub portselanlaevuke (3), milles on 1 - 2 g väikesi alumiiniumitükikesi. Enne vastuvõtjat on asetatud asbestpapiükike. Kloorvesiniku vool juhitakse reaktsioonitorusse. Samal ajal kuumutatakse reaktsioonitoru 600 - 800°-ni toruahjus või põletitega. Tekib veevaba alumiiniumkloriid, mis sublimeerub ja sadestub



Joonis 10.

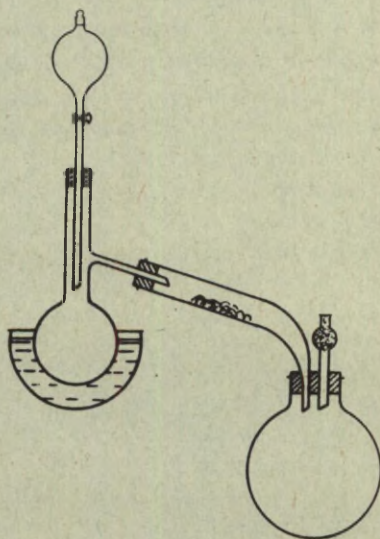
vastuvõtja seintele. Kui reaktsioon on lõppenud, siis juhitakse kloorvesiniku asemel läbi kuiva õhku. Jahtunud aparaatur võetakse kiiresti lahti, vastuvõtja suletakse tihedalt korgiga.

Torusse jäänud aine viiakse kuiva portselankaussi. Teha kindlaks, kas veevaba  $AlCl_3$  lahustub vees ja etüülalkoholis.

### 9. Alumiiniumbromiidi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Töö teostamisel kasutatakse joonisel 11 näidatud aparaatuuri. Väiksesse tilklehtrisse (3) valatakse 10 - 12 ml broomi. Veevannile (5) asetatud Würtzi kolvi (2) külgtoru on ühendatud reaktsiooninõuga (1). Viimasesse asetatakse 2 - 3 g alumiiniumi laaste, mis on eelnevalt bensooliga rasvast puhastatud. Reaktsiooninõu ühendatakse vastuvõtjaga (4), milleks on ümarkolb või laia kaelaga pudel. Vastuvõtja teine toru on ühendatud kaltsiumkloriidi torukese (6)ga, et vältida niiskuse tungimist aparaatuuri. Kasutatakse kummikorke, mis on mähitud alumiiniumist "paberisse".



Joonis 11.

Broomi lisatakse tilkhaaval, samaaegselt kuumutatakse veevanni vett keemiseni.

Reaktsioonitoru kuumutatakse 350 - 400°-ni. Et tekkiv aine ei ummistaks toru, tuleb teda ühtlaselt kuumutada.

Alumiiniumbromiidi puhastatakse destilleerimise teel.

Kuna  $\text{AlBr}_3$  on hügrokoopne, siis tuleb teda hoida hästi su-  
letud nõus.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kaaluda aine ning arvutada saagise protsent.

### Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: alumiiniumplekk.  
Lahused:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %),  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .  
Töövahendid: liivapaber, portselankauss, katteklaas.
2. Tahked ained: alumiinium (graanulid).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  $\text{HNO}_3$   
(2 N ja konts.)
3. Tahked ained: alumiinium (graanulid).  
Lahused:  $\text{NaOH}$  (2 N).
4. Tahked ained:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alumiiniumipulber,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ , mag-  
neesiumipulber, magneesiumlint.  
Töövahendid: puhkpõletiti, samott-tiigel, uhmrinui, liiva-  
paber, liivavann, puupirrud, kaitseprillid.
5. Lahused:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaOH}$  (2 H),  $\text{HCl}$  (2 N).
6. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
Lahused:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
Töövahendid: mikroskoop, katteklaas.
7. Tahked ained: väävel, alumiiniumipulber, magneesiumlint.  
Töövahendid: raudtiigel, liivapaber, liivavann.
8. Tahked ained:  $\text{NaCl}$ , alumiiniumitükikesed.  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %).  
Töövahendid: tilklehter, Würtzi kolb, 2 pesupudelit konts.  
väävelhappega, kvarts- või portselantoru,  
laia kaelaga pudel, portselankaevuke, toru-  
ahi, asbestpappi.

9. Tahked ained: alumiiniumi laastud,  $\text{CaCl}_2$  (veevaba).

Vedelikud: broom.

Töövahendid: Würtzi kolb (100 ml), tilklehter, veevann,  
 $\text{CaCl}_2$  toruke, ümarkolb (100 ml), reaktsiooni  
(vt. joonis ).

#### XIV. TITAAN JA VANAADIUM.

Titaan (Ti) koos tsirkooniumi (Zr) ja hafniumiga (Hf) asetsevad elementide perioodilisuse süsteemi IV rühmas, kus moodustavad titaani alarühma.

Toorium (Th) kuulub aktiniidide hulka.

Titaani leidub looduses rutiilina ( $\text{TiO}_2$ ) ja ilmeniidina ( $\text{FeTiO}_3$ ). Elementaarse titaani saamine on võrdlemisi raske tema suure aktiivsuse tõttu. Titaani kasutatakse paljude sulamite valmistamisel.

Kõige püsivamad on ühendid, kus Ti on +4-valentne. Esinevad ka madalama valentsiga ühendid ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ), kuid mida madalam on valents, seda ebastabiilsem on ühend.

Titaan(IV)oksiid ( $\text{TiO}_2$ ) on üks stabiilsemaid titaani ühendeid. Ta on valge pulbriline aine, ei reageeri veega, on küllaltki vastupidav hapete ja leeliste suhtes ning väga kõrge termilise vastupidavusega. Praktikas kasutatakse mineraalvärvina - titaanvalge.

Titaan(IV)hüdrosiidi esineb kahes vormis ( $\alpha$  ja  $\beta$ ).  $\alpha$ -vorm on amfoteerne,  $\beta$ -vorm aga mitte. Happelisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse titanaatideks, näiteks  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  - naatriumtitanaat.  $\text{TiO}_2$  taandamisel vesinikuga kõrgel temperatuuril saadakse tumelilla  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

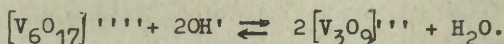
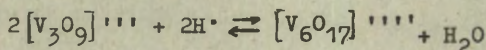
Ühendit  $\text{TiOSO}_4$  nimetatakse titaan(IV)oksiidsulfaadiks.

$TiCl_4$  on värvusetu vedelik, hüdrolüüsib kergesti juba õhuniiskuse toimetel.

Vanaadium (V) kuulub vanaadiumi alarühma koos nioobiumi (Nb) ja tantaaliga (Ta). Alarühm asetseb perioodilisuse süsteemi V rühmas. Vanaadium on looduses küllaltki levinud element, kuid esineb väga hajutatult. Tähtsamaks tooraineks on rauamaagid. Metalset vanaadiumi kasutatakse paljude sulamite koostises. Vanaadiumterased on väga vastupidavad nii mehhaaniliselt kui ka keemiliselt. Ühendites on V  $+5$ ,  $+4$ ,  $+3$  ja  $+2$ -valentne.

$V^{5+}$  ühendid on peamiselt kollaka värvusega,  $V^{4+}$  ühendid on sinised,  $V^{3+}$  ühendid on rohelised ja  $V^{2+}$  ühendid on violetised.

Tähtsaim oksiid on pruunikaskollane  $V_2O_5$ . Ta on lähteaineks teiste vanaadiumi ühendite saamisel.  $V_2O_5$  ja temast tuletatud ühendeid kasutatakse katalüsaatoritena (näiteks  $H_2SO_4$  tootmisel).  $V_2O_5$  on vees ja hapetes peaaegu lahustumatu, leelistega moodustab ühendeid, mida nimetatakse vanaadaatideks. On tuntud metavanaadiumhape ( $HVO_3$ ), pirovanaadiumhape ( $H_4V_2O_7$ ) ja ortovanaadiumhape ( $H_3VO_4$ ). Tähtsaimad on metavanadaadid. Olenevalt lahuse pH-st, võib esineda väga mitmesuguseid vanaadiumi ja hapnikku sisaldavaid ioone. See-ega esinevad isopolühapped. Vesilahustes valitsevad järgmised tasakaalud:



$V_3O_9^{'''}$  (trivanaadiumioon) on kollase värvusega,  $V_6O_{17}^{''''}$  (heksavanaadiumioon) on oranži värvusega.  $VO_3^{\frac{1}{2}}$  on värvusetu.  $H_2O_2$  toimel vanadaatidesse saadakse oranži värvusega peroksvanaadiumhappe soolad.

$VO_2$  on sinakasmusta värvusega amfoteerne oksiid. Lahustudes hapetes annab vanadiüülkatiooni  $VO^{++}$ . Leelistega reageerides tekivad hüpovanaadiumhappe ( $H_2V_4O_9$ ) soolad - vana-

ditid. Musta värvusega  $V_2O_3$  ja  $VO$  saadakse  $V_2O_5$  taandamisel vesinikuga kõrgel temperatuuril.

## K a t s e d .

### 1. Titaan(IV)oksiidsulfaadi valmistamine.

Töö teostada tömbekapis!

Väljaarvutatud hulgale 50 %-lisele väävelhappele lisatakse tilkhaaval titaan(IV)kloriidi. Kogu aeg segatakse energiliselt. Tilgutamine reguleeritakse nii, et enne uue tilga lisamist oleks tekkinud sade täielikult lahustunud. Kui  $3/4$   $TiCl_4$  on lisatud, siis lahjendatakse tekkinud viskoosset lahust veega vahekorras 1:5 lahuse ruumalast. Edasi lisatakse ülejäänud  $TiCl_4$ .

Saadud lahus kuumutatakse veevannil kuivaks. Jääk pulbristatatakse uhmris ja kuumutatakse kloorvesiniku eraldamiseks  $80 - 100^\circ$  juures 6 - 8 tunni vältel. Jahutatakse vaakuumeksi-kaatoris ja kaalutakse. Arvutada saagise protsent. Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

### 2. Titaanhappe saamine ja omadused.

a) 3 - 5 tilgale  $TiOSO_4$ -lahusele lisatakse mõned tilgad  $NaOH$  lahjendatud lahust. Moodustub valge mahukas sade. Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse  $NaOH$  liias, teisele osale 2 N väävelhapet.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

b) 3 - 5 tilgale  $TiOSO_4$ -lahusele lisatakse mõni tilk  $NaOH$  lahjendatud lahust. Tekkinud sadet koos lahusega keedetakse ning lisatakse tilkhaaval 2 N  $H_2SO_4$ -lahust.

Kas sade lahustub?

### 3. Titaan(IV)oksiidsulfaadi omadused.

a) 1 ml-le titaan(IV)oksiidfulfaadilahusele lisatakse 1 ml  $CH_3COONa$ -lahust. Kuumutatakse keemiseni.

Milline aine sadenes?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) 1 ml titaan(IV)oksiiasulfaadilahusele lisatakse 1 ml ammoniumsulfiidilahust. Tekib valge sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Sade jagatakse kahte ossa erinevates katseklaasides. Ühe katseklaasi sisu keedetakse. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 2 N väävelhapet.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 4. Titaani peroksoühendid.

3 - 5 tilka titaan(IV)oksiidsulfaadilahust hapustatakse ühe tilga lahjendatud väävelhappega ja lisatakse 1 - 2 tilka 3 %-list vesinikperoksiidi.

Lahus värvub oranžiks.

Missuguse ühendi teke põhjustab lahuse värvuse muutuse?

#### 5. Titaan(IV)oksiidsoolade taandamine tsingiga.

2 ml titaan(IV)oksiidsulfaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka lahjendatud soolhapet ja tükike tsinki. Lahuse värvus muutub violetseks. Osa violetset lahust valatakse teise katseklaasi ja loksutatakse. Lahus muutub kiiresti värvusetuks.

Mispärast?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 6. Ti(IV)kloriidi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Ti(IV)kloriidi saadakse Ti(IV)oksiidi kloreerimisel sõe juuresolekul.

30 g  $TiO_2$ , 15 g söepulbrit või tahma ja 0,05 g  $MnO_2$  (ka-talüsaator!) segatakse veega ja 0,3 g tärklisega pudrutaoliseks massiks. Sellest massist valmistatakse 3 - 5 mm diameetriga kuulikesed. Kuivatamiseks asetatakse kuulikesed portselantiiglisse, kaetakse söepulbrikihiga ja kuumatatakse puhk-põletil.

Kloreerimise aparatuur koosneb kloori saamise seadisest,

sellele järgnevatest kahest pesupudelist, mis on täidetud kontsentreeritud väävelhappega (gaasi kuivatamiseks!), kvartsisist või raskesti sulavast klaasist kuumutamistorust ja vastuvõtjast (Würtzi kolb). Vastuvõtja asetatakse jahutussegusse. Vastuvõtja taga on kaltsiumkloriidiga täidetud toruke, kuhu asetatakse kuulikesed. Nüüd juhitakse torru süsihappegaasi vool. Samal ajal soendatakse toru puhkpõletil või toruahjus. Peale seda alustatakse kloori läbijuhtimist. Üheaegselt kuumutatakse temperatuurini  $500^{\circ}\text{C}$ . Kui aine eraldumine on lõppenud, siis jahutatakse süsteemi süsihappegaasi atmosfääris.  $\text{TiCl}_4$  säilitatakse klaaskorgiga pudelis. Kaaluda aine ja arvutada saagise protsent.

#### 7. Vanaadium(V)oksiidi saamine ammooniumvanadaadist.

Tiiglisse kaalutakse 0,1 g ammooniumvanadaati. Tiiglit kuumutatakse temperatuuril  $300 - 400^{\circ}\text{C}$ . Jälgida ja kirjeldata reaktsiooni käiku. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Naatriumvanadaadi valmistamine.

Tiiglis segatakse hästi läbi 0,02 g vanaadium(V)oksiidi ja 0,1 g veevaba naatriumkarbonaati. Kuumutatakse puhkpõletil. Pärast reaktsiooni lõppu peenestatakse sulam umbris ja üheaegselt kuumutades töödeldakse veega. Lahus aurutatakse tiiglis kristallisatsiooni alguseni. Saadud kristallid säilitatakse järgnevateks katseteks.

#### 9. Viievalentsete vanaadiumi ühendite taandamine tsingiga.

Katseklaasi valatakse 2 - 3 ml naatriumvanadaadilahust, hapustatakse lahjendatud väävelhappega. Lahusesse visatakse tükike tsinki.

Jälgida lahuse värvuse muutust.

Kui tekib uus värvus, siis võetakse kaks katseklaasi ja kumbagi valatakse 3 - 5 tilka lahust. Mõlemad katseklaasid suletakse tihedalt kummikorgiga.

Ühele lahuste seeriale lisatakse mõni tilk leelise lahjendatud lahust.

Uurida saadud hüdroksiidide suhtumist lahjendatud sool-  
happesse ja leelise liiasse.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Teisele seeriale lisatakse 1 - 2 tilka kaaliumpermanga-  
naadilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 10. Vanadaatide omadused.

3 - 5 tilgale naatriumvanadaadilahusele lisatakse mõni  
tilk lahjendatud väävelhapet. Lahus värvub rubiinpunaseks  
 $V_6O_{17}$  moodustumise tõttu.

Saadud lahusele lisatakse tilkhaaval leelise lahjenda-  
tud lahust aluselise reaktsioonini. Tekib kollane värvus  
 $V_3O_9$  moodustumise tõttu.

Kirjutada reaktsioonide ioonvõrrandid.

#### 11. Vanaadiumi peroksühendid.

1 - 2 ml  $NaVO_3$ -lahusele lisatakse mõni tilk lahjendatud  
väävelhapet ja samuti mõni tilk 3 %-list vesinikperoksiidi.

Millise värvusega ühend tekkis?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### Reaktiivid ja töövahendid.

