S. VASJUTŠENKO

KEEMIA

TEHNIKUMIDELE

KIRJASTUS „VALGUS"

A RH

D. I. MENDELEJEVI PERIOODILISUSE SÜSTEEM

Perioodid	Read	Keemiliste elementide rühmad							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
I	1	H 1,00797 (1) vesinik						(H)		2 4,0026 He heelium
II	2	Li 6,939 (3) liitium	Be 9,0122 (4) berüllium	5 10,811 B boor	6 12,01115 C süsinik	7 14,0067 N lämmastik	8 15,9994 O hapnik	9 18,9984 F fluor		10 20,183 Ne neoon
III	3	Na 22,9898 (11) naatrium	Mg 24,312 (12) magneesium	13 26,9815 Al alumiinium	14 28,086 Si räni	15 30,9738 P fosfor	16 32,064 S väävel	17 35,453 Cl kloor		18 39,948 Ar argoon
IV	4	K 39,102 (19) kaalium	Ca 40,08 (20) kaltsium	Sc 44,956 (21) skandium	Ti 47,90 (22) titaan	V 50,942 (23) vanaadium	Cr 24 51,996 kroom	Mn 25 54,9380 mangaan	Fe 26 55,847 raud	Co 27 58,9332 koobalt	Ni 28 58,71 nikkel	
	5	29 63,54 Cu vask	30 65,37 Zn tsink	31 69,72 Ga gallium	32 72,59 Ge germaanium	33 74,9216 As arseen	34 78,96 Se seleen	35 79,909 Br broom				36 83,80 Kr krüptoon
V	6	Rb 85,47 (37) rubiidium	Sr 87,62 (38) strontsium	Y 88,905 (39) ütrium	Zr 91,22 (40) tsirkoonium	Nb 92,906 (41) nioobium	Mo 42 95,94 molübdeen	Tc 43 (97) tehneetsium	Ru 44 101,07 ruteenium	Rh 45 102,905 roodium	Pd 46 106,4 pallaadium	
	7	47 107,870 Ag hõbe	48 112,40 Cd kaadmium	49 114,82 In indium	50 118,69 Sn tina	51 121,75 Sb antimon	52 127,60 Te telluur	53 126,9044 I jood				54 131,30 Xe ksenoon
VI	8	Cs 132,905 (55) tseesium	Ba 137,34 (56) baarium	La* 138,91 (57) lantaan	58-71 lantaniidid	Hf 178,49 (72) hafnium	Ta 180,948 (73) tantaal	W 74 183,85 volfram	Re 75 186,2 reenium	Os 76 190,2 osmium	Ir 77 192,2 iridium	Pt 78 195,09 plaatina	
	9	79 196,967 Au kuld	80 200,59 Hg elavhõbe	81 204,37 Tl tallium		82 207,19 Pb plii	83 208,980 Bi vismut	84 (210) Po poloonium	85 (210) At astaat				86 (222) Rn radoon
VII	10	Fr (223) (87) frantsium	Ra 226,05 (88) raadium	**Ac (227) (89) aktiinium									
Kõrgeimad soolasid moodustavad oksiidid		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4				
Kõrgeimad gaasilised vesinikuühendid					RH_4	RH_3	RH_2	RH					

*lanta iidid

58 140,12 Ce tseerium	59 140,907 Pr praseodüüm	60 144,24 Nd neodüüm	61 (147) Pm promeetium	62 150,35 Sm samaarium	63 151,96 Eu euroopium	64 157,25 Gd gadoliinium	65 158,924 Tb terbium	66 162,50 Dy düsproosium	67 164,930 Ho holmium	68 167,26 Erbium	69 168,934 Tuulium	70 173,04 Yb ütterbium	71 174,97 Lu lutetsium

**Aktiini mirida

Ac (227) (89) aktiinium	Th 232,038 (90) toorium	Pa (231) (91) protaktiinium	U 238,03 (92) uraan	Np (237) (93) neptuunium	Pu (242) (94) plutoonium	Am (243) (95) ameriitsium	Cm (247) (96) kuurium	Bk (247) (97) berkeelium	Cf (248) (98) kalifornium	Es (254) (99) einsteinium	Fm (253) (100) fermium	Md (256) (101) mendelevium	No (255) (102) nobeelium	Lw (103) laurentsium

ARH A-27866

S. I. VASJUTŠENKO

KEEMIA TEHNIKUMIDELE

Teine, ümbertöötatud trükk

KIRJASTUS „VALGUS" · TALLINN 1966

54
V 30

Originaali tiitel:

С. И. Васюченко
ХИМИЯ ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ
Издание пятое, переработанное
Издательство «Высшая школа»
Москва — 1964

Tõlkinud *A. Veiderma*

Kaane kujundanud *L. Kruusmaa*

Lubatud NSV Liidu Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt kasutada õpikuna mitte-keemia-alastes kesk-eriõppeasutustes

KIRJASTUSELT

Käesoleva õpiku venekeelne väljaanne vastab NSV Liidu Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt 27. aprillil 1962 kinnitatud keemia programmile kesk-eriõppeasutuste jaoks. 3. aprillil 1964 aga kehtestati uus programm, mis on eelmisest ulatuslikum. Et kergendada õppetööd, on tõlkija õpiku eestikeelset väljaannet vastavalt täiendanud. Need täiendused on trükitud peenemas kirjas ja on iga kord ära märgitud ka joone all. Mõnest vajalikust täiendusest (näiteks mineraalväetiste osas) tuli siiski loobuda, sest nende sissetoomine oleks nõudnud autori teksti ümbertegemist.

Lõikudes «Küsimusi ja ülesandeid» ei ole uusi küsimusi ja ülesandeid vastavalt täiendustele antud.

Õpiku eestikeelset väljaannet on täiendatud veel tõlkija poolt koostatud peatükiga «Eesti NSV keemiatööstus» (XIX ptk.).

Tõlkes on kasutatud keemiliste ühendite rahvusvahelist nomenklatuuri. Paralleelselt on mõnel juhul antud ka ühendite mittenomenklatuurseid nimetusi.

Tartu Ülikooli Raamatukogu
ARHIIVKOGU

SISSEJUHATUS

Keemia sisu ja ülesanded. Keemia õppimisel üldharidusliku kaheksaklassilise kooli 7. ja 8. klassi õppekava ulatuses on õpilastel kujunenud küllalt selge kujutlus selle teaduse sisust ja tähtsamatest ülesannetest. Koos füüsika, bioloogia ja teiste loodusteadustega aitab keemia sügavamalt tundma õppida loodust ja seda inimese huvides ümber kujundada.

Keemia on teadus ainetest ja nende muundumistest, mida nimetatakse keemilisteks nähtusteks ehk reaktsioonideks. Nende muundumiste seaduspärasuste tundmine võimaldab teadlikult juhtida nii looduslikes tingimustes toimuvaid keemilisi protsesse kui ka mitmesuguseid tootmisprotsesse. Seetõttu on keemial suur praktiline tähtsus.

Keemilised nähtused toimuvad igal pool looduses. Ühed neist kulgevad kiiresti ja me saame neid vahetult jälgida; teiste tulemused ilmnevad alles paljude aastate ja sageli isegi aastatuhandete vältel. Selliste nähtuste hulka kuulub näiteks maakoore sügavusse mattunud puidu aeglane muundumine kivisöeks.

Paljud looduses toimuvad keemilised muundumised põhjustavad ainete lagunemist. Nii näiteks muundub graniit nõndanimetatud porsumise (keemilise murenemise) tagajärjel pikkamööda killustikuks, liivaks ja teisteks materjalideks.

Keemia tähtsus elusloodusesen erakordselt suur. Elu ise väljendub elusorganismi pidevas ainevahetuses teda ümbritseva keskkonnaga; ainevahetuse katkemisel organism hukkub. Hingamine on keemiline protsess, millega kaasneb elutegevuseks vajaliku soojusenergia eraldumine. Loomorganismides toimub toidu keemiline muundumine uuteks aineteks, millest kujunevad organismi koed. Taimede elutegevus väljendub samuti paljudes keerukates, omavahel seotud keemilistes reaktsioonides.

Keemiliste muundumiste hulka kuulub mitmesuguste kütuseliikide põlemine, mille tulemuseks on uute ainete tekkimine ja soojuse eraldumine.

Toidu valmistamisel muutuvad jahu, liha, juurvilja ja teiste toiduainete omadused. Hapnevas piimas, käärivas viinamarjamahlas ja hapnevates kapsastes tekivad uued ained, millel on hapu maitse. Söögisooda lisamisel taignale eralduvad gaasid, mis panevad taigna «kerkima» ja suurendavad tema poorsust.

Kodumajapidamises kasutatakse laialdaselt mitmesuguseid pesupulbreid, vahendeid rõivaste, jalatsite ja teiste tarbeesemete puhastamiseks ning paljusid teisi aineid, mida toodab keemiatööstus.

Keemilised nähtused on looduslikest ühenditest metallide saamise meetodite aluseks. Keemilised protsessid toimuvad kautšuki, plastmasside, paberi, tehiskiudude, mineraalväetiste, värvainete, seebi, liimi, ravimite ja paljude teiste vajalike ainete tootmisel.

Tohutu suur on keemia tähtsus põllumajanduses. Muldade keemilise koostise uurimise, väetiste kasutamise ja taimekahjurite ning -haiguste tõrjevahendite tarvitamise tulemusel suurenevad tunduvalt saagid.

Keemia annab võimaluse saada kunstlikult selliseid aineid, mida ei leidu looduses (näiteks plastmasse).

Suur on keemia osa riigi kaitsevõime tugevdamisel. Keemiatööstus toodab riigikaitseks vajalikke lõhkeaineid, valgustusvahendeid ja mootorikütuseid.

Keemilisi meetodeid rakendatakse tööstusettevõtetes nii toorainete kui-ka valmistoodangu kontrollimisel. Selleks otstarbeks on tehaste ja vabrikute juurde asutatud laboratooriumid. Seega on tööstusettevõtete edukas töö ja paljude rahvamajandusharude arenemine suurel määral seotud keemia tundmise ning rakendamisega.

Keemiateadus ja keemiatööstus. Pealiskaudsed vaatlused ei võimalda keemilisi nähtusi küllalt põhjalikult tundma õppida. Vaatlusi tuleb täiendada eksperimentidega, mida korraldatakse keemialaboratooriumides.

Eksperimendiks ehk katseks nimetatakse loodusliku nähtuse kunstlikku esilekutsumist, samuti mingi nähtuse tekitamist teataval spetsiaalsel eesmärgil, näiteks mõne teadusliku oletuse ehk nõndanimetatud hüpoteesi kontrollimise otstarbel. Kui hüpotees leiab katselist kinnitust, siis saab temast teaduslik teooria. Keemia kuulub eksperimentaalteaduste hulka, mis põhinevad katseandmetel.

Rahvamajandusharu, kus inimese vajaduste rahuldamiseks tarvilike ainete ja materjalide loomine toimub peamiselt keemiliste reaktsioonide abil, nimetatakse keemiatööstuseks. Viimane omakorda jaguneb reaks alaharudeks.

Põhi-keemiatööstuseks nimetatakse tähtsamate mineraalhapete, aluste ja soolade, mineraalväetiste ja kloori tootmist. Keemiatööstuse alla kuuluvad ka ettevõtted, mis toodavad värvaineid ja ravi-

meid (ravimeid tootvat tööstusharu nimetatakse farmaatsiatööstuseks).

Koksikeemiatööstuse ettevõtted töötlevad kivisütt, et saada sellest koksi (metallurgiliseks otstarbeks), põlevgaase, kivisöetõrva ja teisi aineid. Kivisöetõrvast saadakse omakorda benseeni ja teisi süsinikku sisaldavaid aineid, mida kasutatakse toormaterjalidena mitmesuguste tähtsate keemiliste ühendite tootmisel.

Naftadestilleerimistehased, mille toodangu moodustavad mitmesugused bensiini ja petrooleumi sordid, masuut ja teised ained, kuuluvad samuti keemiatööstuse ettevõtete hulka. Keemiatööstusele seisavad väga lähedal ka tärklis- ja siirupitööstus, alkoholsete jookide tööstus ja teised sellised rahvamajandusharud.

Keemiatööstuse edusammud on tihedas seoses keemiateaduse saavutustega; viimane loob tööstusele uusi menetlusi mitmesuguste ainete ja materjalide saamiseks.

Keemiateaduse ja keemiatööstuse areng NSV Liidus. Revolutsioonieelne Venemaa andis maailmale rea silmapaistvaid keemikuid. Nendest võib nimetada M. V. Lomonossovit — ühte keemiateaduse rajajatest, D. I. Mendelejevit — keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi loojat, A. M. Butlerovi — orgaanilise keemia aluste rajajat ning paljusid teisi. Kuid keemiateaduse arenemiseks vajalikud tingimused jäid loomata.

Revolutsioonieelse Venemaa keemiatööstus oli tehniliselt vähe arenenud ja sõltus suurel määral väliskapitalist. Tsaarivalitsus ja selle ametnikud ei hoolitsenud riigi tööstusliku arendamise ja loodusvarade ratsionaalse kasutamise eest.