1. Vedelikud:  $TiCl_4$ .

Lahused:  $H_2SO_4$  (50 %).

Töövahendid: väike tilklehter, veevann, uhmer ja uhri-  
nui, vaakuumeksikaator, termomeeter.

2. Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $NaOH$  (lahj.),  $H_2SO_4$  (2 N).

3. Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $CH_3COONa$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $H_2SO_4$  (2N).

4. Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $H_2SO_4$  (2 N),  $H_2O_2$  (3 %).

5. Tahked ained:  $Zn$  (tükikesed).

Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $HCl$  (2 N).

6. Tahked ained:  $\text{TiO}_2$ , söepulber või tahm,  $\text{MnO}_2$ ,itärklis,  $\text{NaCl}$  (tehniline), jää.  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: suurem portselantiigel, puhkpõletid, kloori saamise seadis, Kippi aparaat süsihappegaasi saamiseks, kaks kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit, kuumutamistoru, vastuvõtja (Würtzi kolb), kaltsiumkloriid-toruke.
7. Tahked ained:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .  
Töövahendid: väike portselantiigel.
8. Tahked ained:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (veevaba).  
Töövahendid: väike portselantiigel, puhkpõletiti, uhmer ja uhmrinui.
9. Tahked ained:  $\text{Zn}$  (tüükikesed).  
Lahused:  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N),  $\text{HCl}$  (2 N),  $\text{NaOH}$  (lahj.),  $\text{KMnO}_4$ .  
Töövahendid: kummikorgid.
10. Lahused:  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N),  $\text{NaOH}$  (lahj.).
11. Lahused:  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %).

#### IV. KROOM.

Kroomi alarühm asetseb elementide perioodilisuse süsteemi VI rühmas, kus ta moodustab kõrvalalarühma. Alarühm koosneb kolmest elementist: kroom (Cr), molübdeen (Mo) ja volfram (W). Uraan (U) kuulub aktiniidide hulka.

Kõigil kroomi alarühma elementidel on metalne iseloom. Kroomi ja molübdeeni välises elektronkihis on üks elektron, volframil kaks elektroni. Kõik kolm elementi esinevad ühêndites peamiselt positiivselt kuuevalentsetena. On tuntud ka madalama valentsiga ühendid. Mõned nendest on küllaltki stabiilsed (näiteks  $\text{Cr}^{+++}$  ühendid).

Looduses leidub neid ainult ühenditena. Tuntuim kroomi mineraal on kroomrauamaak -  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . Keemiline aktiivsus langeb reas Cr - Mo - W. Kroom reageerib hapetega võrdlemisi kergesti, volfram on aga küllaltki vastupidav.

Kroomi alarühma elementidel on kõrged sulamis- ja keemistemperatuurid.

Et kroom on kõva ning vee ja õhu suhtes vastupidav, siis kasutatakse teda metallide katmisel korrosiooni vältimiseks. Protsessi nimetatakse kromeerimiseks ja seda teostatakse elektrolüütiliselt. Kroomi kasutatakse peamiselt väga mitmesuguste sulamite koostises (kroomnikkelterased jne.).

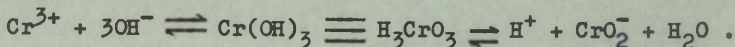
Ühendites on kroom peamiselt positiivselt kahe-, kolme- ja kuuevalentne.

Kroom(II)oksiid on aluseliste omadustega, kroom(III)oksiid amfoteerne, kroom(VI)oksiid aga happeliste omadustega.

Kroom(II)soolad saadakse peamiselt metalli ja happe vahelisel reaktsioonil.

Kroom(III)oksiid saadakse metallipulbri põletamisel õhus või dikroomhappe soolade lagundamisel kõrgemal temperatuuril.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on rohelise värvusega tahke aine, keemiliselt väga vastupidav, ei lahustu vees, hapetes ja alustes.

Kroom(III)hüdrosiid on amfoteerne. Dissotsieerub nii aluselise (happelises keskkonnas) kui ka happelise tüübi (aluselises keskkonnas) järgi.



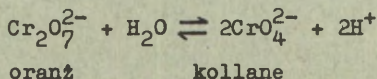
Happelisele funktsioonile vastavaid sooli (happe  $\text{HCrO}_2$  sooli) nimetatakse kromititeks. Enamus kroom(III)sooli on vees lahustuvad. Ühendil  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  esineb hüdraatne isomeer-

sus. Nii tuntakse:

- a) tumerohelist isomeeri -  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- b) helerohest isomeeri -  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- c) violetset isomeeri -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

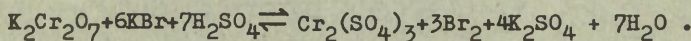
Vees lahustuv punase värvusega kroom(VI)oksiid on väga tugev oksüdeerija. Teda nimetatakse kroomhappeanhüdriidiks. Tähtsamad isopolühapped on:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ ) - (mono)kroomhape ja  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3$ ) - dikroomhape. Mõlemad on tuntud ainult lahustes.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  sooli nimetatakse kromaatideks ja  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sooli dikromaatideks (ka bikromaatideks).

Vesilahustes valitseb  $\text{CrO}_4^{2-}$  ja  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ionide vahel tasakaal:



Kroom(VI) ühendid on tugevad oksüdeerijad.

Näiteks:



K a t s e d .

### 1. Metalse kroomi saamine aluminotermilisel meetodil.

10 cm kõrgusesse šamott-tiiglisse puistatakse algul 5 g kaltsiumfluoriidi. Lisatakse juurde segu, mis koosneb 17,5 g kroom(III)oksiidist, 12,5 g kaaliumdikromaadist ning 10 g alumiiniumipulbrist. Komponentid segatakse enne hoolikalt omavahel. Segu kaetakse õhukese süütesegukihiga. Viimane koosneb 2,5 g alumiiniumist ja 7,5 g baariumperoksiidist. Tiigel asetatakse liivaga täidetud nõusse (näiteks liivavanni). Lähedusest tuleb eemaldada kergesti süttivad ained ja kergesti purunevad esemed (umbes poole meetri raadiuses).

Süütamiseks kasutatakse magneesiumlinti (enne oksiidihist puhastada) või selle puudumisel 10 %-lise kaaliumnitraadilahusega immutatud ja hästi kuivatatud filterpaberist "süütenööri".

Kui süütamine kohe ei õnnestu, siis lisatakse süütesegu juurde ja korratakse operatsiooni. Kasutatavad ained peavad olema täiesti kuivad.

Töö teostatakse tõmbekapis. Silmade kaitseks tuleb tingimata kasutada kaitseprille.

Reaktsioon kulgeb väga tormiliselt.

Pärast jahtumist purustatakse tiigel (tavaliselt puruneb ta reaktsiooni käigus) ja eraldatakse kroomikoorik slakist.

## 2. Metalse kroomi omadused.

Väikesele kroomitükikesele lisatakse 1 - 2 ml lahjendatud soolhapet. Teostatakse analoogiline katse, kuid lahjendatud soolhappe asemel kasutatakse kontsentreeritud hapet.

Samal viisil uurida kroomi suhtumist ka väävel- ning lämmastikhappesse.

Kui reaktsioon külmalt ei toimu, siis kuumutatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 3. Kroom(II) ühendite saamine ja omadused.

Väikesele kroomitükikesele lisatakse 2 - 3 ml lahjendatud soolhapet. Reaktsioonil tekib  $\text{CrCl}_2$ . Lahus valatakse kiiresti teise katseklaasi, lisatakse leelise lahjendatud lahust esialgu tilkhaaval, pärast liias. Mis toimub?

Kas sade lahustub lahjendatud soolhappes?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 4. Kroom(III)oksiidi moodustumine.

A. Väiksesse portselantiiglisse kaalutakse umbes 0,1 g hästi peenestatud ja kuiva ammooniumdikromaati. Tiigel asetatakse kolmnurgale ja kuumutatakse põleti leegis. Kui algab soola lagunemine, eemaldatakse põleti. Reaktsioon kulgeb edasi reaktsioonil eralduva soojuse mõjul.

Tekkinud aine kogutakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Väikses portselantiiglis segatakse 0,1 g peenestatud kaaliumdikromaati 0,02 g väävliga. Segu kuumutatakse põleti leegis. Kui segu süttib, siis eemaldatakse põleti. Pärast peenes-

tamist (uhmris) töödeldakse saadud massi veega. Mittelahustuv osa eraldatakse tsentrifuugimisel. Kroom(III)oksiid kivistatakse eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 5. Kroom(III)oksiidi omadused.

Teha katseliselt kindlaks, kas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lahustub a) vees, b) happes (HCl), c) leelises (NaOH).

Kasutada teie poolt valmistatud kroom(III)oksiidi (4. katse):

#### 6. Kroom(III)hüdroksiidi saamine ja omadused.

1 - 2 ml tugevasti lahjendatud kaaliumkroommaarjaselahu-sele lisatakse lahjendatud leeliselahust kuni sademe tekkimiseni. Millise värvusega on sade?

Edasi lisada leelist sademe lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Lahust kuumutatakse keemiseni. Millised protsessid toimuvad?

#### 7. Kroom(III) soolade saamine ja omadused.

A.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  saadakse 6. katses kirjeldatud viisil selle erinevusega, et nüüd kasutatakse ammooniumhüdroksiidi. Sade eraldatakse lahusest tsentrifuugimisel ja lahustatakse soolhappes.

Millise värvusega on lahus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Mõni kristallike kroom(III)nitraati lahustatakse külmas vees. Milline on lahuse värvus? Lahust kuumutatakse keemiseni. Millest on tingitud lahuse värvuse muutumine?

C. Milline on kroom(III)nitraadi vesilahuse reaktsioon lakmuse suhtes? Anda selgitus ja kirjutada hüdroliüsi reaktsiooni võrrand.

D. 1 - 2 ml kroom(III)nitraadilahusele lisatakse umbes 1 ml ammooniumsulfiidilahust. Milline aine sadestub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

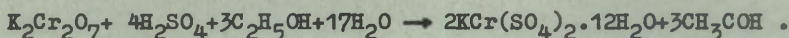
## 8. Kaaliumkroommaarjase valmistamine.

5 g kaaliumdikromaati lahustatakse keeduklaasis 50 ml vees. Lahusele valatakse 1,5-kordne hulk kontsentreeritud väävelhapet (teoreetiliselt vajalikuga võrreldes). Segu jahutatakse toatemperatuurini. Jahutades klaasi vee ja jää segus lisatakse tilkhaaval etüülalkoholi ning segatakse. Jälgida, et temperatuur ei tõuseks üle 40° C.

Alkoholi lisatakse reaktsiooni võrrandi järgi arvatatud hulgast 30 % rohkem.

Peale alkoholi lisamist jahutatakse segu ja jäetakse kristalliseeruma järgmise päevani. Kristallid eraldatakse vedelikust ja kuivatatakse filterpaberi vahel.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



## 9. CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O helerohelise isomeeri valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

10 g kroom(VI)oksiidi segatakse 40 ml kontsentreeritud soolhappega ja kuumutatakse portselankausis veevannil umbes tund aega. Lahus aurutatakse kokku kloorvesiniku atmosfääris. Paremini on kloorvesinikku lahusesse sisse juhtida.

Pärast mõnetunnist seismist pestakse tardunud hallikasmust produkt vähese hulga jäätükke sisaldava veega ja lahustatakse võrdses kaalulises hulgas vees. Saadud lahust küllastatakse kloorvesinikuga. 4 - 5 tunni pärast eraldunud kristallid kuivatatakse eksikaatoris 1 - 2 päeva vältel kontsentreeritud väävelhappe kohal. Soolhappe jälgedele eemaldamiseks pestakse kristalle atsetooniga.

Produkt kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent. Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

## 10. Kroomhappe soolade saamine ja omadused.

A. Kroom(III) ühendite hapendumine kroom(VI) ühenditeks. 3 - 5 tilgale kaaliumkroommaarjase lahusele lisatakse tilkhaaval kaaliumhüdrosiidilahust kuni algul tekkiva sademe

lahustumiseni. Saadud lahusele lisatakse 5 - 6 tilka broomivett. Segu kuumutatakse, kuni lahuse värvus muutub kollaseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand:

B. Üleminek dikromaat  $\rightleftharpoons$  kromaat.

1 - 2 ml kaaliumdikromaadilahusele lisatakse 3 - 5 tilka kaaliumhüdroksiidilahust. Esialgne oranž värvus muutub kollaseks.

Teises katseklaasis 1 - 2 ml kaaliumkromaadilahusele lisatakse mõned tilgad lahjendatud väävelhapest. Kollane värvus muutub oranžiks. Millest on tingitud värvuse muutus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

C.  $K_2Cr_2O_7$  oksüdeerivad omadused.

Ühte katseklaasi valatakse umbes 1 ml kaaliumjodiidilahust, teise sama hulk naatriumsulfitilahust.

Mõlemasse katseklaasi lisatakse umbes 1 ml väävelhappega hapustatud kaaliumdikromaadilahust.

Soojendada ettevaatlikult. Millest on tingitud värvuse muutus?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

D. Raskesti lahustuvad kromaadid.

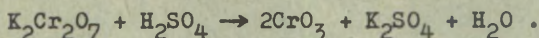
Kolme katseklaasi valatakse umbes 1 ml kaaliumkromaadilahust. Esimesse katseklaasi lisatakse veidi baariumkloriidi-, teise pliiatsetaadi-, kolmandasse hõbenitraadilahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

11. Kroom(VI)oksiidi saamine ja omadused.

Lahustatakse 4 g  $K_2Cr_2O_7$  12 ml vees. Lahus filtreeritakse portselankaussi. Tilklehtrist lisatakse peene joana teoreetilisest 8 - 10 korda suurem hulk kontsentreeritud väävelhapest. Sadestub punane kroom(VI)oksiid. Pärast jahtumist eraldatakse sade lahusest filtreerimisel läbi asbest- või klaasvati.  $CrO_3$  kuivatatakse savitaldrikul, hiljem eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal. Aine kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



Portselantiigli kaanel tilgutatakse mõnele  $\text{CrO}_3$  kristallike-sele pipetist 2 - 3 tilka etüülalkoholi. Alkohol süttib ja põleb. Uheaegselt moodustub rohelise värvusega kroom(III)oksiid ja on tunda atseetaldehüüdi lõhna.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Uurida  $\text{CrO}_3$  vesilahuse reaktsiooni lakmusele. Tulemused!

#### 12. Kromüülkloriidi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Kuivas tsentrifuugiklaasis segatakse 0,05 g keedusoola sama hulga kaaliumdikromaadiga ja lisatakse mõni tilk kontsentreeritud väävelhapet. Klaas suletakse korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtiv toru. Viimase teine ots asetatakse kuiva tsentrifuugiklaasi (kogujasse), mis asetseb lumest ja soolast valmistatud jahutussegus. Koguja suletakse vatitropiga.

Tsentrifuugiklaasi keedusoola, kaaliumdikromaadi ja väävelhappe seguga kuumutatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 13. K $\text{CrO}_2\text{Cl}$ valmistamine.

1 g kaaliumkromaadi kohta võetakse 2,3 g 25 %-list soolhapet. Kuum soolhape lisatakse pulbristatud kaaliumkromaadile ja segatakse  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  täieliku lahustumiseni. Kuumutatakse kergelt, sest tugeval kuumutamisel võib kroomhape taanduda.

Lahus jäetakse seisma järgmise päevani.

Moodustunud nõelataolised kristallid eraldatakse lahusest filtreerimisel ja kuivatatakse filterpaberiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 14. Kroomi peroksoühendid.