Võimsalt arenes keemiatööstus nõukogude viisaastakute vältel. Loodi täiesti uued keemiatööstusharud, näiteks lämmastiku-, koksikeemia-, aniliinvärvi-, puidukeemia-, farmaatsia-, tehiskiu-, plastmassi-, sünteetilise kautšuki, apatiidi- ja kaaliumitööstus. Nõukogude keemiakombinaadid kujutavad enesest suurettevõtteid, mis on varustatud uusimate seadmetega.

Keemia ja keemiatööstuse ülesanded ja arenemisperspektiivid meie maal. Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei programmis, mis võeti vastu partei XXII kongressil, on kirjutatud: «Üheks suuremaks ülesandeks on igati arendada **keemiatööstust,** kõigis rahvamajandusharudes täielikult ära kasutada tänapäeva keemia saavutused, mis tohutult laiendavad rahva rikkuse suurendamise, uute, täiuslikumate ja odavamate tootmisvahendite ning rahvatarbeesemete tootmise võimalusi. Metalli, puitu ja muid materjale hakkavad järjest rohkem asendama ökonoomsed, praktilised ja kerged sünteetilised materjalid. Järsult kasvab mineraalväetiste ja keemiliste taimekaitsevahendite tootmine.» *

* Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei programm. «Eesti Raamat», Tallinn, 1965, lk. 65.

NSV Liidu rahvamajanduse arendamise üldperspektiivis osutatakse suurt tähelepanu sellistele tähtsatele rasketööstusharudele nagu kütuse- ja metallurgiatööstus. Kõigi kütuseliikide kogutoodang peab suurenema 4 korda. Gaasitoodangut kavatsetakse 20 aasta jooksul suurendada 14 ... 15 korda ja söetoodangut 513 miljonist tonnist 1960. aastal 1 miljardi 200 miljoni tonnini 1980. aastal. Naftatoodang peab 1980. aastaks tõusma 690 ... 710 miljoni tonnini. Musta metallurgia ülesandeks on anda aastas umbes 250 miljonit tonni terast.

Eriti kiirendatakse kergete, värviliste ja haruldaste metallide tootmist, tunduvalt suurendatakse alumiiniumitoodangut ja laiendatakse selle metalli rakendusalasid. Järjekindlalt suurendatakse nafta ja gaasi kasutamist toorainena keemiatööstuses. Mineraalse tooraine hankimisel leiavad laialdast kasutamist uued progressiivsed ja ökonoomsed meetodid.

Seoses kosmonautika arenemisega nõuab tehnika keemialt (samuti ka teistelt teadusaladelt) uusi materjale kosmoselaevade väliskatte jaoks; need materjalid peavad olema kuumakindlad ja kerged, suutelised asendama parimaid metallisulameid. Sellisteks kujunevad nõndanimetatud armeeritud plastmassid (polümeerse sideainega seotud kiudsed materjalid) ja võib-olla veel ka mõned teised ained. Kestvalt maailmaruumis viibivate kosmoselaevade võimsad mootorid vajavad uusi kütuseliike, millest nähtavasti kõige sobivamaks osutub termotuumakütus.

Teaduste, eriti keemia tähtsaks ülesandeks on teoreetilised uurimised, mille eesmärgiks on luua kõrgeväärtuslikke materjale mitmesugustele rahvamajandusharudele.

Uueks suunaks keemias on ülikõrgetel rõhkudel ja väga madalatel temperatuuridel kulgevate keemiliste protsesside uurimine. See avab tee põhiliselt uute materjaliliikide saamiseks keemilise sünteesi teel.

NLKP programm rõhutab teaduse, esmajoones keemia tähtsust kõigi rahvamajandusharude progressi suhtes. Meie sajandit nimetatakse õigusega keemiasajandiks. Ei leidu peaaegu ainustki rahvamajandusharu, mis pole suuremal või väiksemal määral seotud keemiaga või keemiatööstusega.

Peamiseks ja pakiliseks ülesandeks on kõigi vahendite ja pingutuste koondamine võimsa keemiatööstuse loomisele, et tõsta järsult mineraalväetiste, keemiliste taimekaitsevahendite ja teiste keemiasaaduste tootmist põllumajanduse vajaduste rahuldamiseks. Keemia võimsat jõudu tuleb täiel määral kasutada põldude saagikuse ja loomakasvatuse produktiivsuse tõstmiseks, et kindlustada elanikkonda küllaldaselt toiduainetega ja tööstust vajaliku toorainega.

Uusimate keemiasaavutuste juurutamine rasketööstuses ja ehituse alal on suure riikliku tähtsusega ülesanne.

Rahvamajanduse kemiseerimine nõuab ka teistes tööstusharudes rakendatavate keemiliste protsesside täiustamist. Niisuguste tööstusharude hulka kuuluvad nafta ja puidu destilleerimine, mustade ja värviliste metallide, klaasi, tulekindlate materjalide, pooljuhtide ja paljude teiste materjalide tootmine.

I PEATÜKK

Keemia põhimõisted ja -seadused

§ 1. KEEMIA PÕHIMÕISTED

Kõike seda, mis moodustab maailma (universumi), hõlmab üldine filosoofiline mõiste: m a t e e r i a. Mateeria eksisteerib igavesti, sõltumatult inimeste tahtest ja teadvusest. Toimides meie meeleelunditesse kas otseselt või mingite riistade vahendusel, tekitab mateeria aistinguid. «Mateeria on objektiivne reaalsus, mis on antud meile aistingus . . .» *

Mateeria on lahutamatus seoses liikumisega. Liikumine on mateeria eksisteerimise vorm. Mateeria liikumise vormid on väga mitmesugused. Niihästi kehade mehhaaniline ümberpaigutumine kui ka keerukas mõtlemisprotsess on liikumine.

Füüsikalised kehad ja ained. Igapäevases elus puutub inimene nii või teisiti kokku mitmesuguste mateerialiikidega — veega, metallidega, lubjaga, kriidiga, suhkruga, keedusoolaga, soodaga ja teistega.

Üksikuid mateerialiike nimetatakse aineteks.

Veetilk, lumehelves, jääpank, soolakristall, seebitükk, raudrõngas, vatitomp jne. on kõik kehad, mis koosnevad mitmesugustest ainetest.

Füüsikaliseks kehaks (ehk lihtsalt kehaks) nimetatakse ainet, mis on piiritletud ruumis kindlate mõõtmetega.

Kehad võivad olla ühesuguse kuju ja suurusega, kuid koosneda erinevatest ainetest, nagu näiteks ühesuguste mõõtmetega vask-, raud- ja alumiiniumplaadikesed. Ja ümberpöördult, mitmesugused kehad võivad koosneda ühest ja samast ainest, nagu katseklaas, kolb, retort jne.

Ained erinevad üksteisest omaduste poolest. Tahm erineb kriidist värvuselt, suhkur soolast maitselt, äädikas veest lõhnalt, sool kriidist lahustuvuselt vees jne. Erinevatel ainetel võib aga olla ka mõningaid ühesuguseid omadusi. Vesi ja piiritus näiteks on mõlemad värvuseta vedelikud, suhkur ja sool valged tahked ained, mis lahustuvad vees; seejuures aga erinevad nad kõik üksteisest maitse

* V. I. L e n i n. Teosed. 14. kd., lk. 129.

poolest. Seepärast ei iseloomusta ainet mingi üksik omadus, vaid mitmete omaduste kogum.

Muutumatutes tingimustes (püsival temperatuuril ja rõhul) on ainete omadused püsivad. Välistingimuste muutumisel muutuvad ka ainete omadused. Me teame näiteks, et vesi, mis tavalistes tingimustes on vedelik, esineb temperatuuril alla 0 °C jääna ja temperatuuril üle 100 °C auruna. Tavalisteks tingimusteks nimetatakse teaduses rõhku 98 kN/m²* (1 at) ja temperatuuri 15 . . . 20 °C. Viimast nimetatakse sageli toatemperatuuriks. Normaaltingimusteks loetakse rõhku 98 kN/m² ja temperatuuri 0 °C.

Ainete omadusi jagatakse füüsikalisteks ja keemilisteks. Füüsikalised omadused on agregaatolek (tahke, vedel, gaasiline), värvus, lõhn, maitse, tihedus, lahustuvus, soojusjuhtivus, elektrijuhtivus jne. Keemiliste omaduste hulka kuulub ainete võime muunduda teisteks aineteks, kusjuures nende koostis muutub.

Ainete muutumine. Füüsikalised ja keemilised nähtused. Ainete muutumisi nimetatakse nähtusteks. Nähtusi võib põhjustada näiteks soojendamine, rõhu suurendamine, elektrivoolu läbijuhtimine ainest jne.

Keha kuju või keha moodustava aine oleku muutumist (koostise püsivuse korral) nimetatakse füüsikaliseks nähtuseks.

Metalli sulamine, vee külmumine jääks, klaastoru paindumine soojendamisel, plaatinatraadi helendamine kuumutamisel jne. on füüsikalised nähtused.

Keemilisteks nähtusteks nimetatakse selliseid ainete muutumisi, mille puhul ühtedest ainetest tekivad teised, s. t. ainete koostis muutub.

Keemilisi nähtusi nimetatakse ka keemilisteks reaktsioonideks ehk lihtsalt reaktsioonideks. Paljude keemiliste nähtustega kaasnevad soojuse ja valguse eraldumine, lõhna tekkimine, elektrivool jne. Magneesiumi põlemisel ja magneesiumoksiidiks muundumisel näiteks eralduvad soojus ning valgus, soolhappe toimel raudsulfiidisse levib mädamunalõhn (gaasilise vesiniksulfiidi ehk vääveIvesiniku tekkimise tagajärjel) jne.

Mehhaaniline segu ja keemiline ühend. Tuleb teha vahet puhaste ainete ja mitme aine segude vahel. Homogeenne (ühtlik) aine ei tarvitse alati veel olla puhas. Vesi, milles on lahustunud suhkur või sool, on selge ja homogeenne, kuid ta pole puhas aine, vaid segu. Puhtaks nimetatakse ainet, mis ei sisalda lisandeid. Puhta aine omadused on välistingimuste püsivuse korral alati ühed ja samad, segude omadused sõltuvad aga neis leiduvate ainete suhtelisest hulgast. Samal ajal jäävad iga segus leiduva aine omadused muutumatuks ja üksikuid aineid saab segust eraldada füüsikaliste meetoditega.

---

* Kilonjuuton ruutmeetri kohta.

Toome näite segu saamise ja sellest üksikute ainete eraldamise kohta.

Võtame pulbrilist rauda ja väävlit. Raud tõmbub magneti külge, pillub põlemisel sädemeid ja vajub vees põhja. Väävel magneti külge ei tõmbu ja levitab põlemisel omapärast lõhna. Vaatamata sellele, et väävli tihedus on suurem vee tihedusest, jäävad väävlipulbri osakesed halva märgumise tõttu vees heljuma (nende settimine toimub alles aja jooksul). Kui hoolikalt segada rauda- ja väävlipulbrit ning lähendada segule magnet, siis tõmbab viimane rauaosakesed enda külge ja eraldab nad väävliosakestest. Segu raputamisel vette jääb väävlipulber heljuma, rauapulber aga vajub põhja. Kirjeldatud katsed näitavad, et rauda- ja väävlipulbri segamisel uut ainet ei teki, sest raua ja väävli omadused jäävad seejuures muutumatuks.

Raua ja väävli segu sisaldava katseklaasi soojendamisel kuumeneb segu kiiresti. Soojust eraldub nii palju, et segu hakkab hõõguma ja katseklaas võib isegi puruneda. Et seda vältida, soojendatakse segu ainult reaktsiooni alguses. Segu muutub mustaks paakunud massiks. Kui hõõrume saadud massi pärast jahtumist uhmris peeneks ja lähendame talle magneti, siis viimane rauaosakesi enda külge ei tõmba. Vees vajub kogu pulber kohe põhja. Raua ja väävli segu soojendamisel tekib järelikult uus aine. See aine, mida nimetatakse raudsulfiidiks, on väävli ja raua keemiline ühend. Keemiliste ühendite omadused erinevad lähteainete omadustest.

Allpool on kõrvutatud mehhaaniliste segude ja keemiliste ühendite iseloomulikud omadused.

Mehhaaniline segu	Keemiline ühend
Mehhaaniline segu võib moodustuda segunevate ainete masside igasuguse vahekorra puhul.	Keemilise ühendi tekkimisel on ühinevate ainete massid kindlas vastastikuses vahekorras, mis iseloomustab seda keemilist ühendit.
Mehhaanilisel segunemisel säilivad ainete individuaalsed omadused.	Keemiliselt ühinevate ainete individuaalsed omadused asenduvad uute, ühiste omadustega, mis on iseloomulikud vastavale keemilisele ühendile.
	Keemilise ühendi tekkimisega kaasneb soojuse eraldumine või neeldumine.
Mehhaanilisi segusid saab enamikul juhtudel lähteaineteks lahutada füüsikaliste meetodite abil.	Keemilistest ühenditest saab lähteaineid eraldada ainult keemiliste reaktsioonide abil.