3 - 5 tilgale kaaliumdikromaadilahusele lisada 3 - 4 tilka lahjendatud väävelhapet, 4 - 5 tilka eetrit ja 2 - 3 tilka vesinikperoksiidi. Milline aine tekib? Mispärast on vajalik eetri lisamine?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: alumiiniumipulber,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{BaO}_2$ , magneesiumlint.  
Töövahendid: samott-tiigel, liivavann.
2. Tahked ained: metalne kroom (tükikestena).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  
 $\text{HNO}_3$  (2 N ja konts.).
3. Tahked ained: metalne kroom (tükikestena).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N),  $\text{NaOH}$  (10 %).
4. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , väävel,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
Töövahendid: väike portselantiigel, kolmnurk, uhmer ja uhm-  
rinui, tsentrifuug, eksikaator konts. väävel-  
happega.
5. Tahked ained:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N ja konts.),  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.).
6. Lahused:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  (tugevasti lahjendatud),  $\text{NaOH}$  (10 %).
7. Tahked ained:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .  
Lahused:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  (tugevasti lahjendatud),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 %),  
 $\text{HCl}$  (2 N),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  
Töövahendid: tsentrifuug.
8. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), etüülalkohol (96 %).  
Töövahendid: termomeeter.
9. Tahked ained:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), atsetoon.  
Töövahendid: kloorvesiniku saamise seadis, eksikaator  
konts. väävelhappega, klaasfilter, imipudel.

10. Lahused:  $KCr(SO_4)_2$ , KOH (10 %), broomivesi,  $K_2Cr_2O_7$ ,  
 $K_2CrO_4$ ,  $H_2SO_4$  (2 N), KI,  $Na_2SO_3$ ,  
 $H_2SO_4$  (2 N),  $BaCl_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$ ,  $AgNO_3$ .
11. Tahked ained:  $K_2Cr_2O_7$ .  
 Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.), etüülalkohol.  
 Töövahendid: tilklehter, asbestvatt (klaasvatt), savitaldrik, eksikaator konts. väävelhappega, portselanist tiigli kaas.
12. Tahked ained: NaCl,  $K_2Cr_2O_7$ .  
 Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.), HCl (konts.).  
 Töövahendid: painutatud klaastoru, klaaskorgiga pudel või purk.
13. Tahked ained:  $K_2CrO_4$ .  
 Lahused: HCl (konts.).
14. Lahused:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  (2 N), eeter,  $H_2O_2$  (30 %).

## XVI. MOLÜBDEEN JA VOLFRAM.

Molübdeen ja volfram kuuluvad kroomi alarühma, on ühendites peamiselt positiivselt kuuvalentsed. Looduslikest ühenditest on tähtsamad molübdeniit  $MoS_2$ , volframiiit  $xFeWO_4$ ,  $yMnWO_4$  ja seliit  $CaWO_4$ . Mo ja W on kõrged sulamis- ja keemistemperatuurid. W on kõige kõrgema sulamistemperatuuriga metall ( $3340^\circ C$ ).

Mo ja W on keemiliselt vähem aktiivsed kui Cr ja hapete suhtes väga vastupidavad. Leiavad kasutamist peamiselt metallurgias sulamite koosseisus.

Mo ja W kasutatakse veel antikatoodidena röntgentorudes, küttespiraalides, lampide hõõgniitides.

Mo hapnikuühenditest on tähtsaim  $\text{MoO}_3$ . See on valge, vees vähelahustuv roheka läikega aine. Kuumutamisel sublimeerub. Taandajatega Mo(VI) ühendite lahustele toimimisel tekitavad nn. "sinised oksiidid". Need ei ole kindla koostisega ühendid, sisaldavad nii VI- kui ka V-valentset Mo. "Sinised oksiidid" esinevad ka volframil, kuid nende moodustumine ei ole nii tundlik kui molübdeenil. Tähtsam volframi oksiid on kollane pulbritaoline volfram(VI)oksiid ( $\text{WO}_3$ ). Vees ja hapetes ei lahustu, kuid lahustub hästi leelistes.

Molübdeenhappe sooli nimetatakse molübdaatideks, volframbahappe sooli volframaatideks. Nad moodustavad isopolü- ja heteropolü-ühendeid. Volfram moodustab 2 karbiidi  $\text{W}_2\text{C}$  ja  $\text{WC}$ . Need on väga kõvad kõrge sulamistemperatuuriga ained.

## K a t s e d .

### 1. $\text{MoO}_3$ saamine ja omadused.

Väiksesse portselantiiglisise asetatakse mõned ammooniummolübdaadi kristallikesed ja soendatakse põletil valge suitsu eraldumiseni. Tekkiv kollane molübdeen(VI)oksiid muutub seistes valgeks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Tiigel kaetakse kaanega ja kuumutatakse puhkpõletil. Temperatuuril, mis on lähedane sulamistemperatuurile  $\text{MoO}_3$ , sublimeerub ja sadestub tiigli kaanele sädelevate kristallidena.

Mõnele  $\text{MoO}_3$  kristallikesele lisatakse leelise lahjendatud lahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 2. Molübdeenhappe saamine.

1 ml ammooniummolübdaadilahusele lisatakse tilkhaaval umbes 1 ml 10 %-list lämmastikhapet. Saadud sade jagatakse kahte ossa. Uuritakse 2 N soolhappe ja 20 %-lise naatriumhüdrosiidi toimet sademesse.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 3. Molübdeenhappetiosoolade ja molübdeensulfiidi saamine.

1 - 2 ml ammooniummolübdaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust ja juhitakse läbi väävelsiniku vool.

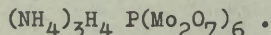
Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

Lahust hapustatakse 2 N soolhappega ja kuumutatakse nõrgalt.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 4. Ammooniumfosformolübdaadi saamine.

1 ml ortofosforhappe (või tema lämmastikhappega hapustatud soola) lahusele lisatakse 1 ml lämmastikhappega hapustatud ammooniummolübdaadilahust. Katseklaasi kuumutatakse. Sadestub kollane kristalne ammooniumfosformolübdaat -



Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 5. Molübdeensinise saamine.

Väiksesse portselantiiglisse valatakse 1 - 2 ml ammooniummolübdaadilahust. Lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Lahus aurutatakse peaaegu kuivaks ja lastakse siis jahtuda. Mass muutub siniseks molübdeensinise tekke tõttu. Seda reaktsiooni kasutatakse molübdeeni tõestamiseks.

## 6. WO<sub>3</sub> saamine ja omadused.

a) Tiigli kaanel kuumutatakse väikest hulka volframhapet puhkpõleti leegis. Moodustub valge volfram(VI)oksiid.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Mõnd ammooniumvolframaadi kristallikest kuumutatakse tiigli kaanel puhkpõleti leegis (u. 800° C).

Milline aine moodustub?

Lisada volfram(VI)oksiidile erinevates katseklaasides 2 N soolhapet ja naatriumhüdrosiidi. Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 7. Volframhappe saamine ja omadused.

a) 5 - 6 tilgale ammooniumvolframaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka kontsentreeritud soolhapet. Tekib valge sade.

Teha kindlaks, kas sade lahustub 2 N soolhappes ja leeliselahuses.

b) 2 ml ammooniumvolframaadilahusele lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud soolhapet. Sade eraldatakse tsentrifugimisel lahusest ja pestakse soolhappesega nõrgalt hapustatud veega, **kuivatatakse õhu käes või kuivatuskapis temperatuuril 60 - 70° C.**

#### 8. Ammooniumparavolframaadi valmistamine.

Portselankaussi valatakse 20 ml ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust, lisatakse portsjonitena 8 g värskest valmistatud volframhappe suspensiooni ja segatakse kogu aeg mehhaanilise segaja abil. Kui suurem osa volframhapet on lahustunud, siis filtritakse. Lahust aurutatakse kristallide tekkeni. Kristallid eraldatakse filtrimisel ja kuivatatakse.

#### 9. Volframsulfiidi saamine.

1 ml ammooniumvolframaadilahusele lisatakse 1 ml ammooniumsulfiidilahust. Hapustatakse 2 N soolhappesega. Sade neel helepruun WS<sub>3</sub>.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 10. Volfram(VI) ühendite taandamine.

2 ml ammoniumvolframaadilahusele lisatakse 3 - 5 tilka lahjendatud soolhapet ja tükike tsinki.

Sadestub volfranhape ning lahus muutub siniseks.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .  
Lahused: NaOH.  
Töövahendid: väike portselantiigel, puhkpõleti, tiigli kaas.
2. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (10 %), HCl (2N), NaOH (20 %).
3. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.), HCl (2 N).  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
4. Lahused:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (2N),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .
5. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
6. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .  
Lahused: HCl (2N), NaOH.  
Töövahendid: puhkpõleti, tiigli kaas.
7. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , HCl (2N ja konts.), NaOH.
8. Lahused:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (suspensioon).  
Töövahendid: mehhaaniline segaja.
9. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , HCl (2N).
10. Tahked ained: Zn (tükikesed).  
Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , HCl (2 N).

## XVII. MANGAAN.

Mangaan (Mn) asetseb elementide perioodilisuse süsteemi VII rühmas, mangaani alarühmas. Mangaani välises elektronkihis on kaks elektroni. Mangaan esineb ühendites positiivselt kahe-, kolme-, nelja-, kuue- ja seitsmevalentsena.

Looduses leidub teda ühenditena. Tähtsamad on püroluusiit ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ), hausmanniit ( $Mn_3O_4$ ) ja brauniit ( $Mn_2O_3$ ).

Kompaktsena kattub ta õhus õhukese oksiidikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdatsiooni eest, Pulbriline mangaan on küllaltki reaktsioonivõimeline.

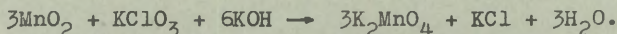
Suuremat osa toodetud metalsest mangaanist kasutatakse sulamite valmistamisel.

Mangaan(II)oksiidi saadakse kaudselt.  $MnO$  on vees lahustumatu rohelise värvusega ühend. Reageerimisel hapetega tekitavad  $Mn^{++}$  soolad. Viimased on suuremalt osalt õrnroosa värvusega ja lahustuvad vees hästi. Mangaan(II)hüdroksiid on aluseliste omadustega.

Mangaan(III)oksiid on musta värvusega tahke aine. Druunikasmust mangaan(III)hüdroksiid on vees praktiliselt lahustumatu väga nõrk alus. Tema soolad on vähepüsivad ega ole olulise tähtsusega.

Kõige stabiilsem oksiid tavalistes tingimustes on musta värvusega vees lahustumatu  $MnO_2$ . Mangaan(IV)oksiid ja tema hüdraadid on amfoteersed. Happelisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse manganitideks.  $MnO_2$  on oksüdeerivate omadustega. Seda asjaolu kasutatakse laboratoorses praktikas kloori saamisel. Mangaan(IV)oksiidi kokkusulatamisel leelistega tugevamate oksüdeerijate juuresolekul  $Mn^{4+}$  oksüdeerub  $Mn^{6+}$ .

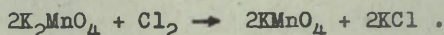
Näiteks:



Rohelise värvusega ühendit  $K_2MnO_4$  nimetatakse kaaliummangaanaadiks. Mangaanaadid ( $H_2MnO_4$  soolad) on püsivad vaid tugevalt

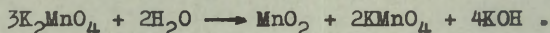
leeliselises keskkonnas. Nii hapet kui ka vastavat ( $MnO_3$ ) ei ole vabana eraldatud.

Kõik  $Mn^{6+}$  ühendid on tugevad oksüdeerijad. Tugevate oksüdeerijate juuresolekul muutuvad mangaanaadid  $Mn^{7+}$  ühenditeks - permanganaatideks.



Vastav hape ( $HMnO_4$ ) on tuntud vaid vesilahuses.  $MnO_4$  on violetse värvusega. Tema tuntuim sool on  $KMnO_4$ .

Permanganaadid on väga tugevad oksüdeerijad. Redutseerimisproduktid happelises keskkonnas on  $Mn^{2+}$  soolad, neutraalises keskkonnas  $MnO_2$ , aluselises keskkonnas tekivad algul mangaanaadid, mis hiljem lagunevad, näiteks:



#### K a t s e d .

#### 1. Metalse mangaani saamine aluminotermilisel meetodil.

Katse teostada tõmbekapis!

Lähteainena metalse mangaani saamisel kasutatakse  $Mn_3O_4$ . Viimast saadakse mangaan(IV)oksiidi kuumutamisel portselan-tiiglis temperatuuril 1000 - 1100° C.

Valmistatakse segu, mis koosneb 10,4 g  $Mn_3O_4$ , 2,8 g alumiiniumtolmust ja 1,8 g kaltsiumoksiidist. Komponentid segatakse hästi läbi ja puistatakse tiiglisse ning kaetakse süüteseguga. (Vt. "Metalse kroomi saamine...")

Segu süüdatakse. Silmas pidada ettevaatusabinõusid!

#### 2. Metalse mangaani omadused.

Väikesele mangaanitükikesele lisatakse 1 - 2 ml lahjendatud soolhapet.

Teostada analoogiline katse, kuid lahjendatud soolhappe asemel kasutada kontsentreeritud hapet.

Uurida samal viisil mangaani suhtumist väävel- ning lämmastikhappesse.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

3. Mangaan(II)hüdroksiidi saamine ja omadused.

1 - 2 ml  $Mn^{++}$  soola lahusele lisatakse lahjendatud leelise lahust. Millise värvusega sade tekib? Loksutada katseklaasi. Mispärast muutus sademe värvus? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Mangaan(II)hüdroksiidi sade saadakse uuesti. Sade jagatakse koos vedelikuga kahte katseklaasi. Ühele osale lisatakse juurde soolhapet, teisele leeliselahust liias. Kirjeldada tulemusi. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

4. Mangaan(II)sulfiidi helerohelise isomeeri valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

100 ml vees lahustatakse 10 g mangaan(II)kloriidi. Lisatakse juurde umbes 0,1 g kaaliumoksalaati ja kuumutatakse keemiseni. Siis lisatakse ammooniumhüdroksiidi ning küllastatakse kuumalt väävelvesinikuga. Esialgu eraldub mangaan(II)sulfiidi roheline ja punase modifikatsiooni segu. Edasisel kuumutamisel muutub punane modifikatsioon püsivamaks roheliseks modifikatsiooniks.

Väävli eraldamiseks keedetakse saadud produkti kolm korda värskelt valmistatud värvusetu ammooniumsulfiidiga.

Filtreeritakse, pestakse väävelvesiniku veega, siis etüülalkoholiga ja lõpuks eetriga. Kuivatatakse eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

5.  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

25 g hästi peenestatud pürolusiiti segatakse 25 g 50%lise väävelhappega, kuumutatakse temperatuurini  $300^\circ C$  ja lisatakse veel 12,5 g väävelhapet. Segatakse ja kuumutatakse temperatuurini  $750^\circ C$ .

Saadud mass välatakse 50 ml vette. Kuumutatakse (kogu aeg segada!) umbes pool tundi. Lastakse seista ja dekanteeritakse destilleeritud veega seni, kui kogu mangaan(II)sulfaat on välja pestud.

Lahused ühendatakse, kuumutatakse ja küllastatakse vases eraldamiseks väävelvesinikuga. Filtreeritakse, hapustatakse filtraati lahjendatud väävelhappega ja aurutatakse lahust kuni erikaaluni 1,48 - 1,54.

Lahusel lastakse jahedas kohas üks ööpäev seista, eraldatakse kristallid filtreerimisel Büchneri lehtriga. Kristalle pestakse külma destilleeritud veega.

#### 6. Kaaliummanganaadi saamine ja omadused.

Kuiva katseklaasi asetatakse 4 - 5 kaaliumkloraadi kristalikest ja hernerasuurune tükike kaaliumhüdrosiidi. Seggu kuumutatakse sulamiseni. Siis visatakse katseklaasi 2 - 3 mangaan(IV)oksiidi väikest tükikest ja kuumutatakse veel 3 - 5 minutit. Tekib rohelise värvusega suland.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kahte katseklaasi tilgutatakse 3 - 5 tilka kaaliummanganaadilahust. Esimesse katseklaasi lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud väävelhapet. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 2 - 3 naatriumsulfiti kristalikest ja kuumutatakse kergelt.