Keemiliste reaktsioonide tüübid. Liht- ja liitained. Keemilised elemendid. Keemilised reaktsioonid jagunevad ühinemis-, lagunemis-, asendus- ja vahetusreaktsioonideks.

Ühinemisreaktsioonid. Eespool kirjeldatud raudsulfiidi tekkimise reaktsioon on ühinemisreaktsioon:

raud + väävel = raudsulfiid.

Ühinemisreaktsiooniks nimetatakse ühe või mitme uue aine tekkimist suuremast arvust ainetest.

Lagunemisreaktsioonid. Lagunemisreaktsioon on näiteks vee lagunemine vesinikuks ja hapnikuks:

vesi = vesinik + hapnik.

Lagunemisreaktsiooniks nimetatakse kahe või rohkema uue aine tekkimist ühest ainest.

Aineid, mis võivad laguneda lihtsamateks aineteks, samuti aineid, mis tekivad ühinemisreaktsioonide tulemusel, nimetatakse liitaineteks (vesi, raudsulfiid, elavhõbeoksiid ja teised). Liitaineid nimetatakse ka keemilisteks ühenditeks. Aineid, mis ei lagune lihtsamateks aineteks, nimetatakse lihtaineteks (raud, väävel, elavhõbe, hapnik ja teised).

Lihtainet, mis on keemilise reaktsiooni tulemusel läinud liitaine koostisse, nimetatakse keemiliseks elemendiks.

Lihtaineid võib lugeda koosnevateks ühestainsast keemilisest elemendist. Väävel kui lihtaine näiteks koosneb element väävlist. Liitainete koostisse kuulub kaks või rohkem keemilist elementi. Vesi näiteks koosneb kahest elemendist — vesinikust ja hapnikust.

Käesoleval ajal tuntakse 103 keemilist elementi.

Asendusreaktsioonid. *Liit- ja lihtaine vastastikust toimet, mille tulemusel tekivad uus liitaine ja uus lihtaine, nimetatakse asendusreaktsiooniks.*

Vasksulfaadi ja raua vastastikusel toimel näiteks tekivad raudsulfaat ja vask. Selline reaktsioon toimub, kui vasksulfaadi vesilahusesse, mis on sinise värvusega, asetatakse mingi raudese, näiteks nael või rauatükk. Raudeseme pinnale ilmub sel juhul punane vasekirme, lahus aga värvub pikkamööda roheliseks. Kirjeldatud nähtust võib kujutada järgmise skeemiga:

vasksulfaat + raud = raudsulfaat + vask.

vask väävel hapnik		raud väävel hapnik

Lihtaine (raud) tõrjub antud juhul liitainest (vasksulfaadist) välja elemendi (vase), mille tulemusel tekivad uus liitaine (raudsulfaat) ja uus lihtaine (vask); raud asendab vasksulfaadis vase.

Vahetusreaktsioonid. *Kahe liitaine vastastikust toimet, mille tulemusel tekivad kaks uut liitainet, nimetatakse vahetusreaktsiooniks.*

Naatriumkloriidi (mille koostiselemendid on naatrium ja kloor) ning hõbenitraadi (mille koostisse kuuluvad elemendid hõbe, lämmastik ja hapnik) lahuste kokkuvalamisel näiteks tekivad hõbedast ja kloorist koosnev hõbekloriid ning naatriumist, lämmastikust ja hapnikust koosnev naatriumnitraat. Lähteainete elemendid — naatrium ja hõbe — vahetuvad omavahel. Seda reaktsiooni võib kujutada järgmise skeemiga:

naatriumkloriid + hõbenitraat = hõbekloriid + naatriumnitraat.

naatrium kloor	hõbe lämmastik hapnik	hõbe kloor	naatrium lämmastik hapnik

§ 2. KEEMIA PÕHISEADUSED

Massi jäävuse seadus. Keemia põhiseaduse, mida tänapäeval nimetatakse massi jäävuse seaduseks, formuleeris M. V. Lomonossov 1748. aastal. Alles mitme aasta möödumisel — 1756. aastal — õnnestus Lomonossovil seda seadust katseliselt tõestada. Selleks võttis ta klaasanumad, paigutas igaühte nendest teatava hulga mingit metalli ja jootis anumad kinni. Seejärel kuumutas ta metalle anumates kuni nende oksüdeerumiseni. Kinnijoodetud anumaid kaalus ta enne ja pärast katset. Nende mass jäi muutumatuks. Tehtud katsed veensid Lomonossovit, et 1748. aastal väljendatud seadus on õige.

Tänapäeval sõnastatakse massi jäävuse seadus järgmiselt: *reageerivate ainete üldmass võrdub reaktsiooni tulemusel tekkivate ainete üldmassiga.*

Massi jäävuse seadus on keemia põhiseadus. Selle seaduse alusel kontrollivad keemikud oma uurimistööde tulemusi. Kui ainete mass pärast katset erineb nende massist enne katset, siis ei ole katse teostatud täpselt. Lomonossovi poolt avastatud seadus annab seega võimaluse kontrollida keemilisi protsesse ning järelikult neid juhtida.

Massi jäävuse seaduse toomine keemiasse tegi keemiast täppisteaduse. Enne seda peeti keemiat ainult «kehade lagundamise» kunstiks.

Massi jäävuse seadust võimaldab tõestada järgmine katse. Paigutame ühele kaalukausile kaks klaasi, millest ühes on baariumkloriidi värvuseta lahus, teises naatriumsulfaadi värvuseta lahus, ja seame kaalud tasakaalu. Seejärel valame mõlemad lahused kokku ühte klaasi ja asetame klaasid uuesti tagasi samale kaalukausile. Lahuste kokkuvalamisel tekib valge sade, mis näitab keemilise reaktsiooni toimumist, kaalud aga jäävad tasakaalu.

Koostise püsivuse seadus. Uurides paljude keemiliste ühendite koostist, avastas prantsuse teadlane Joseph Louis Proust (1754 ... 1826) koostise püsivuse seaduse, mida formuleeritakse järgmiselt: *liitainete koostis ei sõltu nende ainete saamise viisidest.*

Liitainete koostist uuritakse kahel viisil: analüüsi ja sünteesi teel.

Analüüsimisel lagundatakse liitaine lihtsamateks aineteks, et teha kindlaks tema elementaarne koostis. Vee lagundamisel elektri-

voolu abil näiteks selgub, et vesi koosneb vesinikust ja hapnikust, mis on ühinenud masside vahekorras 1 : 8.

Sünteesi meetod on vastandlik analüüsi meetodile. Sünteesiks nimetatakse liitaine saamist lihtsamatest ainetest. Nii näiteks võime saada vett, kui paneme kinnises anumas plahvatama gaaside segu, mis koosneb kahest liitrist vesinikust ja ühest liitrist hapnikust. Et hapnik on vesinikust 16 korda raskem, siis on ühinevate masside vahekord 1 : 8.

Harilikult kasutatakse liitaine koostise määramisel mõlemaid meetodeid: sünteesi teel kontrollitakse analüüsi andmeid ja ümberpöördult.

Koostise püsivuse seaduse alusel on võimalik arvutada, missuguses masside vahekorras tuleb võtta lähteaineid, et neist saada keemilist ühendit, mille koostis on teada.

Ekvivalentne mass. Grammekvivalent. Suure hulga keemiliste reaktsioonide uurimise tulemusel on kasutusele võetud keemilise elemendi ekvivalentse massi (ehk lihtsalt ekvivalendi) mõiste. Ekvivalentsete masside (ekvivalentide) ühikuks on vesiniku ekvivalentne mass.

Elemendi ekvivalendiks nimetatakse antud elemendi massiühikute hulka, mis ühineb vesiniku ekvivalentse massiga või asendab seda ühendites.

Elemendi ekvivalendi arvutamisel lähtutakse selle elemendi ja mingi teise, tuntud ekvivalendiga elemendi ühendi protsentuaalsest koostisest.

Näide. Arvutada hapniku ekvivalent, lähtudes vee protsentuaalsest koostisest: 11,11% vesinikku ja 88,89% hapnikku.

Lahendus. Kui 11,11 massiühiku vesiniku kohta tuleb 88,89 massiühikut hapnikku, siis ühe massiühiku vesiniku kohta tuleb x massiühikut hapnikku. Järelikult

$$x = \frac{1 \cdot 88{,}89}{11{,}11} \approx 8,$$

mis ongi hapniku ekvivalent.

Elemendi massi grammides, mis arvuliselt võrdub selle elemendi ekvivalendiga, nimetatakse elemendi grammekvivalentseks massiks ehk grammekvivalendiks.

Öeldust järeldub, et vesiniku grammekvivalent võrdub ühe grammi vesinikuga ja hapniku grammekvivalent kaheksa grammi hapnikuga.

Eksotermilised ja endotermilised reaktsioonid. Keemiliste reaktsioonidega kaasneb sageli soojusenergia eraldumine või neeldumine. Eespool mainitud raudsulfiidi tekkimisel rauast ja väävlist näiteks eraldub suur hulk soojust. Mõned reaktsioonid aga, nagu elavhõbeoksiidi lagunemine elavhõbedaks ja hapnikuks, kulgevad ainult pideval soojendamisel. Seda laadi tähelepanekud viivad

järeldusele, et ainetes sisaldub varjatult teatav energiavaru, mis ilmneb ainult keemiliste reaktsioonide puhul. Seda potentsiaalse energia liiki nimetatakse keemiliseks energiaks. Kõige sagedamini muundub keemiline energia soojusenergiaks ja ümberpöördult.

Keemilist reaktsiooni, millega kaasneb soojusenergia eraldumine, nimetatakse eksotermiliseks. Keemilist reaktsiooni, mille puhul soojusenergia neeldub, nimetatakse endotermiliseks. Soojusenergia hulka, mis eraldub või neeldub reaktsiooni käigus, nimetatakse reaktsiooni soojusefektiks.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Nimetada füüsikalisi kehi, mis leiduvad a) keemialaboratooriumis, b) lendurikabiinis, c) lukksepatöökojas, d) tisleritöökojas. 2. Loetleda aineid, mida kasutatakse a) toidu valmistamisel, b) viimistlustöödel ehitustehnikas, c) haiguste ravimisel. 3. Nimetada järgmiste ainete füüsikalisi omadusi: a) kriit, b) puidusüsi, c) vatt, d) vesi. 4. Missugused on ainete a) füüsikalised, b) keemilised omadused? 5. Nimetada mingi mehhaaniline segu ja näidata, kuidas saab sellest eraldada üksikuid aineid. 6. Missuguseid nähtusi nimetatakse a) füüsikalisteks, b) keemilisteks? Tuua näiteid. 7. Kõrvutada mehhaaniliste segude ja keemiliste ühendite erinevaid omadusi. 8. Missuguseid reaktsioone nimetatakse a) lagunemis-, b) ühinemis-, c) asendus-, d) vahetusreaktsioonideks? Tuua näiteid. 9. Missuguseid aineid nimetatakse a) liht-, b) liitaineteks? Tuua näiteid. 10. Mida nimetatakse a) keemiliseks elemendiks, b) ekvivalentseks massiks, c) grammekvivalendiks? 11. Formuleerida a) massi jäävuse seadus, b) koostise püsivuse seadus. Selgitada nende seaduste sisu näidete abil. 12. Missuguseid reaktsioone nimetatakse a) endotermilisteks, b) eksotermilisteks? Tuua näiteid.

II PEATÜKK

Molekulaar-atomistlik teooria

§ 3. AJALOOLINE ÜLEVAADE KUJUTLUSTEST AINE EHITUSE KOHTA JA MOLEKULAAR-ATOMISTLIKU TEOORIA PÕHIALUSED

Lühike ajalooline ülevaade kujutlustest aine ehituse kohta. Kaasaegse keemia teoreetiliseks aluseks on molekulaar-atomistlik teooria, mille järgi ained koosnevad molekulidest ja aatomitest. See teooria ei tekkinud korraga, vaid kujunes välja paljude teadlaste pikaajalise töö tulemusel.

Kujutlus aatomitest kui aine kõige väiksematest, jagamatutest osakestest tekkis kõige enne muistses Kreekas (filosoofid Leukippos, Demokritos ja teised V ... IV sajandil enne meie ajaarvamist). Tänapäeva molekulaar-atomistliku teooria rajajaks on M. V. Lomonossov, kes lõi aine ehituse korpuskulaarse teooria (teooria nimetus tuleneb sellest, et Lomonossov nimetas molekule korpuskliteks). Atomistlik hüpotees, mille J. Dalton esitas 1808. aastal, sarnaneb mitmes osas korpuskulaarteooriaga. Lomonossovi teooria ja Daltoni hüpotees erinevad aga teineteisest mitte ainult terminoloogia poolest, vaid ka sisuliselt. Korpuskulaarteooria on paremas kooskõlas praeguste seisukohtadega molekulide ning aatomite loomuse ja omaduste küsimuses. XIX sajandi teiseks pooleks kujunes välja harmooniline molekulaar-atomistlik teooria, millest sai tänapäeva keemia teoreetiline alus.

Molekulaar-atomistliku teooria põhialused. Aatomid ja molekulid. Molekulaar-atomistliku teooria järgi on ainetel katkeline (teraline) ehitus — nad koosnevad üksteisest teataval kaugusel asetsevatest molekulidest, mis pidevalt liiguvad.