Esimeses katseklaasis muutub lahus värvusetuks, teises tekib sade. Mispärast?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 7. Kaaliumpermanganaadi saamine.

Osale eelmises katses saadud kaaliummanganaadilahusele lisatakse mõni tilk kloorivett. Lahuse värvus muutub violetseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Kaaliumpermanganaadi omadused.

Igsühte kolmest katseklaasist valatakse 3 - 5 tilka  $\text{KMnO}_4$ -lahust. Nüüd lisatakse esimesse katseklaasi 2 - 3 tilka lahjendatud väävelhapet, teise destilleeritud vett, kolmandasse kaaliumhüdrosiidilahust.

Lõpuks lisatakse igasse katseklaasi tilkhaaval naatriumsulfitilahust katseklaasis oleva lahuse värvuse muutumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 9. Kaaliumpermanganaadi lagunemine kuumutamisel.

Raskesti sulavast klaasist katseklaasi asetatakse 4 - 5 kaaliumpermanganaadi kristallikest. Katseklaasi kuumutatakse tugevasti. Milline gaas eraldub?

Kuumutatakse seni, kuni kogu  $\text{KMnO}_4$  on lagunenu. Pärast jahtumist töödeldakse jääki veega. Millise värvusega on tekkinud lahus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 10. Mangaan(VII)oksiidi saamine ja omadused.

Mõnele kaaliumpermanganaadi kristallikesele portselan-tiiglis lisatakse pipetist 2 - 3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Toimub tormiline reaktsioon. Tekkiv  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  laguneb kohe ja moodustuv pruun  $\text{MnO}_2$  lendab helvestena laiali.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: alumiiniumipulber,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  
magneesiumlint.

Töövahendid: portselantiigel, puhkpõlet, liivavann.

2. Tahked ained: metalne mangaan (tükkkestena).

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  
 $\text{HNO}_3$  (2 N ja konts.).

3. Lahused:  $\text{MnSO}_4$  või  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HCl}$  (2 N).

4. Tahked ained:  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Lahused:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 %), värskest valmistatud värvusetu  
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  etüülalkohol, eeter,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi.

Töövahendid: Kippi aparaat väävelvesiniku saamiseks,  
esikaator kontsentreeritud väävelhappega,  
Büchneri lehter, imipudel.

5. Tahked ained:  $\text{MnO}_2$ .

Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 %),  $\text{BaCl}_2$ .

Töövahendid: uhmer ja uhminui, termomeeter, termopaar,  
Kippi aparaat väävelvesiniku saamiseks,  
Büchneri lehter, impudel, veevann.

6. Tahked ained:  $KClO_3$ ,  $KOH$ ,  $MnO_2$ ,  $Na_2SO_3$ .  
Lahused:  $K_2MnO_4$ ,  $H_2SO_4$  (2 N).
7. Lahused:  $K_2MnO_4$ , kloorivesi.
8. Lahused:  $KMnO_4$ ,  $H_2SO_4$  (2 N),  $KOH$  (10 %),  $Na_2SO_3$ .
9. Tahked ained:  $KMnO_4$ .  
Töövahendid: raskesti sulavast klaasist katseklaas.
10. Tahked ained:  $KMnO_4$ .  
Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.).

### XVIII. RAUD.

Raud (Fe), koobalt (Co) ja nikkel (Ni) asetsevad elementide perioodilisuse süsteemi VIII rühmas, kus nad moodustavad ühe triaadi - raua triaadi. Nende elementide välises elektronkihis on 2 elektroni, eelviimases vastavalt 14, 15 ja 16 elektroni. Ühendites esinevad nad peamiselt positiivselt kahe- ja kolmevalentsetena. Raul on tüüpiline valents III, seevastu koobaltil, eriti aga niklil II.

Looduses esinevad nad peamiselt ühenditena. Suurem osa maakera ülemistes kihtides sisalduvast rauast on hapniku ühendites. Nendest on tähtsamad:

- a) punane rauamaak -  $Fe_2O_3$ ,
- b) magnet-rauamaak (magnetiit) -  $Fe_3O_4$ ,
- c) pruun rauamaak -  $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$ .

Rauda leidub looduses veel sideriidina ( $\text{FeCO}_3$ ) ja püriidina ( $\text{FeS}_2$ ). NSV Liidus asetsevad rikkalikud rauamaagi leiukohad. Tähtsamad on Uraalis, Krivoi Rogis, Kertsis jm. Rauavarude poolest on NSV Liit maailmas esikohal.

Metalne raud on hallika värvusega metall, tihedus 7,8. Kuivas õhus süsihappegaasi puudumisel säilib ta üsna hästi. Niiskuse, süsihappegaasi ja mõningate elektrolüütide juures olekul korrodeerub metalne raud kergesti. Moodustuv rooste koosneb peamiselt  $\text{Fe(III)}$ oksiidi hüdraadist.

Hapete suhtes ei ole raud kuigi vastupidav, välja arvatud kontsentreeritud väävelhape ja lämmastikhape.

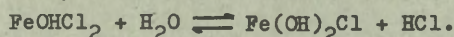
Raud(II)oksiid on vees ja leelistes lahustumatu musta värvusega ühend, lahustub hästi hapetes. Valge raud(II)hüdrosiid on aluseliste omadustega. Õhus seismisel oksüdeerub ta väga kergesti. Seetõttu on puhast  $\text{Fe(OH)}_2$  äärmiselt raske valmistada, kohe tekivad mitmesugused üleminekuvormid, mis on määratud pruuni värvusega.  $\text{Fe}^{2+}$ ioon on helesinise värvusega. Sooladest on tähtsamad  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - rauavitriol ja  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Mohri sool.

$\text{FeS}$  on musta värvusega, lahustub lahjendatud soolhappes.

$\text{Fe(III)}$ oksiid on punakaspruuni värvusega. Vees ei lahustu.

$\text{Fe(III)}$ hüdrosiidil on peale aluseliste omaduste ka nõrgad happelised omadused. Värskest valmistatud  $\text{Fe(OH)}_3$  lahustub leeliste kuumade kontsentreeritud lahustes. Happelisele funktsioonile (happele  $\text{HFeO}_2$ ) vastavaid sooli nimetatakse ferrititeks.

$\text{Fe}^{3+}$ ioon on värvusetu. Raud(III)soolade vesilahuste kollane värvus on tingitud hüdrolüüsist.



Kõrgemal temperatuuril võib raud(III)kloriidist valmistada  $\text{Fe(OH)}_3$  kolloidlahus.

Kuuevalentsed raua ühendid saadakse erilistes tingimustes. On tuntud ferraadid -  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  soolad. Praktilist täht-

sust neil ei ole. Nad on tugevate oksüdeerivate omadustega ja lagunevad kergesti.

Raud moodustab palju kompleksühendeid, näiteks kollane veresool -  $K_4[Fe(CN)_6]$ , punane veresool -  $K_3[Fe(CN)_6]$  jt.

## K a t s e d .

### 1. Metalse raua omadused.

Väiksele rauatükikesele lisatakse 1 - 2 ml lahjendatud soolhapet. Teise katseklaasi lisatakse rauatükikesele kontsentreeritud soolhapet. Teostada katse ka väävel- ning lämmastikhappegaga.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 2. Tsingi ja tinaga kontaktis oleva raua korrosioon.

Faberiklambri vahele paigutatakse tükk metalset tsinki, teise klambri vahele tükk tina. Klambriid koos metalliga asetatakse erinevatesse katseklaasidesse. Mõlemasse katseklaasi valatakse nii palju destilleeritud vett, et klambriid oleksid üleni vees, lisatakse 2 - 3 tilka lahjendatud väävelhapet ja sama arv tilku punast veresoola. Lahuseid segatakse klaaspulgaga.

Mõne aja pärast tekib ühes katseklaasis sinine värvus. Millest on see tingitud?

Selgitada nähtust.

### 3. Raud(II)hüdrosiidi saamine ja omadused.

3 - 5 tilgale värskelt valmistatud rauavitriolilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud leeliselahust. Sadestub valge  $Fe(OH)_2$ , mis oksüdatsiooni tõttu muutub lõpuks punakaspruuniks.

Kirjutada raud(II)hüdrosiidi saamise ja oksüdatsiooni-reaktsiooni võrrandid.

Rauavitriolilahus valmistada vahetult enne katset.

Uurida raud(II)hüdrosiidi lahustuvust soolhappes ja leelise liias.

4. Raud(II)soolade reaktsioonid väävelvesiniku ja ammooniumsulfiidiga.

Kahte katseklaasi valatakse 1 - 2 ml  $\text{FeSO}_4$ -lahust. Esimesse katseklaasi juhitakse gaasilist väävelvesinikku, teise lisatakse 1 - 2 ml ammooniumsulfiidilahust.

Kirjeldada katse tulemus.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

5. Raud(II) ühendite taandavad omadused.

Kolme katseklaasi valatakse 1 - 2 ml  $\text{FeSO}_4$ -lahust. Lahust hapustatakse mõne tilga lahjendatud väävelhappega. Esimesse katseklaasi lisatakse 2 - 3 tilka broomivett, teise kaaliumdikromaadilahust, kolmandasse kaaliumpermanganaadilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

6.  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Soolhappes ( $e = 1,18$ ) lahustatakse 25 g raualaaste. Arvutada vajalik soolhappe hulk. Raualaaste tuleb võtta liias, et vältida raud(II)kloriidi oksüdeerumist.

Kui reaktsioon on lõppenud, kuumutatakse segu keemiseni ja filtreeritakse portselankaussi. Viimane on eelnevalt määrastatud kontsentreeritud soolhappega. Et vältida oksüdeerumist, tuleb kuumutamine ja filtreerimine läbi viia süsihappegaasi atmosfääris. Filtraat aurutatakse kokku portselankaasis veevannil kristallisatsiooni alguseni. Operatsioon viiakse läbi süsihappegaasi atmosfääris. Selleks asetatakse portselankausi kohale tagurpidi pööratud lehter, mis on kummivooliku abil ühendatud Kippi aparaadi kraaniga.

Eraldunud kristallid kuivatatakse algul filterpaberi tükkikeste vahel, edasi  $30^\circ \text{C}$  temperatuuril süsihappegaasi atmosfääris.

Kaaluda produkt ja arvutada saagise protsent.

### 7. FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

20 %-lise väävelhappega töödeldakse 25 g raualaaste. Kuumutatakse, kuni raud enam ei lahustu. Segu kuumutatakse keemiseni ja saadud lahus filtreeritakse portselankaussi. Viimane on eelnevalt määrastatud väävelhappega. Lahus jäetakse toatemperatuuril seisma. Järgmisel päeval eraldatakse kristallid filtreerimise teel Büchneri letriga emalahusest, pestakse algul veega, siis etüülalkoholiga. Kristallid kuivatatakse filterpaberi vahel.

Aine kaaluda ja arvutada saagise protsent.

### 8. Mohri soola valmistamine.

Kaalutakse 5 g ammooniumsulfaati ja sellega ekvivalentne hulk raud(II)sulfaati. Mõlemad ained peenestatakse ja lahustatakse eraldi. Valmistatakse mõlema komponendi küllastatud lahus temperatuuril 70° C.\*

Lahused peavad olema täiesti läbipaistvad. Vajaduse korral tuleb filtreerida.

Lahused hapustatakse väävelhappega. Neid kuumutatakse temperatuurini 70° C ja valatakse kokku. Kogu aeg tuleb hoolikalt segada. Jäetakse seisma 2 tunniks.

Saadud kristallid eraldatakse lahusest filtreerimisel Büchneri letriga, pestakse väikese hulga külma veega, kuivatatakse filterpaberi abil ja kaalutakse.

Arvutada saagise protsent.

### 9. Raud(III)hüdroksiidi saamine ja omadused.

2 - 3 ml raud(III)kloriidi lahusele lisatakse 1 - 2 ml naatriumhüdroksiidilahust. Moodustuv punakaspruun sade koos lahusega jagatakse kahte ossa. Esimesele osale lisatakse lahjendatud soolhapet, teisele kuuma kontsentreeritud leeliselahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

\* Temperatuuril 70° lahustub 266 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 100 g vees ja 89,6 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 g vees.

10. Raud(III) ühendite oksüdeerivad omadused.

Kahte katseklaasi valatakse 2 - 3 ml raud(III)kloriidi lahust. Esimesele lisatakse 1 - 2 ml väävelvesinikuvett, teisele kaaliumjodiidilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

11. Raud(III)soolade hüdrolüüs.

A. Paar raud(III)kloriidi kristallikest lahustatakse 1 - 2 ml destilleeritud vees.

Milline on saadud lahuse reaktsioon lakmuse suhtes?

Kirjutada raud(III)kloriidi hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.

B. Raud(III)kloriidi lahusele lisatakse mõni tilk kontsentreeritud soolhapet. Mispärast muutub lahuse värvus?

C. 1 - 2 ml raud(III)kloriidi lahusele lisatakse 1-2 ml naatriumkarbonaadilahust.

Milline aine sadestub, milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

12. Raud(III)sulfaadi teke.

1 - 2 ml rauavitriolilahusele lisatakse 1 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 1 - 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

13. Veevaba raud(III)kloriidi valmistamine.

Würtzi kolbi asetatakse 10 g 6 - 7 cm pikkusi õhukesi raualaaste. Kolvi kael suletakse korgiga, mida läbib võimalikult lai klaastoru. Toru ots peab ulatuma raualaastude kihini. Kolb mähitakse asbestriidesse, asetatakse liivavannile ja kuumutatakse. Kolvi külgtoru ühendatakse kahe pesupudeli-ga. Esimene neist on tühi, teine täidetakse  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^-$  või NaOH-lahusega. Koigepealt täidetakse kolb süsihappegaasiga. Niiskuse kõrvaldamiseks juhitakse  $\text{CO}_2$  läbi kahe kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Siis alustatakse kloori läbijuhtimist. Ka kloor juhitakse enne läbi kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Umbes ühe tunni pärast katkestatakse kuumutamine ja kloori läbijuhtimine. Kui va süsihappegaasiga tõrjutakse kolvist kloor välja.

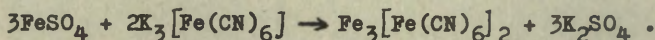
Produkti kättesaamiseks tuleb kolb purustada läikpaberile ning eraldada  $\text{FeCl}_3$  klaasikildudest ja reageerimata rauast.

Aine säilitatakse klaaskorgiga pudelis või purgis.

#### 14. Raua kompleksühendid.

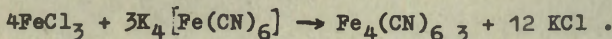
A. 2 - 3 tilgale värskelt valmistatud rauavitriolilahusele lisatakse 2 - 3 tilka punase veresoola lahust. Katseklaasi sisu lahjendatakse destilleeritud veega kolme milliliitriini.

Tekkinud sinist ühendit nimetatakse turnbulli siniseks. Reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $\text{Fe}^{2+}$  tõestamiseks.



B. 2 - 3 tilgale raud(III)kloriidilahusele lisatakse sama arv tilku kollase veresoola lahust. Lahjendatakse kolme milliliitriini.

Tekkinud sinist ühendit nimetatakse berliini (ka parisi, viini) siniseks. Reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $\text{Fe}^{3+}$  tõestamiseks.



#### 15. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ valmistamine.

17,5 g raud(III)sulfaati lahustatakse 50 ml vees, kuumutatakse keemiseni ning lisatakse väikeste portsjonite kaupa 6 - 8 ml kontsentreeritud lämmastikhapet.  $\text{NHO}_3$  lisatakse tõmbekapis, kuna eralduvad lämmastiku mürgised oksiidid. Ok-südatsiooni täielikkust kontrollitakse punase veresoola abil.

Kui  $\text{Fe}^{2+}$  on täielikult oksüdeerunud, siis lahjendatakse

se lahus 1 liitrini ja lisatakse ammooniumhüdrosiidi liias (kuni nõrga ammoniaagi lõhnani).

Eraldunud raud(III)hüdrosiidi pestakse 5 - 6 korda dekanteerimise teel destilleeritud veega, kuni pesuvesi enam ei lõhna ammoniaagi järele. Filtreeritakse läbi kurdfiltril ja pestakse kuuma veega seni, kui pesuveest ei saa tõestada  $\text{SO}_4^{2-}$  (proov baariumkloriidiga).

Niisket  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  lisatakse portsjonite kaupa 35 - 40° C kuumutatud kaaliumvesinikoksalaadi ( $\text{KHC}_2\text{O}_4$ )-lahusesse seni, kui ta veel lahustub.  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  lahuse valmistamiseks kaalutakse 22 g kaaliumvesinikoksalaati ja lahustatakse 50 ml vees.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  hüdrogeeli lahustamine ja kõik järgnevad operatsioonid tuleb läbi viia pimedas või punase tule valgusel, sest moodustuv aine (samuti ka  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ ) on valgustundlik.

Saadud lahus filtreeritakse, filtraat aurustatakse kokku kristallisatsiooni alguseni ja seejärel jahutatakse. Eraldunud kristallid filtreeritakse Büchneri lehtlil, pestakse algul veega, siis etüülalkoholiga. Kuivatatakse musta paberiga kaetud eksikaatoris.

Säilitatakse tumedas pudelis või musta paberiga kaetud nõus.

#### 16. Ferraadid.

Töö teostada tõmbekapis!

Katseklaasi, milles on mõni väike tükike karbonaadi- või kaaliumhüdrosiidi, lisatakse 3 - 5 tilka raud(III)kloriidilahust ning 2 - 3 tilka broomi. Segu soojendatakse gaasipõletil.

Katseklaasi sisu värvub punakasvioletseks kaaliumferraadi tekke tõttu.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: metalne raud (laastud).

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  
 $\text{HNO}_3$  (2 N ja konts.).

2. Tahked ained: metalne tsink, metalne tina.  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  .  
Töövahendid: kirjaklambrid.
3. Tahked ained:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused: NaOH (10 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N),  $\text{FeSO}_4$  .
4. Lahused:  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  .  
Töövahendid: Kippi aparaat väävelvesiniku saamiseks.
5. Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N),  $\text{FeSO}_4$ , broomivesi,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ,  $\text{KMnO}_4$
6. Tahked ained: metalne raud (laastud).  
Lahused: HCl (konts.).  
Töövahendid: suur portselankauss, Kippi aparaat süsihappegaasi saamiseks, veevann.
7. Tahked ained: metalne raud (laastud).  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 %), etiülalkohol (96 %).  
Töövahendid: suur portselankauss.
8. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N).  
Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, termomeeter, Büchneri lehter, imipudel.
9. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ , NaOH (10 % ja konts.), HCl (2 N).
10. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  vesi, KJ.
11. Tahked ained:  $\text{FeCl}_3$ .  
Lahused:  $\text{FeCl}_3$ , HCl (konts.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
12. Lahused:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (konts.).
13. Tahked ained: metalne raud (laastud),  $\text{MnO}_2$ .  
Lahused: Würtzi kolb, liivavann, Kippi aparaat süsinikdioksidi saamiseks, seade kloori saamiseks, 2 pesupudelit konts. väävelhappega, tühi pesupudel, pesupudel NaOH või  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ga, läikpaber, vasar.

14. Lahused:  $\text{FeSO}_4$  (värskelt valmistatud,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ,  
 $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  .
15. Tahked ained:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
 Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 %),  
 $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , veevann, Büchneri lehter,  
 imipudel, eksikaator, tumedast klaasist pudel.
16. Tahked ained:  $\text{KOH}$ .  
 Vedelikud: broom.  
 Lahused:  $\text{FeCl}_3$ .

#### XIX. KOOBALT JA NIKKEL.

Koobalt (Co) ja nikkel (Ni) kuuluvad koos rauaga nn. raua triaadi.

Metalne koobalt on hallikasvalge, õhu ja vee suhtes püsiv. On suhteliselt kõva metall.

Koobalt lahustub lahjendatud hapetes raskemini kui raud. Kuulub väga paljude sulamite koosseisu (pobedit jt.).

Tavalistes ühendites on koobalt peamiselt positiivselt kahevalentne. Kolmevalentne olek esineb eelistatult kompleksühendites.

$\text{Co}^{++}$  on roosakaspunase värvusega.

Aluseliste omadustega  $\text{Co}(\text{II})$ hüdroksoid hapendub  $\text{Co}(\text{III})$ -hüdroksoidiks võrdlemisi raskesti.  $\text{Co}(\text{II})$ hüdroksoid ei ole amfoteerne. Tema lahustuvus mõningates tugevates alustes seletub kompleksühendi moodustumisega. Kahevalentse koobalti tugevate hapete soolad on vees hästi lahustuvad. Hüdrolüüsi tõttu on lahustel happeline reaktsioon.

Koobalt(II)kloriidi kristallhüdraatide värvus oleneb

kristallvee molekulide arvust:

0 - helesinine, 4 - punane,  
1 - sinivioletne, 6 - roosa.

Lahuses võib koobalti soolade värvus olla mitmesugune, kuna  $\text{Co}^{++}$  hüdratatsioon oleneb temperatuurist.

Kolmevalentne koobalt esineb tsentraalaatomina väga paljudes kompleksühendites, nagu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  jne. Koordinatsiooniarv on peamiselt 6.

Nikkel on hõbevalge väga kõva metall, sarnaneb keemiliselt omadustelt üldjoontes koobaltile, kuid on vähem aktiivne.

Niklit kasutatakse väga laialdaselt sulamite koostises (invar, platiniit, nikeliin jt.). Niklit kasutatakse ka teiste metallide katmisel - nikeldamisel. Protsess viiakse läbi elektrolüütiliselt.

$\text{Ni}^{++}$  on rohelise värvusega.

Aluseliste omadustega õunrohelise värvusega nikkel(II)-hüdroksiid ei oksüdeeru õhu käes seismisel. Must nikkel(III)-hüdroksiid tekib nikkel(II)hüdroksiidi töötlemisel leelislikes keskkonnas tugevate oksüdeerijatega (näit. kloor, broom). Samal viisil võib saada koobalt(II)hüdroksiidist koobalt(III)-hüdroksiidi.

Kahevalentse nikli tugevate hapete soolad lahustuvad vees hästi ja lahustumisel hüdrolyüsuvad.

Tavalistes ühendites on nikkel peamiselt kahevalentne.

Nikkel moodustab palju kompleksühendeid, kus koordinatsiooniarv on 4 ja 6.

## K a t s e d .

### 1. Metalse koobalti saamine vesinikuga taandamisel.

Metallide taandamist oksiididest vesiniku abil on kõige parem läbi viia toruahjus (1). Oksiid asetatakse portselan- või kvartslaevukesse (2), viimane kvarts- või portselantorusse (3) ja kogu süsteem toruahju. Kuumutatakse vesiniku

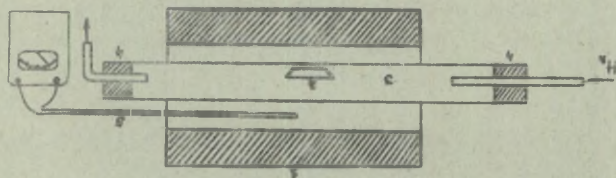
voolus kindlal temperatuuril ( $500^{\circ}\text{C}$ ). Toru on suletud tihedalt kummikorkidega (4). Et reaktsiooni käigus eraldub vesi, siis tuleb ahi asetada kaldu.

Temperatuuri määramiseks madalate temperatuuride puhul võib kasutada termomeetrit, kõrgematel temperatuuridel termopaari (5).

Toruahju asemel võib kasutada ka gaasipõleteid.

Vesiniku saadakse tavaliselt Kippi aparaadist. Enne toru juhtimist lastakse vesinik läbi kahe pesupudeli, mis on täidetud kontsentreeritud väävelhappega.

Peale aparatuuri koostamist (vt. joonis 12) tuleb kõigepealt kontrollida, kas aparatuur on täiesti hermeetiline. Selleks lastakse süsteemist läbi vesiniku vool ja siis suletakse gaasi ärajuhtiva toru ava. Kui süsteem on täiesti hermeetiline, siis lakkab vesiniku eraldumine Kippi aparaadist.



Joonis 12.

Nüüd lastakse aparatuurist läbi tugev vesiniku vool, et tõrjuda välja õhku. Mõne aja pärast kogutakse süsteemist väljuvat vesinikku vee all katseklaasi ja kontrollitakse tema puhtust. Kui vesinik enam õhku ei sisalda, siis hakatakse toru kuumutama. Samaaegselt juhitakse läbi vesinikku. Vesiniku läbijuhtimiskiiruseks valitakse 1 - 2 mullikest sekundis.

Reaktsiooni lõppu on raske kindlaks määrata, seda võib otsustada kaalu või värvuse muutuse järgi. Kui reaktsioon lakkab, siis lakkab ka vee avaldumine. Ka selle alusel võib otsustada reaktsiooni lõpu üle, kuigi väga ligikaudselt.

Tavaliselt kulgeb reaktsioon 20 - 40 minutit. Pärast reaktsiooni lõppu lastakse süsteem vesiniku voolus jahtuda, aparatuur võetakse lahti ja tekkinud produkt kaalutakse. Saagis on kvantitatiivne.

Mingil juhul ei tohi aparatuuri kuumalt lahti võtta. Võib plahvatada!

Metalse koobalti saamiseks kaalutakse 12 g koobalt(II)-oksiidi ja taandatakse vesinikuga temperatuuril 400° C.

### 2. Koobalt(II)hüdrosiidi saamine ja omadused.

1 ml-le koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse mõni tilk naatriumhüdrosiidilahust. Moodustub sinise värvusega aluselise soola sade. Lahust koos sademega kuumutatakse, kusjuures enne kuumutamist lisatakse juurde veel mõned tilgad naatriumhüdrosiidi. Sademe värvus muutub roosaks.

Millest on see tingitud? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Kahes erinevas katseklaasis uuritakse koobalt(II)hüdrosiidi lahustuvust lahjendatud soolhappes ja leelise liias.

Millised on tulemused?

### 3. Koobalti soolade värvuse muutus.

Katseklaasis kuumutatakse 1 - 2 ml koobalt(II)kloriidilahust. Lahuse roosakaspunane värvus muutub sinivioletseks. Jahtumisel taastub roosakaspunane värvus.

Anda katse selgitus.

### 4. Koobalt(II)sulfiid.

3 - 5 tilgale koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse 1 - 2 tilka ammooniumsulfiidilahust. Kas tekkinud sade lahustub lahjendatud hapetes? Tulemused?

### 5. Koobalt(III)oksiidi saamine ja omadused.

Eelnevalt konstantse kaaluni viidud väikeses portselan-tiiglis kuumutatakse 0,1 g koobalt(II)nitraati. Kui reaktsioon on lõppenud, kaalutakse tiigel uuesti (enne lastakse tiiglit eksikaatoris jahtuda).

Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada saagise protsent.

Väike hulk saadud ainet asetatakse katseklaasi ja töödeldakse 3 - 5 tilga kontsentreeritud soolhappega (tõmbekapis!).

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 6. Koobalt(III)hüdroksiidi saamine ja omadused.

Kahte katseklaasi valatakse umbes 1 ml koobalt(II)kloriidilahust, esimesse lisatakse mõned tilgad broomivett, teise 3 %-list vesinikperoksiidi. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 3 - 5 tilka naatriumhüdroksiidilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Sade eraldatakse lahusest tsentrifuugimisel. Sademele lisatakse mõned tilgad kontsentreeritud soolhapet (tõmbekapis!). Kuumutatakse.

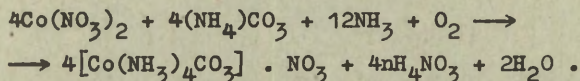
Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 7. Karbonaatotetraammiinkoobalt(III)nitraadi

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  valmistamine.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



10 g veevaba koobalt(II)karbonaati lahustatakse lahjendatud lämmastikhappes. Hape lisatakse portsjonitena ja pidevalt segatakse klaaspulgaga kuni süsihappegaasi eraldumise lõppemiseni.

Nii saadakse lahus nr. 1.

Koobalt(II)karbonaadi asemel võib kasutada ka koobalt(II)nitraati. Enne tuleb välja arvutada viimase hulk, mis on ekvivalentne 10 g koobalt(II)karbonaadiga.

Lahuse nr. II valmistamiseks lahustatakse 50 g ammoonium-

karbonaati ja 125 g ammoniaagi kontsentreeritud lahust 250 ml vees.

Lahused nr. I ja II segatakse ning neist juhitakse 3 - 4 tunni jooksul läbi tugev õhuvool (kuidas seda teostada?).

Nüüd aurutatakse lahust veevannil kuni ruumalani 150 ml, kusjuures kogu aeg lisatakse väikeste portsjonite kaupa tahket ammooniumkarbonaati.

Lahus filtreeritakse kuumalt ja aurutatakse ruumalani 100 ml.

Siis jahutatakse. Eraldunud kristallid pestakse 50 %-lise etüülalkoholiga ja kuivatatakse.

Kristallide eraldamine lahusest viiakse läbi Büchneri leetri abil.

Saagis on ligikaudu 10 g.

#### 8. Koobalt(III)ammoniaakaadi valmistamine.

2 - 3 tilgale koobalt(III)kloriidilahusele lisatakse sama arv tilku ammooniumkloriidi ja seejärel ammoniaagi kontsentreeritud lahuse liig. Moodustub roosakaspunane värvus.

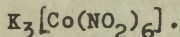
Saadud lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 3 %-list vesinikperoksiidi. Moodustuva  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  tekke tõttu muutub lahuse värv kollaseks.

#### 9. Kaaliumkoobaltnitriti moodustumine.

2 - 3 tilgale koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse 2 ml kaaliumnitritilahust. Nüüd hapustatakse lahust 1 - 2 tilga kontsentreeritud äädikhappega.

Kuumutatakse nõrgalt (tõmbekapis!).

Eralduvad lämmastikoksiidid ning sadestub kollane



Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 10. Metalse nikli valmistamine vesinikuga taandamisel.

Seadis on analoogiline koobalti saamise seadisega. Vesinikuga taandamiseks kuumutatakse 1 g nikkel(III)oksiidi puhta ja kuiva vesiniku voolus temperatuuril 350 - 450° C.

Uuritakse reaktsiooniproducti magnetilisi omadusi ja lahustuvust lahjendatud soolhappes. Tulemused?

11. Nikkel(II)hüdrosiidi saamine ja omadused.

3 - 5 tilgale nikkel(II)sulfaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka leelise lahjendatud lahust. Kas tekkinud sade lahustub soolhappe lahjendatud lahuses ja leelise liias?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

12. Nikkel(III)hüdrosiidi saamine ja omadused.

Töö teostada tõmbekapis!

2 - 3 tilgale nikkel(II)sulfaadilahusele lisatakse broomivett liias ja 2 - 3 tilka naatriumhüdrosiidilahust.

Milline aine sadestub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Eraldada sade lahusest. Lisada sademele 2 - 3 tilka kontsentreeritud soolhapet ja kuumutada.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand:

13. Nikkel-ammooniumsulfaadi valmistamine.

Valmistatakse eraldi küllastatud lahused: a) 3,5 g nikkel(II)sulfaadist; b) 2 g ammooniumsulfaadist. Soolade lahustuvus tehakse kindlaks tabeli abil. Mõlemad lahused valatakse kokku. Jahutatakse. Kristallid eraldatakse lahusest Büchneri lehtri abil, pestakse jäätükke sisaldava külma veega ja siis etüülalkoholiga. Kristallid kuivatatakse toatemperatuuril ja kaalutakse.