Molekulid on aine kõige väiksemad osakesed, mis võivad eksisteerida iseseisvalt, säilitades seejuures aine põhilised keemilised omadused.

Ühe ja sama aine molekulid on ühesugused. Eri ainete molekulid erinevad üksteisest koostiselt, massilt, mõõtmetelt ja teistelt omadustelt. Iga aine eksisteerib ainult nii kaua, kuni säilivad tema molekulid. Molekulide lagunemisel või koostise muutumisel lakkab antud aine eksisteerimast ja tekivad uued ained.

Molekulid koosnevad veel väiksematest osakestest — aatomitest. Aatomid nagu molekulidki on pidevas liikumises. Looduses

esineb mitut liiki aatomeid. Ühte liiki aatomid erinevad teist liiki aatomitest massilt, mõõtmetelt ja teistelt omadustelt.

Üheliigiliste aatomite kogumit nimetatakse keemiliseks elemendiks.

Seega on aatomid keemiliste elementide kõige väiksemad osakesed.

Molekulid ja aatomid on väga väikesed. Nende läbimõõdu väljendamiseks kasutatakse pikkusühikuna sajamiljondikku sentimeetrit, mida nimetatakse ongströmiks ja tähistatakse sümboliga Å ($1\ Å = 10^{-8}$ cm $= 10^{-10}$ m). *

Vesiniku aatomi läbimõõt näiteks on umbes 1 Å, vesiniku molekuli läbimõõt umbes 2,6 Å ja hapniku molekuli läbimõõt 3,2 Å.

Hariliku mikroskoobiga pole võimalik aatomeid ja molekule näha. Teaduse ja tehnika suureks saavutuseks tuleb pidada elektronmikroskoobi leiutamist. See mikroskoop suurendab objekte sadu tuhandeid kordi ja võimaldab näha suuri molekule, millest koosnevad mõned süsiniku ühendid.

Molekulide ja aatomite massid on samuti erakordselt väikesed. Keemiliste elementide aatomite massid kõiguvad võrdlemisi laiades piirides, 10^{-24} ja 10^{-18} g vahel. Vesiniku aatomi mass näiteks on

$$0{,}000\,000\,000\,000\,000\,000\,001\,67\ \text{g} = 1{,}67 \cdot 10^{-24}\ \text{g}.$$

Aatom- ja molekulmassid. Harilikud massiühikud (grammid, milligrammid jne.) ei ole aatomite ja molekulide masside väljendamiseks sobivad, sest nad on liiga suured ja raskendavad seetõttu arvutusi.

Keemiliste elementide aatomite masse väljendatakse tavaliselt suhtelistes ühikutes. Sellise ühikuna kasutatakse $^1/_{12}$ osa süsiniku aatomi massist ehk nõndanimetatud süsinikuühikut.

Märkus. Kuni 1961. aastani kasutati süsinikuühiku asemel hapnikuühikut, s. o. $^1/_{16}$ osa hapniku aatomi massist.

Keemilise elemendi aatomi massi, mis on väljendatud süsinikuühikutes, nimetatakse selle elemendi aatommassiks. **

Näiteks vase aatommass 64 (ümmarguselt) tähendab, et vase aatomi mass on 64 korda suurem kui $^1/_{12}$ osa süsiniku aatomi massist.

Elemendi aatommassi arvulisele väärtusele ei lisata tavaliselt süsinikuühiku nimetust ega tähist.

Aatommass (mida varem nimetati aatomkaaluks) on üks tähtsamaid suurusi, mis iseloomustab keemilist elementi. Aatommassi (aatomkaalu) mõiste tõi keemiasse teatavasti inglise teadlane John Dalton (1766...1844). See etendas tähtsat osa keemia edasises arenemises.

---

* Ongström on vananenud ühik. Vastavalt rahvusvahelisele mõõtühikute süsteemile (SI) tuleb kasutada nanomeetrit ($1\ \text{nm} = 10^{-9}$ m) või pikomeetrit ($1\ \text{pm} = 10^{-12}$ m). — *Toim.*

** Aatommassi täpsem määratlus on antud X peatükis, isotoopide käsitlemisel.

Aine molekuli massi, mis on väljendatud süsinikuühikutes, nimetatakse selle aine molekulmassiks.

Vee molekulmass näiteks on ligikaudu 18; see tähendab, et vee molekuli mass on 18 korda suurem kui $^1/_{12}$ osa süsiniku aatomi massist.

Grammaatom ja gramm-molekul. Harilike massiühikute — grammi, kilogrammi jt. kõrval kasutatakse keemilistes arvutustes veel erilisi ühikuid: grammaatomit ja gramm-molekuli.

Keemilise elemendi hulka, mille mass grammides on arvuliselt võrdne elemendi aatommassiga, nimetatakse selle elemendi grammaatomiks (lühendatult g-aatomiks).

Hapniku aatommass näiteks on 16. Seega moodustab 16 grammi hapnikku ühe grammaatomi hapnikku; 0,5 g-aatomit hapnikku võrdub vastavalt 8 g hapnikuga, 3 g-aatomile vastab 48 g jne.

On kindlaks tehtud, et kõigi keemiliste elementide grammaatomites sisaldub võrdne arv aatomeid ($6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Aine hulka, mille mass grammides on arvuliselt võrdne aine molekulmassiga, nimetatakse selle aine gramm-molekuliks (lühendatult mooliks).

Hapniku molekulmass näiteks on 32. Seega moodustab 32 grammi hapnikku ühe mooli hapnikku; 10 mooli hapnikku võrdub 320 g hapnikuga, 0,125 moolile vastab 4 g jne.

On kindlaks tehtud, et kõigi ainete moolides sisaldub võrdne arv molekule (samuti $6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Gaaside gramm-molekuli ruumala (mooliruumala).* Füüsikast on teada, et

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

kus d on aine tihedus, P antud ainehulga mass ja V selle ainehulga ruumala. See valem võimaldab arvutada gaaside (ja aurude) mooliruumala.

Leiame näiteks lämmastiku mooliruumala. Katseliselt on kindlaks tehtud, et 1 liitri lämmastiku mass on normaaltingimustes 1,25 g. Ühe mooli lämmastiku mass on 28 g. Et võrdsetes tingimustes on tihedus ühesugune, siis võime kirjutada

$$\frac{1{,}25}{1} = \frac{28}{x},$$

kus x on lämmastiku mooliruumala normaaltingimustes. Arvutades leiame, et

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

Samasuguse tulemuse saame ka teiste gaaside puhul. Sellest järeldub, et *iga gaasi (ja auru) mooliruumala on normaaltingimustes 22,4 liitrit.*

Avogadro seadus. * Erinevalt tahketest ja vedelatest ainetest on gaasidel palju ühiseid omadusi. Rõhu muutumisel näiteks muutub kõikide gaaside ruumala ühesuguselt, temperatuuri tõusmisel ühe ja sama arvu kraadide võrra paisuvad kõik gaasid võrdsel määral jne.

---

* Koostanud tõlkija.

Nende ja mitmete teiste asjaolude seletamiseks püstitas itaalia füüsik Amadeo Avogadro 1811. aastal hüpoteesi, mis kujunes üheks põhilisemaks keemiaseaduseks. See seadus on järgmine.

Kõigi gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdsel rõhul ja temperatuuril võrdse arvu molekule.

Avogadro seadus võimaldas teha tähtsaid arvutusi, määrata ainete molekulmasse (molekulkaale), tõestada, et molekulid koosnevad aatomitest, jne.

Gaaside suhteline tihedus.* Gaasid erinevad teatavasti üksteisest massi poolest. Vesiniku mass näiteks on võrdse ruumala korral väiksem hapniku ja õhu massist, viimaste massid aga on omakorda tunduvalt väiksemad süsinikdioksiidi (süsihappegaasi) massist.

Arvu, mis näitab mingi gaasi massi ning samal temperatuuril ja rõhul samas ruumalas võetud teise gaasi massi suhet, nimetatakse nende gaaside suhteliseks tiheduseks.

Nii näiteks on 1 liitri süsinikdioksiidi mass 1,98 g ja 1 liitri vesiniku mass samades tingimustes 0,09 g; süsinikdioksiidi tihedus vesiniku suhtes on seega $1{,}98 : 0{,}09 = 22$.

Et kõikide gaaside mooliruumalad on normaaltingimustes võrdsed, siis on antud gaaside suhteline tihedus võrdne nende gaaside molekulmasside suhtega. Kui näiteks mingi gaasi tihedus vesiniku suhtes on D, selle gaasi molekulmass M ja vesiniku molekulmass M_{H_2}, siis

$$D = \frac{M}{M_{H_2}}.$$

Et aga vesiniku molekulmass on kaks, siis

$$D = \frac{M}{2}.$$

Selle valemi järgi saab leida iga gaasi tihedust vesiniku suhtes, kui on teada gaasi molekulmass. Kui aga on teada gaasi tihedus vesiniku suhtes, siis võimaldab sama valem arvutada selle gaasi molekulmassi ($M = 2D$).

Molekulmasside arvutamisel lähtutakse sageli gaaside tihedusest õhu suhtes (õhu kui gaaside segu keskmine molekulmass on 29). Sel juhul kasutatakse valemit

$$M = 29D_1,$$

kus D_1 on uuritava gaasi tihedus õhu suhtes.

N ä i d e. Leida lämmastiku N_2 molekulmass M. Et 1 liitri lämmastiku mass on 1,25 g ja 1 liitri õhu mass 1,293 g, siis lämmastiku tihedus õhu suhtes $D_1 = \frac{1{,}25}{1{,}293} \approx 0{,}97$ ja lämmastiku molekulmass $M \approx 29 \cdot 0{,}97 \approx 28$.

Keemia põhimõisted ja -seadused molekulaar-atomistliku teooria valgusel. *Keemilised ja füüsikalised nähtused.* Keemilised nähtused kujutavad enesest molekulaar-atomistliku teooria seisukohast aatomite üleminekut lähteainete molekulidest reaktsiooniproduktide molekulidesse. Aatomite siirdumisega ühte liiki molekulidest teist liiki molekulidesse kaasnevad olulised kvalitatiivsed muutused. Need on tingitud aatomite mitmesugusest vastastikusest toimest erinevate reaktsioonide puhul.

Keemilised nähtused on üks aatomite liikumise vormidest ja tõestavad aatomite olemasolu.

Füüsikaliste nähtuste puhul ei lagune molekulid aatomiteks; molekulide koostis jääb muutumatuks, kuid muutub nende liikumise kiirus ja iseloom.

---

* Koostanud tõlkija.

Keemia põhiseadused. Molekulaar-atomistlik teooria seletab massi jäävuse seadust järgmiselt: keemilise reaktsiooni puhul toimub aatomite üleminek lähteainete molekulidest uute ainete molekulidesse; et aatomite arv sellisel üleminekul ei muutu, siis jääb püsivaks ka aatomite üldmass.

Koostise püsivuse seadusele annab molekulaar-atomistlik teooria järgmise seletuse: molekuli atomaarne koostis on alati püsiv, samuti on igal aatomil alati püsiv mass; järelikult on püsiv ka nende masside suhe molekulis.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kui suur on a) vesiniku aatomi mass, b) vesiniku aatommass? 2. Mitu grammaatomit moodustab a) 80 g hapnikku, b) 36 g süsinikku, c) 48 g väävlit, d) 6 g magneesiumi? 3. Mitme grammiga võrdub a) 4 g-aatomit lämmastikku, b) 2,5 g-aatomit räni, c) 1,25 g-aatomit rauda, d) 0,1 g-aatomit vaske? 4. Mida nimetatakse aine molekulmassiks? Missugustes ühikutes seda väljendatakse? 5. Mitu gramm-molekuli moodustab a) 160 g vesinikku (mille molekul koosneb kahest aatomist), b) 320 g hapnikku (mille molekul koosneb samuti kahest aatomist)? 6. Mitme grammiga võrdub a) 1,2 mooli vesinikku, b) 2,5 mooli hapnikku? 7. Selgitada a) massi jäävuse seaduse, b) koostise püsivuse seaduse olemust molekulaar-atomistliku teooria valgusel.

III PEATÜKK

Keemiline sümboolika

§ 4. KEEMILISED MÄRGID, VALEMID, VÕRRANDID JA ARVUTUSED NENDE ABIL

Keemilise sümboolika mõistet on küllalt täielikult käsitletud kaheksaklassilise kooli keemiakursuses.

Keemilised märgid, valemid ja võrrandid. Keemiliste elementide ja ühendite tähistamiseks on keemias võetud kasutusele leppemärgid.

Keemilist elementi tähistavat tähelist leppemärki nimetatakse elemendi keemiliseks märgiks ehk sümboliks.

Väävli keemiline märk näiteks on S.

Aine leppelist tähistust, mis koosneb keemilistest märkidest, nimetatakse keemiliseks valemiks.

Raudsulfiidi keemiline valem näiteks on FeS.