Arvutatakse saagise protsent.

14. Heksaamiinnikkel(II)kloriidi valmistamine.

3 - 5 g nikkel(II)kloriidi lahustatakse võimalikult väheses hulgas vees ja lisatakse ammoniaagi kontsentreeritud lahust. Eraldub nikkel(II)hüdrosiid. Sade lahustatakse ammoniaagi kontsentreeritud vesilahuses. Siis juhitakse lahusest läbi tugev õhuvool 30-45 minuti jooksul, et oksüdeerida lahuses lisandina olevaid koobalti ühendeid. Filtreeritakse Büchneri lehtlil. Filtraadile lisatakse juurde lahus, mis on valmistatud ammoniaagi kontsentreeritud lahusest ja ammooniumkloriidi kontsentreeritud lahusest võrdsetes ruumalades.

Täielikuks sadestamiseks on vaja 4 g nikkel(II)kloriidi kohta 10 ml seda lahust.

Sadet pestakse dekanteerimisel 1 - 2 korda ammoniaaki sisaldava ammoniumkloriidilahusega, ammoniaagi alkoholse lahusega ja lõpuks puhta etüülalkoholiga.

Produkt kuivatatakse 40° C juures ja säilitatakse tihe-  
da korgiga pudelis.

#### Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: CoO.

Töövahendid: toruahi, autotrafo, kuumutamistoru (kvartsist või portselanist), laevuke (kvartsist või portselanist), termomeeter või tefmopaar, Kippi aparaat vesiniku saamiseks, 2 pesu-  
pudelit kontsentreeritud väävelhappega.

2. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, NaOH, HCl (2N).

3. Lahused: CoCl<sub>2</sub>.

4. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, HCl (2N), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2N), HNO<sub>3</sub> (2N).

5. Tahked ained: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Lahused: HCl (konts.).

Töövahendid: väike portselantiigel.

6. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, broomivesi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %), HCl (konts.).

Töövahendid: tsentrifuug.

7. Tahked ained: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub> või Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Lahused: HNO<sub>3</sub> (2N), NH<sub>4</sub>OH (konts.), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (50 %).

Töövahendid: veevann, Büchneri lehter ja imipudel, sea-  
dis õhu läbijuhtimiseks.

8. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>OH (konts.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %).

9. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub> (värskelt valmistatud), CH<sub>3</sub>COOH  
(konts.).

10. Tahked ained:  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2N).  
Töövahendid: vt. katse 1.
11. Lahused:  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  (2N).
12. Lahused:  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  (konts.), broomivesi.
13. Tahked ained:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  
Lahused:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %).  
Töövahendid: Büchneri lehter ja imipudel.
14. Tahked ained:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
Lahused:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %).  
Töövahendid: seadis õhu läbijuhtimiseks, Büchneri lehter ja imipudel.

## XX. VASK. HÕBE.

Vask (Cu) ja hõbe (Ag) kuuluvad koos kullaga (Au) vase alarühma. Viimane asub perioodilisuse süsteemi I rühmas, kus ta moodustab kõrvalalarühma. Vase alarühma elemendid esinevad ühendites positiivse valentsiga. Neil on tuumast kaugeim 18-elektroniline kiht mittetäielikult stabiliseerunud ning võib osaliselt elektrone kaotada. See tingib suurema positiivse valentsi kui 1. Vasele on kahevalentne olek iseloomusavam kui ühevalentne. Looduses esineb vask peamiselt ühenditena - vasepüriit ( $\text{CuFeS}_2$ ), vasklääk ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), punane vasemaak ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malahhiit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Hõbe esineb peamiselt ehedalt.

Vaske kasutatakse laialdaselt sulamites (pronksid, valgevased, uus hõbe, Dewarda sulam jt.). Hea elektrijuhtivuse tõt-

tu kasutatakse vaske elektrijuhtmetes, hõbedat metallide katmiseks (hõbetamine) ja sulamites.

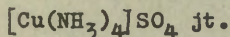
Vask on punaka värvusega pehme metall, kuulub suhteliselt inertsete elementide hulka. Hapetest reageerib lämmastikhapetega ja kontsentreeritud väävelhapetega.

Metallne hõbe on valge, pehme, keemiliselt võrdlemisi inaktiivne, lahustub lämmastikhappes, õhus seistes kattub musta sulfiidi korraga.

Must vask(II)oksiid on vees lahustumatu. Helesinise värvusega vees lahustumatu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  saadakse kaudselt. Lahustub vähesel määral kuumades kontsentreeritud leelistes. Seega ilmneb teatud amfoteersus. Hüdratiseerunud kahevalentne vaseioon on sinise värvusega. Veevaba vask(II)sulfaat on valge, vask(II)kloriid tumepruun, vask(II)nitraat valge.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nimetatakse vasevitrioliks.

Vask(I)oksiid on punase värvusega, vees peaaegu lahustumatu. Vask(I)hüdrosiid on keskmise tugevusega alus. Ei ole amfoteerne.

Vask moodustab mitmeid kompleksühendeid, nagu

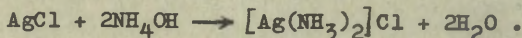


Hõbe(I)oksiid on pruuni värvusega. Laguneb juba 150 - 200° temperatuuril.

Tuntud on ka  $\text{AgOH}$ , mis kuulub tugevate aluste hulka.

Hõbenitraat on tähtsaim hõbeda ühend. Lahustub vees hästi. Kasutatakse arstiteaduses ("põrgukivi" nime all) ja peeglitööstuses. On tähtis veel seetõttu, et teda kasutatakse lähteainena teiste hõbeda ühendite saamisel. Sulfaat on vees vähelahustuv.

Suure tähtsusega on hõbeda halogeniidid. Need ei lahustu vees ja hapetes, lagunevad valguse toimel, eraldub metallne hõbe. See on fotograafilise protsessi aluseks. Hõbehalo-geeniidid lahustuvad ammooniumhüdrosiidis ja naatriumtiosulfaadilahustes, moodustades kompleksühendi



1. Metalse vase omadused.

3 - 5 tilgale soolhappe ja lämmastikhappe lahjendatud ja kontsentreeritud lahustele erinevates katseklaasides (kokku 6 katseklaasi) lisatakse väike vaselaastuke.

Jälgida reaktsiooni külmalt ja soendamisel.

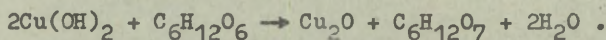
Kirjutada reaktsioonide võrrandid:

Töö teostada tõmbekapis!

2. Vask(I)oksiidi saamine ja omadused.

2 - 3 ml vask(II)sulfaadilahusele lisatakse naatriumhüdrosiidilahuse liig ja 2 - 3 ml glükoosilahust, segatakse hästi ja kuumutatakse. Moodustub kollakasoranž sade, mis tugeval kuumutamisel muutub punaseks vask(I)oksiidi tekke tõttu.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



Teha kindlaks, kas vask(I)oksiid lahustub soolhappe ja ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahustes.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

3. Vask(II)hüdrosiidi saamine ja omadused.

1 ml vasksulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval naatriumhüdrosiidi lahjendatud lahust. Moodustub sinine sültjas sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand:

Sade jagatakse erinevates katseklaasides kahte võrdsesse ossa. Ühele osale lisatakse lahjendatud soolhapet, teisele kuuma leelise kontsentreeritud lahust.

Millised on tulemused? Reaktsioonide võrrandid?

4. Vask(II)oksiidi saamine ja omadused.

a) Uuesti saadakse vask(II)hüdrosiidi sade (eespool kirjeldatud viisil). Lahus eraldatakse sademest tsentrifuu-

gimisel ja sadet pestakse destilleeritud veega.

Katseklaasi vask(II)hüdrosiidi sademega kuumutatakse. Milline aine tekib? Teha kindlaks, kas sade lahustub lahjendatud soolhappes.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Väiksesse portselantiigilisse kaalutakse 0,1 g pulbrilist vaske. Tiigel asetatakse muhvelahju ja kuumutatakse 2 - 3 tundi temperatuuril 700 - 800° C.

Milline aine tekkis?

Milline aine saadakse kuumutamisel üle 1000° C?

#### 5. Vask(II)kloriidi valmistamine.

Väiksesse keeduklaasi (või portselankaussi) valatakse 15 ml vett, 15 ml kontsentreeritud soolhapet ja 5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahusesse viiakse 5 g vaselaastukesti (või vasktraati). Kui reaktsioon hakkab lõppema, siis kuumutatakse segu veevannil. Saadud lahus filtritakse, aurutatakse kokku 1/3 ruumalani ja lastakse jahtuda. Kristallid eraldatakse filtrimisel (Büchneri lehtril), kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 30° C.

Hoitakse hoolikalt suletud nõus.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 6. Vask(I)kloriidi valmistamine.

2 - 3 ml vask(II)kloriidi kontsentreeritud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud soolhapet ja seejärel pisut vaselaaste. Kuumutatakse seni, kuni mõni tilk vette valatud lahust ei anna taevassinist värvust.

Siis valatakse vedelik veega täidetud katseklaasi.

Sadeneb valge vask(I)kloriid.

Teha kindlaks, kas saadud aine lahustub soolhappes ja ammooiumhüdrosiidi kontsentreeritud lahustes.

Tulemused:

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 7. Vask(II)kompleksühendid.

a) 3 - 4 tilgale vask(II)sulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust. Sadeneb rohekassinine vase aluseline sulfaat.

Nüüd lisatakse tilkhaaval  $\text{NH}_4\text{OH}$  liig. Mis toimub?  
Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) 3 - 4 tilgale vask(II)sulfaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka kollase veresoola lahust. Tekib punakaspruun sade. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel. Siis lisatakse sademele mõned tilgad  $\text{NH}_4\text{OH}$  kontsentreeritud lahust. Mis toimub?  
Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 8. Hõbe(I)oksiidi saamine.

1 ml 0,1 n hõbenitraadilahusele lisatakse 1 ml 0,1 n naatriumhüdrosiidilahust. Sadet pestakse veega (tsentrifuugimisel) ja kuivatatakse õhu käes.

Osa saadud ainet viiakse teise katseklaasi ja kuumutatakse.

Esimesele osale tekkinud ainele lisatakse ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 9. Hõbeda kompleksühendid.

a) 1 - 2 tilgale hõbenitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud soolhapet. Tsentrifugimisel eraldatakse lahus sademest. Sademele lisatakse ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust.

Mispärast sade lahustub?

Nüüd lisatakse katseklaasi tilkhaaval lahjendatud lämmastikhapet.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) Uuesti saadakse  $\text{AgCl}$  sade. Sademele lisatakse tilkhaaval naatriumtiosulfaadilahust sademe täieliku lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 10. Hõbepeegli saamine.

Hoolikalt pestud katseklaasi valatakse hõbenitraadilahust. Lisatakse ammooniumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust algul tekkiva sademe lahustumiseni. Peale seda lisatakse 10 %-list glükoosi- (või formaliini-) lahust. Segu kuumutatakse veevannil. Mõne minuti möödumisel kattuvad katseklaasi seesmised seinad läikiva metalse hõbedakihiha.

Mispärast oli vajalik glükoosi lisamine?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: vask (laastud).

Lahused: HCl (2 N ja konts.),  $H_2SO_4$  (2N ja konts.),  
 $HNO_3$  (2 N ja konts.), NaOH (konts.).

2. Lahused:  $CuSO_4$ , NaOH (10 %),  $C_6H_{12}O_6$ , HCl (konts.),  
 $NH_4OH$  (konts.).

3. Lahused:  $CuSO_4$ , NaOH (10 % ja konts.), HCl (2N).

4. Tahked ained: vask (pulber).

Lahused:  $CuSO_4$ , NaOH (10 %), HCl (2N).

Töövahendid: väike portselantiigel.

5. Tahked ained: vask (laastud või traat).

Lahused: HCl (konts.),  $HNO_3$  (konts.).

Töövahendid: veevann, Büchneri lehter ja imipudel.

6. Tahked ained: vask (laastud).

Lahused:  $CuCl_2$  (konts.), HCl (konts.),  $NH_4OH$  (konts.).

7. Lahused:  $CuSO_4$ ,  $NH_4OH$  (konts.),  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

8. Lahused:  $AgNO_3$  (0,1 N), NaOH (0,1 N),  $NH_4OH$  (konts.).

9. Lahused:  $AgNO_3$ , HCl (2N),  $NH_4OH$  (konts.),  $HNO_3$  (2N),  
 $Na_2S_2O_3$ .

10. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HN}_4\text{OH}$  (konts.),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (10 %) või formaliin.

Töövahendid: veevann.

## XXI. TSINK. KAADMIIUM. ELAVHÕBE.

Tsink (Zn), kaadmium (Cd) ja elavhõbe (Hg) moodustavad elementide perioodilisuse süsteemis teise rühma kõrvalalalrühma. Ühendites esinevad positiivselt kahevalentsetena, elavhõbe aga ka formaalselt ühevalentsena.

Alarühma elemendid on vähem aktiivsed kui magneesium, berüllium ning leelismuldmetallid. Looduses leidub neid vähem kui leelismuldmetalle. Tsingi tähtsamad maagid on tsinklääk ( $\text{ZnS}$ ) ja galmei ( $\text{ZnCO}_3$ ), kaadmiumi leidub looduses peamiselt sulfiidina ning koos tsingiga, elavhõbedat kinnaverina ( $\text{HgS}$ ).

Suurem osa toodetud metalsest tsingist kasutatakse raua katmiseks (tsinkimiseks), et kaitsta rauda korrosiooni eest, ning veel sulamites.

Kaadmiumi kasutatakse kergesti sulavate sulamite koostises. Kaadmiumi lisandid annavad vasele suurema tugevuse, elektrijuhtivus aga oluliselt ei muutu.

Elavhõbedat kasutatakse elektrotehnikas, elektrimõõteriistades, termomeetrites jm.

Vabas olekus on tsink hõbevalge metall, kuid niiskes õhus kaotab läike. Tekkinud oksiidikiht kaitseb metalli edasise hapendumise eest. Elavhõbe on ainus metall, mis on vedel tavalisel temperatuuril, annab paljude metallidega sulameid - amalgaame. Mõnedel amalgaamidil on suur tähtsus.

Hapnikuga reageerides moodustab tsink tsinkoksiidi  $\text{ZnO}$ .

Kuumutamisel muutub tsinkoksiid kollaseks, jahtumisel taas-  
tub valge värvus. Vees on ZnO vähe lahustuv, hapetes lahus-  
tub hästi. Seejuures tekivad vastavad soolad. Tsinkoksiidi  
kasutatakse valge värvi valmistamiseks ja mujal. Nimetatak-  
se tsinkvalgeks. Tsinkhüdrosiid on amfoteerne. Happelisele  
funksioonile vastavaid sooli nimetatakse tsinkaatideks.

Tsinksulfiid on valge värvusega. Tsinksulfiidi ja baa-  
riumsulfaadi segu nimetatakse litopooniks ja seda kasutatak-  
se värvainena. Tsink moodustab ka kompleksühendeid koordinat-  
siooniarvuga 2 - 6.

Kaadmiumi ühenditel on teatud analoogia tsiingi ühendi-  
tega. Kaadmiumhüdrosiid ei ole amfoteerne, on valge värvu-  
sega, vees lahustumatu.

Kollane kaadmiumsulfiid ei lahustu samuti vees, on kasu-  
tatav värvina. Kaadmiumi tugevate hapete soolad lahustuvad  
vees hästi, nõrkade hapete soolad halvasti.

Kaadmium võib esineda kompleksi moodustaja osas. Metal-  
se elavhõbeda lahustuvad soolad on mürgised. Elavhõbeda au-  
rude pikaajaline sissehingamine tekitab raskeid haigusnähte,  
mis võivad lõppeda nõdrameelsusega.

Elavhõbe(II)oksiid esineb kahes modifikatsioonis: puna-  
ne ja kollane. Kuumutamisel  $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$ . Punast ok-  
siidi sisaldub laevade veealuste osade värvimiseks kasutata-  
vate värvide koostises. Kasutatakse veel teiste elavhõbeda  
ühendite saamisel.

Kollast oksiidi kasutatakse farmaatsiatööstuses.  
Oksiidid vees ei lahustu. Elavhõbe(II)kloriidi nimetatakse  
sublimaadiks.

Reas ühendites esineb elavhõbe formaalselt ühevalentse-  
na, näiteks  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ... kalomel. Tegelikult on elavhõbe ikka-  
gi kahevalentne, elavhõbeda aatomite vahel esineb side

- Hg - Hg -

Kalomel on praktiliselt vees lahustumatu, kasutatakse  
meditsiinis ja standardelektroodina elektrokeemias.

## K a t s e d .

### 1. Metalse tsingi omadused.

a) Väikesele tsingitükikesele lisatakse 1 - 2 ml lahjendatud soolhapet. Teostatakse analoogiline katse, kuid lahjendatud happe asemel kasutatakse kontsentreeritud soolhapet.

b) Uurida samal viisil tsingi suhtumist lahjendatud ja kontsentreeritud väävelhappesse.

c) Väikesele tsingitükikesele lisatakse 1 - 2 ml 0,2 N lämmastikhapet. Loksutatakse ja jäetakse 10 minutiks seisma. Reageerimata tsingi eraldamiseks valatakse lahus teise katseklaasi. Selles lahuses teostatakse reaktsioon  $\text{NH}_4^+$  ioonile.

d) Uurida kontsentreeritud lämmastikhappe toimet tsingisse.

e) Väikesele tsingitükikesele valatakse 1 - 2 ml 10 %-list NaOH-lahust. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib kapillaariga lõppev klaastoru, kuumutatakse kergelt. Eralduv gaas kogutakse teise katseklaasi ja süüdatakse põleti leegis. Milline gaas eraldub?

Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid.

### 2. Tsinkoksiidi saamine ja omadused.

a) Portselantiiglis kuumutatakse väikest tsingitükikest. Mis toimub?

b) Portselantiiglis asetatakse 0,05 g tsingitükikesi, mis määrastatakse veega. Nüüd valatakse tiiglisse tilkhaaval kontsentreeritud lämmastikhapet. Soendatakse ettevaatlikult, vältides tiigli sisu väljapritsimist. Lämmastikhapet lisatakse seni, kuni kõik tsink on reageerinud. Milline aine tekis?

Nüüd kuumutatakse tugevasti pruunide aurude eraldumise lõppemiseni. Kas tekkinud aine lahustub vees, lahjendatud soolhappes ja leelise lahjendatud lahuses?

Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid.

### 3. Tsinkhüdrosiidi saamine ja omadused.

1 - 2 ml tsinksulfaadilahusele valatakse tilkhaaval naatriumhüdrosiidi lahjendatud lahust kuni sademe tekkimiseni.

Saadud sade koos lahusega jagatakse kahte katseklaasi. Esimesele osale lisatakse lahjendatud soolhapet, teisele naatriumhüdrosiidi lahjendatud lahust liias.

Millised järeldused võib teha tsinkhüdrosiidi omaduste kohta?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 4. Tsingi kompleksühendid.

1 - 2 ml tsinksulfaadilahusele lisatakse ammooniumhüdrosiidilahust, kuni algul tekkiv sade lahustub. Moodustub kompleksühend  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 5. Tsinksulfiidi saamine ja omadused.

a) 1 - 2 ml tsinksulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 ml ammooniumsulfiidilahust. Tekib valge sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Sade eraldatakse lahusest (tsentrifuugimisel) ja jagatakse eri katseklaasides kahte ossa. Ühele osale lisatakse lahjendatud soolhapet, teisele äädikhapet.

Anda katse selgitus.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

c) 1 - 2 ml tsinksulfaadilahusesse juhitakse gaasilise väävelvesiniku vool. Selgitada, mispärast tekib nüüd sadet vähem kui ammooniumsulfiidi lisamisel. Eraldada lahus sademest. Tsentrifugaadile lisatakse veidi naatriumatsetaadilahust.

Milline aine sadeneb?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 6. Tsinkkloriidi kristallhüdraadi valmistamine.

Töö teostada tõmbekapis!

Väikesele tsingitükikesele portselantiiglis lisatakse tilkhaaval soolhapet (1:1). Soendatakse ettevaatlikult. Vältida tiigli sisu väljapritsimist!

Hapet lisatakse seni, kuni kogu tsink on reageerinud. Lahust aurutatakse kristallisatsioonini alguseni.

Milline aine tekkis?

## 7. Metalse kaadmiumi valmistamine.

Katseklaasi valatakse 1 - 2 ml 40 %-list kaadmiumsulfaadilahust ja sellesse asetatakse väike tsingitükike. Mis toimub?

20 - 30 minuti möödumisel eemaldatakse reageerimata tsink. Kaadmium eraldatakse tsentrifuugimisel, pestakse kuuma veega ja kuivatatakse toatemperatuuril.

Uurida kaadmiumi suhtumist soolhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe lahjendatud ning kontsentreeritud lahustesse külmalt ja kuumutamisel.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse viimane osa teostada tõmbekapis!

## 8. Kaadmiumoksiidi saamine ja omadused.

Puhkpõletil raudtiiglis kuumutada tugevasti 0,1 g metalset kaadmiumi.

Teha kindlaks, kas tekkinud kaadmiumoksiid lahustub lahjendatud soolhappes ning leelise lahjendatud lahuses.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 9. Kaadmiumhüdroksiidi saamine ja omadused.

1 - 2 ml kaadmiumsulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval leelise lahjendatud lahust kuni sademe tekkeni. Kas kaadmiumhüdroksiid lahustub lahjendatud soolhappes ja leelise liias?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

10. Kaadmiumsulfiidi teke.

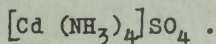
1 - 2 ml kaadmiumsulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 ml väävelvesinikuvett. Tekib kollase värvusega sade. Lisada sademele soolhappe lahjendatud lahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

11. Kaadmiumi kompleksühendid.

1 - 2 ml kaadmiumsulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud ammooniumhüdrosiidilahust algul tekkiva sademe lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et moodustub



12. Elavhõbe(II)oksiidi valmistamine.

a) Punane modifikatsioon.

Raskesti sulavasse katseklaasi asetatakse 0,1 g elavhõbe(II)nitraati. Kuumutatakse ettevaatlikult, et temperatuur ei tõuseks üle 340° C.

Töö teostada tõmbekapis!

Kui reaktsioon on lõppenud, siis pestakse saadud ainet tugevasti lahjendatud naatriumhüdrosiidilahusega, edasi veega ja lõpuks vähese hulga etüülalkoholiga.

Preparaat kuivatatakse õhu käes toatemperatuuril.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Kollane modifikatsioon.

Katseklaasi valatakse 1 - 2 ml naatriumhüdrosiidilahust, lisatakse 0,5 - 1 ml 2N elavhõbe(II)nitraadilahust ja segatakse hoolikalt. Katseklaas jäetakse üheks tunniks seisma. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel, kuivatatakse musta paberiga kaetud eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

Preparaat hoitakse musta paberiga kaetud pudelis.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

13. Elavhõbe(I)oksiid.

Katseklaasi valatakse 1 - 2 ml elavhõbe(I)nitraadilahust ja lisatakse 1 ml leelise lahjendatud lahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

14. Kalomeli teke.

1 - 2 ml elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse 3 - 5 tilka lahjendatud soolhapet. Sadestub valge kalomel.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

15. Elavhõbeda soolade omadused.

Eraldi katseklaasides lahustatakse 1 - 2 ml vees mõni kristalllike elavhõbe(II)nitraati ja elavhõbe(I)nitraati.

Uurida lahuste reaktsiooni lakmuspaberiga.

Kirjutada hüdrolüüsireaktsiooni võrrandid.

16. Elavhõbeda kompleksühendid.

a) 1 - 2 ml elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse tilkhaaval kaaliumjodiidilahust. Esialgu sadestub kollakasroheline  $Hg_2J_2$ , mis edasisel kaaliumjodiidi lisamisel lahustub. Tekitab  $K_2[HgJ_4]$  ja eraldub metalne elavhõbe.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

b) 1 - 2 ml elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse 3 - 5 tilka ammooniumhüdrosiidilahust.

Teostada analoogiline katse, kusjuures elavhõbe(I)nitraadi asemel kasutada elavhõbe(II)nitraadilahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: tsink (tükikesed).

Lahused: HCl (2N ja konts.),  $H_2SO_4$  (2N ja konts.),  
 $HNO_3$  (0,2 N, 2N ja konts.), NaOH (10 %).

2. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{NaOH}$  (10 %).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
3. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HCl}$ .
4. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
5. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (lahj.),  
 $\text{CH}_3\text{COONa}$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
6. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (1:1).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
7. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{HCl}$  (2N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N ja konts.),  
 $\text{HNO}_3$  (2N ja konts.).
8. Tahked ained: kaadmium (pulber).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{NaOH}$  (10 %).  
Töövahendid: väike raudtiigel, puhkpõleti.
9. Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{NaOH}$  (10 %).
10. Lahused  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi,  $\text{HCl}$  (2N).
11. Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.).
12. Tahked ained:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .  
Lahused:  $\text{NaOH}$  (tugevasti lahjendatud ja 10 %)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%)  
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (2N).  
Töövahendid: raskesti sulavast klaasist katseklaas, konts.  
väävelhappega täidetud eksikaator.
13. Lahused:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %).
14. Lahused:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$  (2N).

15. Tahked ained:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

16. Lahused:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (konts.).

### XXII. TINA. PLII.

Tina (Sn) ja plii (Pb) kuuluvad germaaniumi (Ge) alarühma. Alarühm asub perioodilisuse süsteemi IV rühmas. Nende elementide maksimaalne positiivne valents on H. Elementide aatomite ruumala suureneb plii suunas. Vastavalt sellele suurenevad metallsed omadused.

Looduses leidub tina peamiselt kassiteriidina ( $\text{SnO}_2$ ), pliid galeniidina ( $\text{PbS}$ ).

Tina kasutatakse raua tinutamiseks, et kaitsta rauda korrosiooni eest. Tähtsad on väga paljud sulamid, nagu pronksid (sulamid vasega), trükimetall (tina-, antimoni- ja plii-sulam). Tina kuulub happekindlate sulamite koosseisu.

Pliid kasutatakse samuti happekindlate sulamite ning kergesti sulavate sulamite koosseisus.

Veel kasutatakse pliid akudes, kuulides, mürskudes, kaitseks röntgenikiirguse ja radioaktiivse kiirguse vastu.

Plii ja tema ühendid on mürgised. Pliimürgistus esineb kutsehaigusena inimestel, kes alaliselt töötavad pliiisulamite või preparaasidega (näiteks ladujad).

Tina on hõbevalge metall, õhus ja vees ei muutu, kuumutamisel oksüdeerub. Parimaks lahustiks on tinale kuningvesi. Esineb mitmes allotroopses modifikatsioonis - hall tina (pulbriline), regulaarne ja rombiline tina. Plii on sinaka varjundiga väga pehme metall. Õhus seistes kattub oksiidi-

kihiga. See kiht kaitseb teda tavalisel temperatuuril edasi-  
se oksüdatsiooni eest, mitte aga kuumutamisel. Lahustub lah-  
jendatud lämmastikhappes ja kontsentreeritud väävelhappes.  
Plii ja tina lahustuvad aeglaselt leelistes.

Tina ja plii on ühendites positiivselt kahe- ja nelja-  
valentsed. Tavalistes tingimustes on püsivamad  $\text{Sn}^{4+}$  ja  $\text{Bb}^{2+}$   
ühendid.

Kahevalentse tina ühenditest on tähtsaim musta värvuse-  
ga oksiid -  $\text{SnO}$ ; vees ei lahustu. Kaudselt saadav  $\text{Sn(OH)}_2$   
on amfoteerne. Happelisele funktsioonile vastavaid sooli  
nimetatakse stannititeks. Need püsivad ainult vesilahustes.  
On tugevad taandajad.

Neljavalentsetest ühenditest valge  $\text{SnO}_2$  ei lahustu vees.  
Hüdroksiid saadakse kaudselt ja on samuti amfoteerne. Happe-  
lisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse stannaa-  
tideks. Tinaoksiidi hüdraat esineb 2 vormis:  $\alpha$ -tinahape  
(lahustub kontsentreeritud soolhappe ja leelise toimele) ja  
 $\beta$ -tinahape (ei lahustu).  $\text{SnCl}_4$  on värvusetu vedelik, lahus-  
tub vees, seejuures aga hüdrolüüsib. Tina väävlühenditest  
 $\text{SnS}_2$  on kollase,  $\text{SnS}$  pruuni värvusega. Esimene annab sulfo-  
soolasid, teine mitte. Plii(II)oksiid esineb kahes modifikat-  
sioonis - kollane ja kollakaspunane. Plii(II)hüdroksiid  
saadakse kaudselt, on amfoteerne, kusjuures aluselised oma-  
dused on ülekaalus. Happelisele funktsioonile vastavaid soo-  
li nimetatakse plumbititeks.

Plii(II)sooladest on vees lahustuvad vaid nitraat ja  
atsetaat, vees lahustumatud on kloriid, sulfaat jt.

Plii(IV)oksiid on tumepruuni värvusega, vees ei lahustu,  
on tugev oksüdeerija. Plii(IV)hüdroksiid on amfoteerne. Hap-  
pelisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse plum-  
baatideks. Plii moodustab kaks sekaoksiidi  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  ja  $\text{Pb}_3\text{O}_4$   
(mennik).

Esimene on metapliihappe ( $\text{H}_2\text{PbO}_3$ ) plii sool, teine orto-  
pliihappe ( $\text{H}_4\text{PbO}_4$ ) plii sool. Mennikut kasutatakse raudese-  
mete katmiseks kaitseks korrosiooni vastu.

## K a t s e d .

### 1. Metalse tina saamine.

1 - 2 ml tina(II)kloriidilahusele lisatakse tükike tsinki. Kirjeldada toimuvat. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 2. Metalse tina omadused.

a) Raudlusikas olevat väikest tinatükikest kuumutatakse puhkpõletil. Milline ühend moodustub?

b) Portselantiiglis valatakse 0,1 g tinale 2 - 3 ml kontsentreeritud soolhapet. Kuumutatakse. Kui suurem osa metalli on lahustunud, siis eraldatakse lahus metalli jääkidest, kontsentreeritakse aurutamise ja jäetakse kristalliseeruma. Kristallid eraldatakse lahusest ja kuivatatakse filterpaberi vahel.

Töö teostada tõmbekapis!

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

c) Väikesele tinatükikesele eri katseklaasides lisatakse 1 - 2 ml väävelhappe kontsentreeritud ja lahjendatud lahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

d) Väikesele tinatükikesele lisatakse 1 - 2 ml lahjendatud lämmastikhapet (0,4 N). Kui reaktsioon on toimunud 10-15 minutit, siis valatakse lahus metallilt teise katseklaasi. Tõestada, et reaktsiooni tulemusel on tekkinud ammooni-umi sool.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

e) Väikesele tinatükikesele valatakse 1 - 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Kuumutatakse keemiseni.

Millise võrrandi järgi toimub reaktsioon?

Töö teostada tõmbekapis!

f) Väikest tinatükikest keedetakse katseklaasis naatriumhüdrosiidilahusega. Katseklaasi sisu lahjendatakse veega.