Keemilistel märkidel ja keemilistel valemitel on ka kvantitatiivne tähendus. Nõnda tähistab keemiline märk elemendi aatomit ja elemendi hulka, mis vastab tema aatommassile. S tähistab näiteks väävli aatomit ja 32 süsinikuühikut väävlit. Keemiline valem tähistab aine molekuli ja aine hulka, mis vastab tema molekulmassile. H_2O tähistab näiteks vee molekuli ja 18 süsinikuühikut vett.

Reaktsiooni leppelist üleskirjutust keemiliste valemite ja matemaatiliste märkide abil nimetatakse keemiliseks võrrandiks.

Raua ja väävli ühinemist näiteks kujutab võrrand

$$Fe + S = FeS.$$

Keemilistel võrranditel on ka kvantitatiivne tähendus, sest nad väljendavad reageerivate ainete ja reaktsiooni produktide masside vastastikuseid suhteid. Eespool toodud võrrandist näiteks selgub, et raud ja väävel ühinevad masside vahekorras 7 : 4 (raua aatommass on 56, väävli aatommass 32).

Ainete masse, mis vastavad keemilistele võrranditele, nimetatakse stöhhiomeetrilisteks massideks. Keemiliste võrrandite järgi tehtavaid arvutusi nimetatakse stöhhiomeetrilisteks arvutusteks.

Märkus. Sõna «stöhhiomeetria» tuleneb kreekakeelsetest sõnadest *stoihheion* — koostisosa, element ja *metreo* — mõõdan. Stöhhiomeetria on keemia haru, mis uurib reageerivate ainete kvantitatiivseid suhteid.

Keemilisi võrrandeid, milles on näidatud reaktsiooni soojusefekt, nimetatakse termokeemilisteks võrranditeks. Soojusefekti väljendatakse soojusenergia mõõtühikutes, s. t. džaulides (lühendatult J). Raudsulfiidi tekkimist näiteks väljendab termokeemiline võrrand

$$Fe + S = FeS + 96{,}1 \text{ kJ}. *$$

Selles võrrandis on näidatud soojushulk, mis eraldub ühe gramm-molekuli raudsulfiidi tekkimisel.

Endotermilise reaktsiooni soojusefekt kirjutatakse keemilisse võrrandisse miinusmärgiga ja seda nimetatakse negatiivseks soojusefektiks. Endotermiline reaktsioon on näiteks vee (õigemini veeauru) lagunemine kõrgel temperatuuril vesinikuks ja hapnikuks. Selle reaktsiooni termokeemiline võrrand on

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 - 569{,}2 \text{ kJ}.$$

Kaheksaklassilise kooli keemiakursus annab kujutluse, kuidas teostada arvutusi keemiliste valemite ja võrrandite järgi. Selliste arvutuste hulka kuuluvad

1) aine molekulmassi arvutamine tema valemi järgi;
2) aine protsentuaalse koostise arvutamine tema valemi järgi;
3) ühe reageeriva aine massi arvutamine teise aine järgi, mille mass on teada;
4) reaktsiooni produkti massi arvutamine ühe lähteaine järgi, mille mass on teada.

Käesolevas õpikus esitatud arvutustes keemiliste valemite ja võrrandite järgi on rakendatud keemilisi ühikuid — grammaatomeid ja gramm-molekule.

Ülesannete lahendamisel tuleb elementide aatommassid ümardada täisarvudeni, välja arvatud kloor, mille aatommassiks võetakse 35,5.

Arvutused keemiliste valemite järgi. a) Elementide masside suhte arvutamine keemilises ühendis. Kui on teada keemilise ühendi valem, siis on võimalik arvutada elementide masside suhet selles ühendis.

Näide. Arvutada vase ja hapniku masside suhe vaskoksiidis CuO.

Lahendus. CuO molekulmass on

$$64 + 16 = 80.$$

1 mool CuO võrdub järelikult 80 grammiga. Vaskoksiidi moolis sisaldub 1 g-aatom vaske (64 g) ja 1 g-aatom hapnikku (16 g). Seega tuleb vaskoksiidis 64 g vase kohta 16 g hapnikku. Järelikult on vase ja hapniku masside suhe vaskoksiidis 64 : 16 ehk 4 : 1.

b) Elemendi protsentuaalse sisalduse arvutamine keemilises ühendis. Aine valemi järgi on võimalik arvutada iga elemendi protsentuaalset sisaldust selles aines.

---

* 1 kJ (kilodžaul) = 1000 J.

Elemendi protsentuaalseks sisalduseks aines nimetatakse selle elemendi massiühikute arvu antud aine 100 massiühikus.

Näide. Arvutada raua protsentuaalne sisaldus raudoksiidis Fe_2O_3.

Lahendus.

$$Fe_2O_3$$
$$(56 \cdot 2) + (16 \cdot 3) = 160$$
$$1 \text{ mool } Fe_2O_3 = 160 \text{ g}.$$

Järelikult tuleb 160 g raudoksiidi kohta 112 g rauda ($56 \cdot 2 = 112$), mis teeb protsentides

$$\frac{112}{160} \cdot 100 = 70.$$

Seega on raudoksiidis 70% rauda.

c) Keemilise ühendi protsentuaalse koostise arvutamine tema keemilise valemi järgi. Arvutada keemilise ühendi protsentuaalne koostis — see tähendab arvutada iga sellesse ühendisse kuuluva elemendi protsentuaalne sisaldus.

Näide. Arvutada lämmastikhappe HNO_3 protsentuaalne koostis.

Lahendus.

$$HNO_3$$
$$1 + 14 + (16 \cdot 3) = 63$$
$$1 \text{ mool } HNO_3 = 63 \text{ g}.$$

Vesiniku protsentuaalne sisaldus:

$$\frac{1}{63} \cdot 100 = 1{,}6;$$

lämmastiku protsentuaalne sisaldus:

$$\frac{14}{63} \cdot 100 = 22{,}2;$$

hapniku protsentuaalne sisaldus:

$$\frac{48}{63} \cdot 100 = 76{,}2.$$

Vastus. Lämmastikhappe protsentuaalne koostis on: H — 1,6%, N — 22,2%, O — 76,2%.

d) Aine hulga määramine temas leiduva ühe elemendi teatava hulga järgi.

Näide. Missuguses hulgas naatriumhüdroksiidis NaOH sisaldub 8 g hapnikku?

Lahendus.

$$NaOH$$
$$23 + 16 + 1;\ 1 \text{ mool } NaOH = 40 \text{ g}.$$

Hapniku aatommass on 16; tema grammaatom on 16 g; 8 g hapnikku moodustab $8 : 16 = 0{,}5$ g-aatomit. Et 1 g-aatomile hapnikule vastab 1 mool NaOH, siis 0,5 g-aatomile hapnikule vastab 0,5 mooli, s. t. $40 \cdot 0{,}5 = 20$ g NaOH.

Vastus. 8 g hapnikku sisaldub 20 g naatriumhüdroksiidis.

e) Elemendi hulga arvutamine teatavas hulgas aines.

Näide. Kui palju süsinikku sisaldab 8,8 g süsinikdioksiidi (süsihappegaasi) CO_2?

Lahendus (esimene viis).

$$\underset{12+(16\cdot 2)=44;}{CO_2} \quad 1 \text{ mool } CO_2 = 44 \text{ g}.$$

Valem CO_2 näitab, et 1 mool CO_2 sisaldab 1 g-aatomi süsinikku. Järelikult

44 g CO_2 sisaldab 12 g süsinikku
8,8 g „ „ x „ „

Koostame võrrandi:

$$44 : 8{,}8 = 12 : x.$$

Arvutame tundmatu:

$$x = \frac{8{,}8 \cdot 12}{44} = 2{,}4.$$

Vastus. 8,8 g CO_2 sisaldab 2,4 g süsinikku.

Lahendus (teine viis). 8,8 g CO_2 moodustab 8,8 : 44 = 0,2 mooli.

1 mool CO_2 sisaldab 1 g-aatomi süsinikku
0,2 mooli „ „ x g-aatomit „

Koostame võrrandi:

$$x : 1 = 0{,}2 : 1.$$

Arvutame tundmatu:

$$x = \frac{1 \cdot 0{,}2}{1} = 0{,}2.$$

Vastus. 8,8 g CO_2 sisaldab 0,2 g-aatomit ehk 2,4 g süsinikku.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mille poolest erinevad teineteisest tähistused a) N_2 ja 2N, b) 10H ja $5H_2$? **2.** Mida väljendavad tähistused a) O, S, Mg, P, b) O_2, H_2, CO_2, H_2O, c) 3H, $8H_2$, $4O_2$? **3.** Kuidas tähistatakse keemiliste märkide abil a) heeliumi aatomit, b) alumiiniumoksiidi molekuli, mis koosneb kahest alumiiniumi aatomist ja kolmest hapniku aatomist, c) viit süsiniku aatomit, d) kolme vee molekuli, e) kuut kaaliumi aatomit? **4.** Kuidas hääldatakse järgmiste ainete valemeid: a) väävelhape H_2SO_4, b) kaaliumoksiid K_2O, c) kaltsiumoksiid CaO, d) raud(II,III)oksiid Fe_3O_4, e) naatriumnitraat $NaNO_3$, f) naatriumkarbonaat Na_2CO_3? **5.** Arvutada järgmiste ainete molekulmassid: a) etüülalkohol C_2H_5OH, b) metüülalkohol CH_3OH, c) kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$, d) alumiiniumkloriid $AlCl_3$, e) mennik Pb_3O_4, f) glükoos $C_6H_{12}O_6$. **6.** Arvutada lämmastiku ja hapniku masside suhted nende ühendites, mille nimetused ja valemid on järgmised: a) dilämmastikoksiid N_2O, b) lämmastikoksiid NO, c) dilämmastiktrioksiid N_2O_3, d) lämmastikdioksiid NO_2, e) dilämmastikpentoksiid N_2O_5. **7.** Arvutada kaaliumi protsentuaalne sisaldus a) kaaliumhüdroksiidis KOH, b) kaaliumoksiidis K_2O, c) kaaliumnitraadis KNO_3, d) kaaliumkarbonaadis K_2CO_3, e) kaaliumfosfaadis K_3PO_4. **8.** Arvutada järgmiste ainete protsentuaalne koostis: a) kaaliumsulfiid K_2S, b) vesi H_2O, c) naatriumhüdroksiid NaOH, d) fosforhape H_3PO_4, e) vääveldioksiid SO_2, f) kaaliumkloraat $KClO_3$, g) raudhüdroksiid $Fe(OH)_3$. **9.** Põldu on vaja väetada 10 kg kaaliumiga. Mitu kilogrammi tuleb selleks otstarbeks võtta a) kaaliumnitraati (kaaliumsalpeetrit) KNO_3, b) kaaliumkarbonaati (potast) K_2CO_3, c) kaaliumkloriidi KCl? **10.** Lähtudes

metaani valemist CH_4, anda vastus järgmistele küsimustele: a) missugune on metaani protsentuaalne koostis, b) missugune on süsiniku ja vesiniku masside suhe metaanis, c) mitu grammi vesinikku sisaldub 8 grammis metaanis, d) mitmes grammis metaanis sisaldub 6 grammi süsinikku? **11.** Mitu grammi hapnikku sisaldub a) 20 g naatriumhüdroksiidis NaOH, b) 28 g kaaliumhüdroksiidis KOH, c) 37 g kaltsiumhüdroksiidis $Ca(OH)_2$? Missugune nimetatud ühenditest on kõige hapnikurikkam?

Arvutused keemiliste võrrandite järgi. Reaktsiooni produkti hulga arvutamine reageeriva aine hulga põhjal.

Ülesanne 1. Kui palju hapnikku tekib 288 g vee elektrolüüsil?

Lahendus. 288 g vett moodustab 16 mooli vett (vee molekulmass on 18). Vee lagunemise reaktsiooni võrrand

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

näitab, et 2 moolist veest eraldub 1 mool hapnikku; 16 moolist veest eraldub järelikult $16 : 2 = 8$ mooli hapnikku.

Vastus. 288 g veest tekib 8 mooli ehk 144 g hapnikku.

Ülesanne 2. Kui palju on tarvis võtta vaskoksiidi CuO, et selle reageerimisel küllaldase hulga väävelhappega tekiks 6 mooli vasksulfaati $CuSO_4$?

Lahendus. Vaskoksiidi ja väävelhappe vahelist reaktsiooni väljendab võrrand

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Nagu võrrandist näha, tekib 1 mooli CuO kohta 1 mool $CuSO_4$. Järelikult on 6 mooli vasksulfaadi tekkimiseks antud tingimustes tarvis 6 mooli vaskoksiidi. 1 mooli CuO mass on 80 g ($64 + 16 = 80$) ja 6 mooli mass $80 \cdot 6 = 480$ g.

Vastus. 6 mooli $CuSO_4$ tekkimiseks on tarvis 480 g CuO.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kuidas kontrollitakse reaktsioonide võrrandeid? **2.** Tuua näiteid a) lagunemis-, b) ühinemis-, c) asendus-, d) vahetusreaktsioonide kohta. Kirjutada nende reaktsioonide võrrandid. **3.** Lahusesse, mis sisaldab 16 g vasksulfaati $CuSO_4$, paigutatakse 5,6 g rauapulbrit. Mitu grammi vaske eraldub seejuures lahusest ja kui palju raudsulfaati $FeSO_4$ jääb lahusesse? **4.** 3,5 g rauda reageerib vaskkloriidi $CuCl_2$ lahusega. Kui palju vaske eraldub seejuures lahusest? **5.** Alumiiniumi ja väävelhappe vastastikust toimet väljendab võrrand $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. Reaktsiooni produktideks on alumiiniumsulfaat $Al_2(SO_4)_3$ ja vesinik H_2. Mitu grammi alumiiniumsulfaati tekib väävelhappe küllaldase hulga toimel 4 grammaatomisse alumiiniumisse? **6.** Mida nimetatakse termokeemiliseks võrrandiks? Tuua näide. **7.** Mida nimetatakse reaktsiooni soojusefektiks ja missugustes ühikutes seda väljendatakse?

IV PEATÜKK

Valents. Aatomi ehituse elektroniteooria alused

§ 5. ELEMENTAARNE KUJUTLUS VALENTSIST

Valentsi mõiste toodi keemiasse XIX sajandi keskel. Ta tekkis seoses koostise püsivuse seaduse avastamisega ja molekulaar-atomistliku teooria arenemisega.

Ainete kvantitatiivse koostise uurimise teel tehti kindlaks, et aatomid ühinevad molekulideks kindlates arvulistes suhetes. Nii näiteks ühineb üks kloori aatom ühe vesiniku aatomiga, tekitades vesinikkloriidi (HCl) molekuli. Vee (H_2O) molekulis on hapniku aatom seotud kahe vesiniku aatomiga. Lämmastiku aatom ühineb kolme vesiniku aatomiga, tekitades ammoniaagi (NH_3) molekuli. Metaani (CH_4) molekulis on süsiniku aatom ühinenud nelja vesiniku aatomiga.

Elemendi aatomi võimet siduda endaga teatavat kindlat arvu teise elemendi aatomeid (või asendada neid liitainete molekulides) nimetatakse valentsiks.

Valentsi mõõtühikuks on võetud vesiniku valents, sest vesiniku aatom ühineb alati ainult teise elemendi ühe aatomiga. Nii on kloor vesinikkloriidis (HCl) ühevalentne, hapnik vees (H_2O) kahevalentne, lämmastik ammoniaagis (NH_3) kolmevalentne ja süsinik metaanis (CH_4) neljavalentne.

Valentsi mõõduks on vesiniku (või mõne teise ühevalentse elemendi) aatomite arv, millega antud elemendi aatom ühineb (või mida ta asendab).

Elementide valents pole alati püsiv, vaid sõltub reaktsiooni tingimustest. Mõne elemendi valents võib olla erinev isegi ühendites ühe ja sama elemendiga. Nii on lämmastiku valents ühendites hapnikuga 1, 2, 3, 4 ja 5. Elemendi valentsist rääkides tuleb seetõttu alati silmas pidada konkreetset keemilist ühendit.

Mõningatel elementidel on püsiv valents. Nii on naatrium ja kaalium alati ühevalentsed, magneesium, kaltsium ja tsink kahevalentsed ning alumiinium kolmevalentne.

On kindlaks tehtud muutuva valentsiga elementide kõrgeim valents: klooril on see seitse, väävlil kuus, lämmastikul viis, süsinikul ja ränil neli. Ühegi elemendi kõrgeim valents ei ületa kaheksat.

Elemendi valents antud keemilises ühendis tehakse kindlaks tema ekvivalendi järgi, mis leitakse katseliselt. Elemendi aatommass A, valents V ja ekvivalent E on omavahel järgmises seoses:

$$A = E \cdot V.$$

Siit valents

$$V = \frac{A}{E}.$$

N ä i d e. Lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi analüüsimise teel on kindlaks tehtud, et lämmastiku ekvivalent on esimeses 7 ja teises 3,5. Lämmastiku aatommass on püsiv suurus (14). Järelikult on lämmastiku valents lämmastikoksiidis $14 : 7 = 2$ ja lämmastikdioksiidis $14 : 3{,}5 = 4$.

Püsiva ekvivalendiga elemendil on ka valents püsiv kõigis tema keemilistes ühendites. Alumiiniumi ekvivalent näiteks on kõigis ühendites 9. Alumiiniumi aatommass on 27. Järelikult on alumiiniumi valents kõigis ühendites 3.

Valentsi tundmine võimaldab koostada keemilisi valemeid. Liitainete molekulides, mis on tekkinud kahest ühesuguse valentsiga elemendist, on mõlema elemendi aatomite arv ühesugune. Tähistades valentsi rooma numbritega, toome vastavaid näiteid:

$$\overset{\text{I}\ \text{I}}{\text{NaCl}};\quad \overset{\text{II}\ \text{II}}{\text{CaO}}.$$

Keemiliste ühendite molekulides, mis on tekkinud erineva valentsiga elementidest, on elementide aatomite arvud erinevad:

$$\overset{\text{IV}\ \text{II}}{\text{CO}_2};\quad \overset{\text{I}\ \text{II}}{\text{K}_2\text{O}};\quad \overset{\text{III}\ \text{II}}{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Esitatud valemid näitavad, et neile vastavate ainete igas molekulis võrdub ühe elemendi valentsi ja selle elemendi aatomite arvu korrutis teise elemendi valentsi ja selle elemendi aatomite arvu korrutisega. Teiste sõnadega: ühe elemendi valentsiühikute üldarv võrdub teise elemendi valentsiühikute üldarvuga. Niisuguseks üldarvuks on ühendi koostisse kuuluvate elementide valentsi väljendavate arvude väikseim ühiskordne. Vääveldioksiidis SO_2 näiteks on see arv neli (väävlil $4 \cdot 1 = 4$, hapnikul $2 \cdot 2 = 4$).

Ei tohi ära segada kahte mõistet: elemendi valents ja tema valentsiühikute üldarv ühendis. Alumiiniumoksiidis Al_2O_3 näiteks on alumiinium kolmevalentne ja alumiiniumi valentsiühikute üldarv on kuus. Hapnik on kahevalentne, tema valentsiühikute üldarv aga on antud juhul samuti kuus.

Selline vastastikune suhe võimaldab koostada ainete valemeid, kui on teada neid moodustavate elementide valents. Olgu näiteks vaja koostada valem, mis vastab väävli ja hapniku ühendile, milles väävli valents on kuus (hapniku valents võrdub kahega).

Et arvude 6 ja 2 väikseim ühiskordne on 6, siis on mõlema elemendi valentsiühikute üldarv selles keemilises ühendis 6. Seega koosneb antud ühendi molekul ühest kuuevalentsest väävli aatomist ja kolmest kahevalentsest hapniku aatomist ning ühendi koostist väljendab valem SO_3.

Teades kahest elemendist koosneva aine valemit ning ühe elemendi valentsi, saame määrata teise elemendi valentsi.

N ä i d e. Määrata lämmastiku valents tema keemilises ühendis, mille valem on N_2O_5.

On teada, et hapniku valents on 2. Antud ühendi (N_2O_5) molekulis on hapniku valentsiühikute üldarv $2 \cdot 5 = 10$. Et N_2O_5 molekulis on kaks lämmastiku aatomit ja lämmastiku valentsiühikute üldarv on samuti 10, siis on lämmastiku valents selles ühendis $10 : 2 = 5$.

Ainete struktuurivalemid. Valentsi tundmine võimaldab koostada ainete struktuurivalemeid.

Struktuurivalemiks nimetatakse valemit, mis näitab, kuidas aatomid on molekulis omavahel ühendatud. Vee (H_2O) struktuurivalem näiteks on

$$H-O-H$$

ja vaskoksiidi (CuO) struktuurivalem

$$Cu=O.$$

Kahest elemendist koosneva aine struktuurivalemi koostamiseks tõmmatakse iga elemendi aatomi keemilise märgi juurde selle elemendi valentsile vastav arv kriipsukesi, misjärel erinevate keemiliste märkide juures olevad kriipsukesed ühendatakse paarikaupa.

N ä i d e. Koostada vääveldioksiidi (SO_2) struktuurivalem.

Selles aines on väävli valents neli, hapniku valents, nagu ikka, kaks.

Esiteks tõmmatakse väävli keemilise märgi juurde neli kriipsukest, hapniku kummagi keemilise märgi juurde aga kaks kriipsukest:

$$O= \ =S= \ =O.$$

Seejärel ühendatakse kriipsukesed paarikaupa:

$$O=S=O.$$

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mida nimetatakse elemendi valentsiks? 2. Missugune sõltuvus on keemilises ühendis elemendi aatommassi, ekvivalendi ja valentsi vahel? 3. Tuua näiteid a) püsiva, b) muutuva valentsiga elementide kohta. 4. Leida kroomi valents järgmistes ühendites: CrO, Cr_2O_3, CrO_3. 5. Leida väävli valents järgmistes ühendites: H_2S, SO_2, SO_3. 6. Määrata magneesiumi valents magneesiumoksiidis, kui tema ekvivalent selles ühendis on 12 (magneesiumi aatommass on 24). 7. Leida raua ekvivalent a) oksiidis, milles raua valents on 2, b) oksiidis, milles raua valents on 3 (raua aatommass on ümardatult 56). 8. Koostada järgmistest elementidest koosnevate keemiliste ühendite valemid, võttes arvesse sulgudes näidatud valentsi: a) naatrium (1) ja väävel (2), b) kaltsium (2) ja kloor (1), c) fosfor (5) ja hapnik (2), d) alumiinium (3) ja väävel (2), e) süsinik (4) ja vesinik (1), f) räni (4) ja hapnik (2), g) kloor (7) ja hapnik (2), h) jood (5) ja hapnik (2). 9. Arvutada valemites

$$\overset{x}{K_2O}; \ \overset{x}{Fe_2O_3}; \ \overset{x}{PbO_2}; \ \overset{x}{BaO}; \ \overset{x}{N_2O_5}; \ \overset{x}{NH_3}$$

iksiga märgitud elementide valents: 10. Kirjutada järgmiste keemiliste ühendite struktuurivalemid: a) alumiiniumoksiid Al_2O_3, b) vask(I)oksiid Cu_2O, c) tsinkoksiid ZnO, d) süsinikdioksiid CO_2, e) vääveltrioksiid SO_3, f) dikloorheptoksiid Cl_2O_7.

§ 6. AATOMI EHITUSE ELEKTRONITEOORIA. AATOM KUI KEERUKAS SÜSTEEM

XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul füüsika alal tehtud tähtsate avastuste põhjal jõuti järeldusele, et õpetus aatomi jagamatusest on ebaõige. Praegusaegsete vaadete kohaselt koosneb iga elemendi aatom positiivset elektrilaengut kandvast tuumast ja negatiivset elektrilaengut kandvatest elektronidest, mis tiirlevad ümber tuuma ja moodustavad nn. elektronkatte.

Aatomituum. Kaasaegse aatomituumade ehituse teooria arendas välja D. D. Ivanenko 1932. aastal. Selle teooria kohaselt koosnevad aatomituumad prootonitest ja neutronitest. Prootoniks nimetatakse positiivselt laetud osakest, mille mass võrdub ligikaudu ühe süsinikuühikuga. Prootoni laengu suurus on 1. Neutron on neutraalne osake, mille mass võrdub samuti ühe süsinikuühikuga. Prootoneid ja neutroneid koos nimetatakse sageli nukleonideks. Aatomi kogu mass on praktiliselt koondunud tuuma, sest elektronide mass on äärmiselt väike.

Täisarvu, mis väljendab ümardatult elemendi aatomituuma massi süsinikuühikutes, nimetatakse tuuma massiarvuks.

Massiarv näitab nukleonide arvu (s. t. prootonite ja neutronite üldarvu) elemendi aatomituumas. Naatriumi aatomituuma massiarv näiteks on 23, sest naatriumi aatomituum koosneb 23 nukleonist.

Aatomituuma koostise tähistamiseks märgitakse antud elemendi keemilise sümboli juurde kaks arvu: vasakule üles massiarv ja vasakule alla prootonite arv tuumas, näiteks $^{28}_{14}\mathrm{Si}$.

Kui tähistame tuuma massiarvu tähega A, neutronite arvu tuumas tähega N ja aatomituuma laengut tähega Z, siis väljendab nende kolme suuruse vastastikust sõltuvust valem

$$Z = A - N.$$

Teisendades saame sellest valemi

$$N = A - Z,$$

mis võimaldab leida neutronite arvu N, kui on teada A ja Z.

Seega võrdub tuuma neutronite arv massiarvu ja tuumalaengu vahega. Räni massiarv näiteks on 28 ja tuumalaeng 14. Järelikult sisaldab räni aatomituum $28 - 14 = 14$ neutronit.

Tuuma maht moodustab keskmiselt 10^{-13} osa kogu aatomi mahust. Aatomituumade tihedus on erakordselt suur. On arvutatud, et 1 cm^3 aatomituumade mass võrdub ligikaudu 116 miljoni tonniga.

Tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite vahel mõjuvad erilised külgetõmbejõud, nn. tuumajõud, mis ületavad positiivselt laetud prootonite vahelisi elektrostaatilisi tõukejõude. Tuumajõudude mõjuraadius on aga väga väike: ligikaudu $2 \cdot 10^{-13}$ cm. Aatomituuma koostisse kuuluvate osakeste vahelise kauguse suurenemisel vähenevad tuumajõud väga kiiresti.