Tekkiv sade jagatakse kahte katseklaasi. Ühele osale lisatakse kontsentreeritud soolhapet, teisele naatriumhüdrosiidid kontsentreeritud lahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 3. Tina(II)oksiidi saamine.

1 - 2 ml tina(II)kloriidilahusele lisatakse ammooniumhüdrosiidilahust, kuni sadet enam ei teki. Sadet pestakse tsentrifuugimisel veega seni, kuni pesuvees enam ei tõesta  $Cl^-$  (proov hõbenitraadiga). Tina(II)hüdrosiidi kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 70 - 80° C. Nüüd asetatakse saadud aine portselanlaevukesse, viimane kuumutamistorusse. Torust tõrjutakse õhk välja kuiva süsihappegaasiga. Enne torusse juhtimist läbib süsihappegaas koos kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Põletitega kuumutatakse toru laevukese kohalt kogu aeg süsihappegaasi edasi juhtides kuni veeaura täieliku eraldumiseni.

Millise värvusega on tekkinud tina(II)oksiid?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Tina ühendid väävliga.

a) 1 - 2 ml tina(II)kloriidilahusesse juhitakse gaasilise väävelvesiniku vool. Sadeneb tina(II)sulfiid. Teha kindlaks, kas sade lahustub soolhappes.

$SnS$  sade saadakse uuesti. Tsentrifuugimisel eraldatakse sade lahusest, pestakse veega  $Cl^-$ , eraldamiseks (proov hõbenitraadiga). Sade jagatakse kahte ossa. Esimesele osale lisatakse ammooniumsulfiidilahust, teisele osale ammooniumpolüsulfiidilahust.

Millised on tulemused?

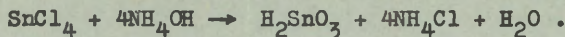
Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 5. Tina happed.

a) 1 - 2 ml tina(IV)kloriidilahusele lisatakse tilkhaaval ammooniumhüdrosiidilahust. Moodustub valge mahukas

$\alpha$  -tinahappe sade. Pesta sadet veega (tsentrifuugimisel)  $\text{Cl}^-$  eemaldamiseks.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse kontsentreeritud soolhapet, teisele kontsentreeritud ammooniumhüdrosiidi. Sade lahustub mõlemal juhul. Kas need omadused säilivad peale  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  kauaaegset seismist või keetmist?

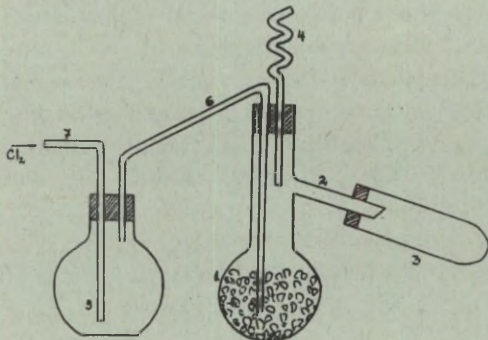
Teha vastavad katsed. Millised on tulemused?

b) 0,1 grammile metalsele tinale lisatakse 1 - 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Tekkinud sadet pestakse veega (tsentrifuugimisel). Teha kindlaks, kas sade lahustub kontsentreeritud soolhappes ja naatriumhüdrosiidi kontsentreeritud lahuses.

#### 6. Tina(IV)kloriidi valmistamine.

Töö teostada tömbekapis!

Tina(IV)kloriidi saamiseks kasutatakse joonisel 13 toodud seadist. Metalne tina asetatakse destillatsioonikolbi (1). Viimane on ühendatud vastuvõtjaga (3). Destillatsioonikolb



Joonis 13.

on varustatud toruga (4), millest väljub osa kloori. Torule (4) asetatakse kaltsiumkloriidi toruke. Kolb (5) on kaitseks selle eest, kui vedelik destillatsioonikolvist liiguks vastassuunas. Tina asetatakse kolbi niipalju, et see ulatuks 1 - 2 cm allapoole toru (2). Tina mārjastatakse tina(IV)klooriidiga nii, et toru (6) oleks vedeliku sees. Nüüd juhitakse toru (7) kaudu destillatsioonikolbi kuiv kloori vool. Kloori kuivatamiseks juhitakse ta läbi kahe pesupudeli, mis täidetud kontsentreeritud väävelhappega.

Kui reaktsioon algab, siis jahutatakse nõu (11) veega. Tina(IV)kloriid valgub vastuvõtjasse (3).

Saagis on peaaegu kvantitatiivne.

#### 7. Plii eraldamine lahusest metalse tsingiga.

2 - 3 ml pliiatsetaadilahusele lisatakse tükike tsinki. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Plii omadused.

a) Pliitükikest lõigatakse noaga. Lõikekoha läikiv pind tuhmub kiiresti. Mispärast?

b) Tükike pliid sulatatakse raudlusikas puhkpõleti leegis. Milline ühend moodustub?

c) Võetakse 6 katseklaasi. Neisse valatakse 1 - 2 ml järgmisi lahuseid: esimesse soolhappe lahjendatud lahust, teise soolhappe kontsentreeritud lahust, kolmandasse väävelhappe lahjendatud lahust, neljandasse väävelhappe kontsentreeritud lahust, viiendasse lämmastikhappe lahjendatud lahust ja kuuendasse lämmastikhappe kontsentreeritud lahust. Igasse katseklaasi lisatakse väike tükike pliid.

Kuidas plii reageerib hapetega?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

d) 1 - 2 ml leelise kontsentreeritud lahusele lisatakse pliiitükike. Keedetakse.

Milline ühend moodustub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 9. Metalse plii saamine.

5 g plii(II)oksiidi segatakse hoolikalt 0,5 g söepulbriga. Plii(II)oksiidi kuumutatakse eelnevalt kuivatuskapis temperatuuril 100° C, sütt kuumutatakse kaanega suletud raudtiiglis. Segu viiakse portselantiiglisse, kaetakse söekihiga ja kuumutatakse temperatuuril 800° C. 15 - 20 minuti pärast segatakse tiigli sisu söepulgaga ja kuumutatakse veel 30-40 minutit. Sula plii valatakse samott-taldrikule. Lastakse jahutada. Metall kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

### 10. Plii(II)hüdroksiidi saamine ja omadused.

1 - 2 ml pliinitraadilahusele lisatakse tilkhaaval leeliselahust kuni valge sademe tekkeni.

Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse lahjendatud lämmastikhapet, teisele osale leelise lahjendatud lahuse liig.

Tulemused!

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 11. Kahevalentse plii soolad.

a) 3 - 5 tilgale pliinitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud soolhapet. Tekib valge sade. Kuumutada lahust sademega. Kas  $PbCl_2$  lahustub kuumutamisel?

Reaktsiooni võrrand.

b) 3 - 5 tilgale pliinitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud väävelhapet.

Teha kindlaks, kas sade lahustub kontsentreeritud väävelhappes?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

c) 1 - 2 ml pliinitraadilahusele lisatakse kaaliumjodiidilahust kuni sademe tekkeni. Sadet koos lahusega kuumutatakse sademe lahustumiseni. Lühiajalisel seismisel (võib ka kraaniveega jahutada) tekivad kuld kollased kristallid.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 12. Pliidioksiidi saamine.

a) 0,1 g  $Pb_3O_4$  töödeldakse kuumutamisel lahjendatud lämmastikhappega. Milline aine tekib? Tsentrifugimisel eraldatakse sade lahusest ja seda pestakse algul lahjendatud lämmastikhappega ja siis veega. Saadud aine kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril  $105^{\circ} C$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) 1 ml läbipaistvale küllastatud kloorlubjalahusele lisatakse 1 ml 36 %-list pliiatsetaadilahust. Pliiatsetaadilahust kuumutatakse eelnevalt temperatuurini  $50^{\circ} C$ . Lisamise ajal segatakse pidevalt.

Reaktsioonisegu kuumutatakse temperatuurini  $110^{\circ} C$ .

Eraldunud sadet pestakse veega ning kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril  $105^{\circ} C$ .

## 13. Pliidioksiidi omadused.

a) Väikesele pliiidioksiidi hulgale lisatakse mõni tilk kontsentreeritud soolhapet.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) 1 ml 0,1 n mangaan(II)sulfaadilahusele, mis on hapustatud lahjendatud väävelhappega, lisatakse veidi pliiidioksiidi ja kuumutatakse. Mispärast muutub lahuse värvus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 14. $Pb_3O_4$ saamine ja omadused.

Väikseses portselantiiglis kuumutatakse temperatuuril  $400 - 500^{\circ} C$  0,1 g pliiikarbonaati. Kui soola lagunemine lõpeb, siis jätkatakse kuumutamist samal temperatuuril veel 1 - 2 tundi. Saadud aine viiakse katseklaasi ja keedetakse mitu korda pliiatsetaadilahusega. Tsentrifugimisel eraldatakse sade lahusest ning seda pestakse kuuma veega. Saadud aine kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril  $100^{\circ} C$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Väikesele osale  $Pb_3O_4$  lisatakse veidi kontsentreeritud soolhapet.

Mis toimub?

15. Plii kompleksühendid -  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ .

Portselanuhmris hõõrutakse 15 g plii(II)kloriidi 30 ml kontsentreeritud soolhappega. Moodustunud suspensioon valatakse 0,5 liitrilisse seisukolbi. Jääki töödeldakse uhmris samal viisil veel seni, kuni kõik plii(II)kloriid on suspensiooniks muudetud.

Suspensiooni juhitakse kloorivool, kolbi jahutatakse seejuures jääga. Aegajalt loksutatakse.

Mõne aja möödumisel värvub vedelik kollaseks ning 1 - 2 tunni pärast läheb plii(II)kloriid lahusesse - tekib  $\text{H}_2 \text{PbCl}_6$ . Kui selle aja jooksul pole täielikku oksüdatsioon toimunud, siis lisatakse kontsentreeritud soolhapet ja jätkatakse kloori läbijuhtimist.

Läbipaistev külm  $\text{H}_2 \text{PbCl}_6$  -lahus segatakse ammooniumkloriidilahusega. Viimase valmistamiseks lahustatakse 6 g ammooniumkloriidi 60 ml vees.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahust jahutatakse samuti jääga.

Segu jäetakse mõneks tunniks seisma jahutussegusse. Eraldub kollane pulbriline  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ . Aine eraldatakse lahusest filtrimisel klaasfiltril. Pestakse absoluutse alkoholiga seni, kuni pesuvesi on vaba soolhapest ja kloorist. Siis kuivatatakse aine savitaldrikul eksikaatoris.

Kaalutakse.

Millised on reaktsiooni võrrandid?

Reaktiivid ja töövahendid.

1. Tahked ained: tsink (tükikesed).

Lahused:  $\text{SnCl}_2$ .

2. Tahked ained: tina (tükikesed).

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (0,4 N ja konts.)  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.).

Töövahendid: puhkpõleti, raudlusikas, väike portselantiegel.

3. Lahused:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ .  
Töövahendid: portselanlaevuke, kuumutamistoru, Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks, kaks kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit.
4. Lahused:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  (2N),  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
5. Tahked ained: tina (tükikesed).  
Lahused:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NaOH}$  (konts.).
6. Tahked ained:  $\text{KMnO}_4$ , tina (tükikesed),  $\text{CaCl}_2$ .  
Vedelikud:  $\text{SnCl}_4$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: seadis kloori saamiseks, 2 pesupudelit kontsentreeritud väävelhappega, destillatsioonikolb, 250 ml seisukolb, klaastoru, vastuvõtja (katseklaas),  $\text{CaCl}_2$  toruke.
7. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{Pb}(\text{CN}_3\text{COO})_2$ .
8. Tahked ained: plii (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2N ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 N ja konts.),  $\text{NaOH}$  (konts.).
9. Tahked ained:  $\text{PbO}$ , söepulber.  
Töövahendid: kaanega ruadtiigel, pikk söepulk, portselan-tiigel, samott-taldrik, puhkpõleti.
10. Lahused:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HNO}_3$  (2 N).
11. Lahused:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$  (2 N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N ja konts.),  $\text{KJ}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
12. Tahked ained:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (2 N), kloorlubja küllastatud lahus,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (36 %).
13. Tahked ained:  $\text{PbO}_2$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{MnSO}_4$  (0,1 N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N).

14. Tahked ained:  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .  
Lahused:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
15. Tahked ained:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
Vedelikud:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (absoluutne).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, 0,5 liitrine seisukolb,  
seadis kloori saamiseks, klaasfilter ja  
imipudel, eksikaator, savitaldrik.

1. Рему, Н., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band II, Leipzig 1959.
2. Балезин, С.А., Разумовский, Г.С., Филько, Л.И., Практикум по неорганической химии, Гос. учебно-педагогическое издательство мин. просвещения РСФСР, Москва 1962.
3. Васильева, З.Г., Грановская, А.А., Макарычева, Е.П., Чапорова, А.А., Фриденберг, Е.Э., Лабораторный практикум по общей химии Полумикрометод Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва 1961.
4. Глинка, Н.Л., Задачи и упражнения по общей химии, Изд. "Химия", Москва 1964.
5. Карякин, Ю.В., Чистые химические реактивы, ОНТИ, Ленинград 1963.
6. Ключников, Н.Т., Руководство по неорганическому синтезу, Госхимиздат, Москва-Ленинград 1953.
7. Левант, Г.Е. и Райцын, Г.А., Практикум по общей химии издание 2-е Гос.изд. "Высшая школа", 1963.
8. Некрасов, Б.В., Курс общей химии, Госхимиздат, Москва 1961.
9. Немкова, О.Г., Бурова, Е.И. и др., Руководство к практическим занятиям по неорганической химии, Изд. МГУ 1959.
10. Практикум по общей и неорганической химии под редакцией М.Х.Каралетьянца и С.И.Дракина. Изд. "Высшая школа", Москва 1964.
11. Руководство по препаративной неорганической химии под редакцией Г.Брауера. Изд. ИЛ, Москва 1956.
12. Самешин, В.И., Практикум по общей химии, Госхимиздат, 1960.

13. Тарасенко, М.И., Мороховец, А.Е., Ионин, С.М., Мицеловский, Э.С., Буленков, Т.И., Практикум по неорганической химии Гос.изд. "Высшая школа", Москва 1962.
14. Хомченко, Г.П., Лабораторный практикум по общей химии, Изд. МГУ 1957.

## S i s u k o r d .

I. Hapnik . . . . .	3
II. Vesinik . . . . .	7
III. Halogeenid . . . . .	12
IV. Väävel . . . . .	22
V. Lämmastik. . . . .	31
VI. Fosfor . . . . .	43
VII. Süsinik . . . . .	52
VIII. Räni . . . . .	57
IX. Boor . . . . .	63
X. Berüllium ja magneesium. . . . .	67
XI. Leelismetallid . . . . .	72
XII. Leelismuldmetallid . . . . .	77
XIII. Alumiinium . . . . .	83
XIV. Titaan ja vanaadium . . . . .	90
XV. Kroom . . . . .	96
XVI. Molübdeen ja volfram . . . . .	105
XVII. Mangaan . . . . .	110
XVIII. Raud . . . . .	115
XIX. Koobalt ja nikkel . . . . .	124
XX. Vask ja hõbe . . . . .	132
XXI. Tsink. Kaadmium. Elavhõbe. . . . .	138
XXII. Tina ja plii . . . . .	146
Kirjandus . . . . .	157

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Вилкооли, 18

Х.Лаанперэ и В.Утсаль

СБОРНИК ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ  
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

II

На эстонском языке

Vastutav toimetaja A. Koorits  
Korrektor E. Oja

-----  
TRÜ rotaprint 1966. Trükipoognaid 9,5. Tingtrüki-  
poognaid 8,55. Arvestuspoognaid 7,0. Trükiarv 300.  
Paber 30x42.1/4. Paljundamisele antud 19. IX 1966.  
MB 07578. Sell. nr. 422.

Hind 20 kop.

-05

Hind 20 kop.

X  
1254