Elektronkate. Aatomi elektroneutraalsus. Elektronid, mis moodustavad elektronkatte, tiirlevad ümber aatomituuma erinevatel energeetilistel tasemetel (erinevatel orbiitidel). Elektron on negatiivselt laetud osake, mille mass on äärmiselt väike ($\frac{1}{1837}$ vesiniku aatomi massist). Elektroni laeng on kõige väiksem elektrihulk, mida me käesoleval ajal tunneme.

Tuuma positiivne laeng võrdub arvuliselt tuuma ümbritsevate elektronide negatiivsete laengute summaga. Seetõttu on aatom tervikuna elektroneutraalne. Kui laenguühikuks võtta ühe elektroni laeng, siis on tuuma laeng täisarv ja võrdub tuuma ümbritsevate elektronide arvuga.

On kindlaks tehtud, et vesiniku aatomi tuuma laeng võrdub ühega. Järelikult tiirleb vesiniku aatomi tuuma ümber üksainus elektron. Määratud on ka teiste elementide aatomite tuumade laengud. Magneesiumi aatomi tuuma positiivne laeng näiteks on 12; järelikult tiirleb magneesiumi aatomi tuuma ümber 12 elektroni. Fosfori aatomi tuuma positiivne laeng on 15, järelikult tiirleb fosfori aatomi tuuma ümber 15 elektroni.

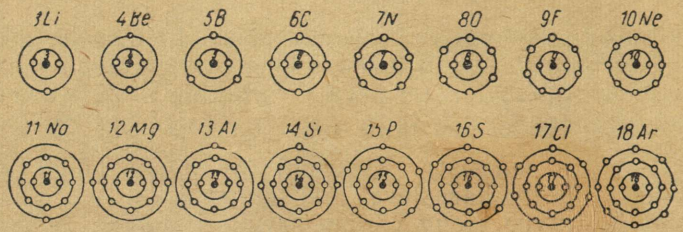
Elektronid liiguvad elektronkattes vahetpidamatult, kusjuures üksikud elektronid tiirlevad tuumast erinevates kaugustes. Elektronkate koosneb seetõttu just nagu mitmest kihist, millest igaühes asetseb kindel arv elektrone.

Ühe kihi elektrone iseloomustab peaaegu ühesugune energiavaru. Sellepärast öeldakse, et nad asetsevad ühesugusel energeetilisel tasemel. Elektronide jaotus üksikute kihtide (tasemete) järgi allub järgmisele seaduspärasusele: suurim elektronide arv, mida võib sisaldada iga kiht, on $2n^2$, kus n tähendab kihi järjekorranumbrit (kihte loetakse alates tuumast). Esimeses, tuumale kõige lähemas kihis on kõigil elementidel (peale vesiniku) seega kaks elektroni ($2 \cdot 1^2 = 2$). Teises kihis võib suurim elektronide arv olla 8 ($2 \cdot 2^2 = 8$). Kolmas kiht võib sisaldada kuni 18 elektroni ($2 \cdot 3^2 = 18$) jne. On kindlaks tehtud, et ühegi elemendi aatomi väliskihis ei ületa elektronide arv kaheksat.

Näide. Kloori aatomis, mille tuuma laeng on 17, sisaldab esimene kiht 2 elektroni, teine 8 elektroni ja kolmas (väliskiht) 7 elektroni. Kogusummas tiirlevad kloori aatomi tuuma ümber 17 elektroni.

Elementide aatomite ehitust kujutatakse sageli skemaatiliselt. Elektronikihte tähistavad sel juhul kontsentrilised ringjooned ja elektrone väikesed ringid nendel ringjoontel. Tuum märgitakse skeemi keskele punktina. Mõned sellised skeemid on toodud joonisel 1.

Elektronkatte erinevates kihtides paiknevaid elektrone hoiab tuum kinni erineva jõuga. Kõige nõrgemini hoiab ta kinni väliskihi elektrone, sest nende kaugus tuumast on kõige suurem. Elementide aatomite lähenemisel üksteisele toimub sageli elektronide



Joon. 1. Elementide aatomite ehituse skeemid, mis vastavad tuumalaengutele 3 . . . 18

siirdumine ühe aatomi väliskihist teise aatomi väliskihti (selle nähtuse põhjust käsitleme hiljem). Selline protsess rikub aatomi elektroneutraalsuse. See aatom, mis kaotab elektrone, omandab positiivse laengu. Aatom, millele lisanduvad elektronid, omandab negatiivse laengu. Seejuures tekkivaid laetud osakesi nimetatakse iooniideks. Iooni laengu suurus vastab kaotatud või juurdesaadud elektronide arvule.

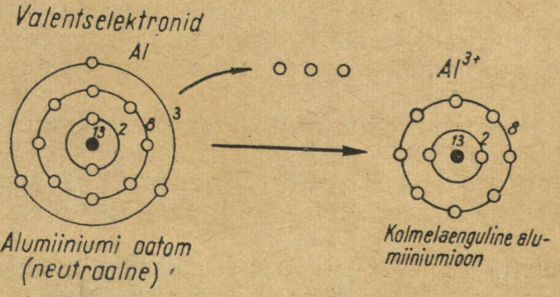
Ioone tähistatakse samade sümbolitega kui vastavaid aatomeidki, ainult keemilise märgi juurde lisatakse paremale poole üles laengu suurus ja märk (+ või −).

Näide 1. Alumiiniumi aatom, mille tuuma laeng on 13, muutub kolme väliselektroni kaotamisel kolme positiivset laengut kandvaks alumiiniumiooniks Al^{3+}. Tähistades elektroni tähega e, võime seda protsessi kujutada järgmiselt:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e.$$

Näide 2. Hapniku aatom, mille tuuma laeng on 8 ja mille väliskihis on 6 elektroni, muutub kahe elektroni juurdesaamisel kahte negatiivset laengut kandvaks oksiidiooniks O^{2-}:

$$O + 2e \rightarrow O^{2-}.$$



Joon. 2. Valentselektronide kaotamine alumiiniumi aatomi poolt

Võrrandeid, mis kujutavad ioonide tekkimist aatomeist, nimetatakse elektron-ioonvõrranditeks.

Aatomid, millel on väliskihis alla nelja elektroni (välja arvatud vesiniku aatom), võivad elektrone ainult ära anda. Selliste aatomite hulka kuuluvad metallide aatomid. Mittemetallide aatomid, mille väliskihis on harva neli ja sagedamini üle nelja elektroni, liidavad endaga elektrone kergemini, kui nad neid ära annavad.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada elementide aatomite ehitusest. 2. Joonestada järgmiste elementide aatomite skeemid, arvestades seejuures tuuma laengut, mis on näidatud sulgudes: vesinik (1), kloor (17), alumiinium (13), väävel (16), hapnik (8), heelium (2), liitium (3), fluor (9), kaalium (19), neoon (10), kaltsium (20), fosfor (15). 3. Mis on ioonid? Tuua näiteid positiivsete ja negatiivsete ioonide kohta. 4. Kirjutada järgmiste ioonide sümbolid: a) vase kahelaenguline positiivne ioon, b) fluori ühelaenguline negatiivne ioon, c) raua kolmelaenguline positiivne ioon, d) väävli kahelaenguline negatiivne ioon. 5. Joonestada järgmiste aatomite ja ioonide skeemid, arvestades seejuures tuuma laengut, mis on näidatud sulgudes: a) kaltsiumi aatom (20) ja kaltsiumi kahelaenguline positiivne ioon, b) fluori aatom (9) ja fluori ühelaenguline negatiivne ioon, c) magneesiumi aatom (12) ja magneesiumi kahelaenguline positiivne ioon, d) liitiumi aatom (3) ja liitiumi ühelaenguline positiivne ioon, e) väävli aatom (16) ja väävli kahelaenguline negatiivne ioon. 6. Kirjutada elektron-ioonvõrrand, mis vastab a) kloori aatomi muundumisele negatiivseks iooniks, b) väävli aatomi muundumisele negatiivseks iooniks, c) kaaliumi aatomi muundumisele positiivseks iooniks, d) raua aatomi muundumisele positiivseks iooniks.

§ 7. VALENTS AATOMI EHITUSE TEOORIA VALGUSEL. KEEMILISTE ÜHENDITE TEKKIMINE

Aatomi ehituse teooria andis võimaluse seletada aatomite vastastikuse toime, s. t. keemiliste ühendite tekkimise põhjust.

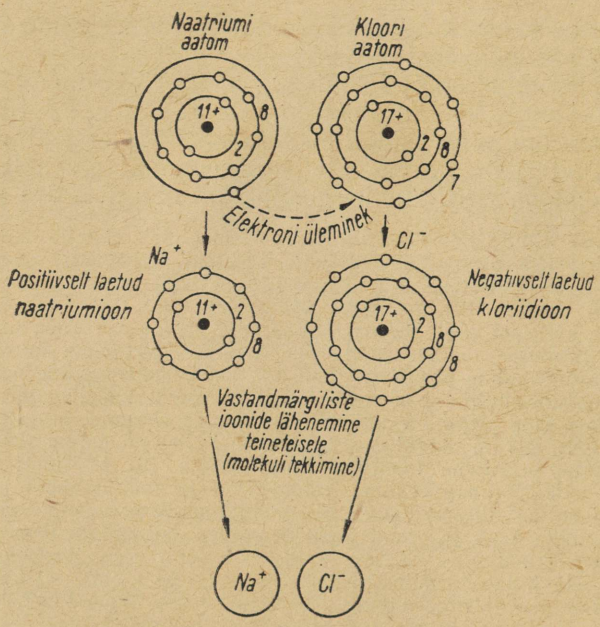
On teada, et kõigil inertgaasidel, välja arvatud heelium, on aatomi väliskihis 8 elektroni (heeliumi aatomi elektronkattes on üldse ainult kaks elektroni). Neid gaase nimetatakse inertseteks sellepärast, et nad peaaegu ei reageeri teiste ainetega. Aatomi ehituse teooria järgi on inertgaaside keemilise aktiivsuse puudumise põhjuseks nende aatomite väliskihtide eriline püsivus.

Teiste elementide keemilise aktiivsuse põhjuseks on nimetatud teooria kohaselt aatomite väliselektronikihtide ebapüsivus, mille tõttu nende elementide aatomid püüavad viia elektronide arvu oma väliskihis kaheksani (kui aatomi elektronkattes on mitu kihti) või kaheni, nagu see on heeliumil (kui elektronkatte moodustab üksainus kiht).

Nagu varem öeldud, muutub aatom väliskihi elektronide kaotamise puhul positiivselt laetud iooniks ja elektronide juurdesaamise puhul negatiivselt laetud iooniks.

Toome vastavaid näiteid.

Näide 1. Naatriumi aatomil, mille tuuma laeng on 11, on väliskihis üks elektron. Viimase kaotamisel jääb naatriumi aatomi väliskihiks allpool asetsev kaheksaelektroniline kiht. Seejuures tekib



Joon. 3. Naatriumkloriidi molekuli tekkimise skeem

naatriumi aatomist ühelaenguline positiivne ioon, mis sarnaneb ehituselt inertgaasi neooni aatomiga. Naatriumiooni tekkimist naatriumi aatomist kujutab järgmine elektron-ioonvõrrand:

$$Na = Na^+ + e.$$

Näide 2. Kloori aatomil, mille tuuma laeng on 17, on väliskihis seitse elektroni. Ühe elektroni lisandumisel suureneb elektronide arv väliskihis kaheksani. Tekkiv ühelaenguline negatiivne kloriidioon sarnaneb ehituselt inertgaasi neooni aatomiga. Kloriidiooni tekkimist kloori aatomist kujutab järgmine elektron-ioonvõrrand:

$$Cl + e = Cl^-.$$

Näide 3. Liitiumi aatomil, mille tuuma laeng on 3, on väliskihis üks elektron. Ühe elektroni kaotamisel jääb tema väliskihiks allpool asetsev kaheelektroniline kiht. Tekkiv ühelaenguline positiivne liitiumioon sarnaneb ehituselt heeliumi aatomiga. Liitiumiooni tekkimist liitiumi aatomist kujutab järgmine elektron-ioonvõrrand:

$$Li = Li^+ + e.$$

Pärast aatomite muutumist positiivselt ja negatiivselt laetud ioonideks tekib neist vastastikuse elektrostaatilise külgetõmbe tagajärjel keemilise ühendi molekul. Heaks näiteks selle kohta on naat-

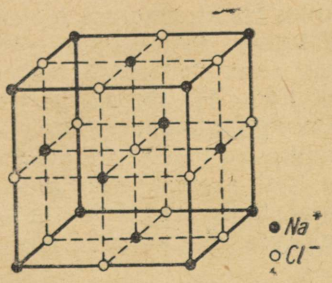
riumkloriidi tekkimine naatriumist ja kloorist (joon. 3), mida võib kujutada järgmiste võrranditega:

$$Na = Na^+ + e,$$
$$Cl + e = Cl^-,$$
$$Na^+ + Cl^- = NaCl.$$

Naatriumkloriidi tekkimisel ei saa vastandmärgiliselt laetud naatrium- ja kloriidioonid moodustada ühtset molekulaarset struktuuri: need ioonid saavad teineteisele läheneda ainult teatava piirini, sest väikestes kaugustes hakkavad mõjuma naatrium- ja kloriidioonide ühemärgiliselt laetud elektronkatete vahelised tõukejõud. Sel põhjusel asetsevad ioonid Na^+ ja Cl^- naatriumkloriidi molekulis teineteisest niisugusel kaugusel, kus tõmbe- ja tõukejõud on vastastikku tasakaalus. Selliste molekulidega ühendeid nimetatakse *iooniühenditeks* ehk *heteropolaarseteks ühenditeks* (vt. joon. 5, *a*), ioonidevahelist sidet aga iooniliseks ehk elektrovalentseks sidemeks.

Iooniühendid on kõik soolad (KCl, KNO_3, $NaNO_3$, KF ja teised), paljud happed, oksiidid jt. Iooniühenditel on terve rida iseärasusi. Näiteks juhivad nad sulas olekus elektrit, ka nende vesilahused on elektrijuhid ning nende sulamis- ja keemistemperatuurid on kõrged. Nõnda sulab naatriumkloriid temperatuuril +800 °C ja keeb temperatuuril +1413 °C. Tahkes olekus moodustavad iooniühendid kristalle, mis koosnevad ruumis korrapäraselt paiknevatest positiivsetest ja negatiivsetest ioonidest. Näitena on joonisel 4 toodud NaCl kristalli ehituse skeem.

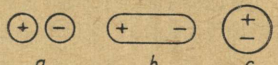
Iooniühendite kõrged sulamis- ja keemistemperatuurid on tingitud suurtest jõududest, mis valitsevad kristallides vastandmärgiliselt laetud ioonide vahel. Vedelalt ja lahustunult kujutavad iioonilised (heteropolaarsed) ained enesest üksikute vastandmärgiliselt laetud ioonide kogumeid. Selliste ainete aurudes aga kombineeruvad ioonid nõnda, et neist tekivad molekulidega analoogiliselt elektroneutraalsed kompleksid (aatomirühmitused). Näiteks naatriumkloriidi aurustumisel lenduvad ioonid kahekaupa ja moodustavad aurus molekule, mille koostis on NaCl. Sellised molekulid on tugevasti polaarsed (polaarsete molekulide kohta vt. lk. 37).



Joon. 4. Naatriumkloriidi kristalli ehituse skeem

Elementide valents võib iooniühendites olla positiivne ja negatiivne (joon. 5, *a*). Valentsi nimetatakse positiivseks siis, kui aatom kaotab elektrone ja muutub positiivselt laetud iooniks. Positiivse valentsi suuruse määrab iooni koostisse kuuluvate elementaarosakeste positiivsete laengute liig. Naatriumkloriidis näiteks on naatrium positiivselt ühevalentne.

Valentsi nimetatakse negatiivseks sel puhul, kui aatom liidab endaga elektrone ja muutub negatiivselt laetud iooniks. Negatiivse valentsi suuruse määrab iooni koostisse kuuluvate elementaarosakeste negatiivsete laengute liig. Naatriumkloriidis on kloor negatiivselt ühevalentne. Elemendi valents iooniühendis võrdub niisiis iooni laengute arvuga.



Joon. 5. Lihtsamate molekulide tüübid:
a — iooniline; *b* — polaarne; *c* — mittepolaarne

Lihtsate gaasiliste ainete, näiteks vesiniku H_2 molekulide moodustumisel ei toimu elektronide eraldumist ega ka liitumist ühinevate aatomitega. Aatomite seostumist põhjustab sel juhul nn. ühiste elektronide tekkimine. Ühisteks elektronideks ehk elektronipaariks nimetatakse kahte elektroni (kummastki aatomist üks elektron), mis kuuluvad üheaegselt mõlema aatomi elektronkatte koostisse, s. t. tiirlevad orbiitidel, mis haaravad kahe aatomi tuumasid.

Aatomitevahelist sidet, mis teostub ühiste elektronide vahendusel, nimetatakse atomaarseks ehk kovalentseks sidemeks. Kovalentse sidemega keemilisi ühendeid nimetatakse atomaarseteks ühenditeks.

Kovalentse sideme tähistamiseks valemites pannakse iga aatomi keemilise märgi juurde nii palju punkte, kui palju on elektrone tema väliskihis. Ühiseid elektrone, mis ühendavad kahte aatomit, kujutatakse punktidega nende aatomite tähiste vahel. Näiteks toome H_2 molekuli tekkimise skeemi:

$$H^{\cdot} + {}^{\cdot}H \rightarrow H : H$$

Vesiniku H_2 aatomaarses molekulis asetseb elektronipaar ühesuguses kauguses mõlemast aatomist. Sellisel juhul nimetatakse kovalentset sidet mittepolaarseks. Niisugune side esineb lihtainete molekulides: H_2, O_2, Cl_2 jt. (joon. 5, *c*).

Kui aga aatomaarse molekuli moodustavad erinevad aatomid, siis nihkuvad neid ühendavad elektronipaarid tavaliselt ühe aatomi poole. Nii asetseb HCl molekulis elektronipaar kloori aatomile lähemal. Selle tagajärjel on kloori aatomid osaliselt laetud negatiivselt, vesiniku aatomid positiivselt. Seda kujutatakse järgmiselt:

$$\overset{+}{H} : \overset{-}{Cl}$$

Niisugust kovalentset sidet nimetatakse polaarseks ja vastavaid molekule polaarseteks molekulideks ehk dipoolideks (joon. 5, *b*).

Atomaarsetes ühendites võrdub elemendi valents tema aatomi elektronide arvuga, mis võtavad osa elekronipaaride moodustamisest. Nii on metaani CH_4 molekulis süsiniku valents 4, vesiniku valents 1. Seda kujutab näitlikult metaani molekuli ehituse skeem:



On küllalt keemilisi ühendeid, mille molekulides on üheaegselt nii elektrovalentseid kui ka kovalentseid sidemeid.

Keemiliste ühendite omadused sõltuvad suurel määral sidemete loomusest.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kuidas valentsi elektroniteooria seletab a) heeliumi, neooni ja argooni inertsust, b) elementide keemilist aktiivsust — võimet vastastikku reageerida ja moodustada uusi aineid? 2. Missuguseid keemilisi ühendeid nimetatakse a) iooniühenditeks, b) atomaarseteks ühenditeks? Kuidas nad tekivad? Tuua näiteid. 3. Kuidas määratakse elementide valentsi a) iooniühendites, b) atomaarsetes ühendites? Tuua näiteid. 4. Missuguseid keemilisi valemeid nimetatakse a) molekulaarvalemiteks, b) struktuurivalemiteks, c) elektronvalemiteks? Tuua näiteid. 5. Missuguseid molekule nimetatakse a) iooniliseks, b) atomaarseteks, c) mittepolaarseteks, d) polaarseteks? Tuua näiteid. 6. Missugust keemilist sidet nimetatakse a) iooniliseks, b) atomaarseks?

V PEATÜKK

Vesi ja lahused. Hapnik. Vesinik

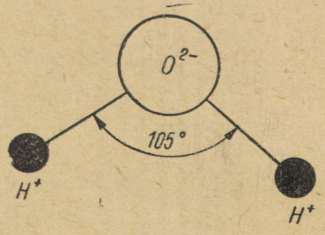
§ 8. VESI

Vesi looduses, tema tähtsus. Vesi on looduses kõige laialdasemalt levinud aine. Ta esineb kõigis kolmes agregaatolekus: katab vedelal ja tahkel kujul umbes 80% maakera pinnast ning esineb atmosfääris auruna. Suures koguses leidub teda põhjaveena. Seotult kuulub vesi kivimite, mulla, loom- ja taimorganismide ning paljude ainete koostisse.

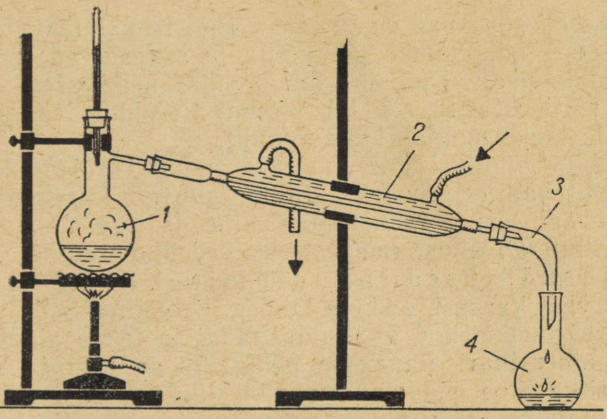
Vee tähtsus looduse elus on erakordselt suur. Ta mõjustab kliimat ning ilma, muudab maakera pealispinda, võtab osa loom- ja taimorganismides toimuvatest ainevahetuse protsessidest. Elusorganism, kes kaotab 10...20% temas leiduva vee üldkogusest, hukkub. Inimene võib toiduta elada üle kuu, veeta aga vaevalt mõni päev. Vett vajab inimene oma hügieeniliste, majanduslike ja elukondlike tarvete rahuldamiseks. Vesi võtab otseselt või kaudselt osa kõigist tootmisprotsessidest. Üldtuntud on vee tähtsus põllumajanduses, veetranspordis, hüdroelektrijaamade töös jne.

Koostis ja ehitus. Analüüsi ja sünteesi meetodite abil on kindlaks tehtud, et vesi on vesiniku ning hapniku keemiline ühend, milles nimetatud elementide masside suhe on 1:8. Vee molekulaarvalem on H_2O, struktuurivalem H—O—H.

Vesinik on vees positiivselt ühevalentne, hapnik negatiivselt kahevalentne. Kaks vesiniku aatomit on vee molekulis seotud ühe hapniku aatomiga nõnda, et sidemed moodustavad umbes 105-kraadise nurga (joon. 6). Selle tagajärjel on vee molekulis positiivsete ja negatiivsete laengute jaotus ebaühtlane ning need laengud on koondunud molekuli vastasotstesse. Selliseid molekule nimetatakse



Joon. 6. Vee molekuli ehituse skeem



Joon. 7. Seadis vee destilleerimiseks:
1 — destilleerimiskolb; *2* — Liebigi jahuti; *3* — pikendtoru; *4* — vastuvõtja

teatavasti polaarseteks molekulideks ehk dipoolideks (vt. joon. 5, *b*).

Vee molekuli ehitusest on tingitud mitmed tema füüsikalised omadused. Uurimised on näidanud, et vedel vesi sisaldab harilike H_2O molekulide kõrval keerukama ehitusega molekule $(H_2O)_x$, kus $x=2, 3, 4$ jne. Selliseid ühesuguste molekulide ühendeid, mis ei muuda aine keemilist olemust, nimetatakse molekulide assotsiatsioonideks.

Puhastamine. Looduses esinev vesi (mere-, jõe- jne. vesi) sisaldab mitmesuguseid lisandeid, mis temas heljuvad (näiteks savi) või on temas lahustunud (näiteks keedusool). Eriti palju lahustunud aineid sisaldab merevesi. Kõige vähem on lisandeid vihmavees.

Vee puhastamine heljuvatest lisanditest toimub filtreerimise teel. Filtriks võivad olla kõik poorsed ained ja materjalid: filterpaber, vatt, riie, liiv, puidusüsi jne. Lahustunud lisanditest puhastatakse vett destilleerimise teel. Laboratooriumis kasutatakse selleks seadist, mis on näidatud joonisel 7.

Vesi lahustina. Suurem osa tahketest, vedelatest ja gaasilistest ainetest lahustub vees.

Tahkete ainete lahustumine vees. Et valmistada tahke aine vesilahust, paigutame selle aine mõneks ajaks vette. Lahustumise põhjuseks on tahke aine osakeste ja vee molekulide vastastikune toime. Nagu teada, on vee molekulid pidevas liikumises ja ka tahke aine osakesed võnguvad. Vee molekulide külgetõmbe tagajärjel rebenevad tahke aine osakesed aine pinnalt lahti ja jaotuvad enam-vähem ühtlaselt kogu vedeliku ruumalas. Koos lahustumisega aga toimub ka vastupidine protsess: lahustunud

aine osakesed põrkavad vastu tahke, veel lahustumata aine pinda, satuvad selle külgetõmbe mõju alla ja sadestuvad pinnale, s. t. eralduvad lahusest. Kui aine lahustumise ja lahusest eraldumise kiirused võrdsustuvad, siis lahustunud aine hulk lahuses enam ei suurene ja lahus muutub küllastunuks.

Enamikul juhtudel toimub lahustumine võrdlemisi aeglaselt. Katsed näitavad, et peenestatud aine lahustub kiiremini, sest peenestamisel suureneb lahustatava aine ja vee kokkupuutepind. Samuti kiirendab lahustumisprotsessi vedeliku segamine.

Soojusnähtused lahustumisel. Paljude ainete lahustumisega vees kaasneb tekkiva lahuse jahtumine. Seda võib tähele panna naatriumkloriidi, kaaliumnitraadi ja teiste ainete lahustumisel. Temperatuuri alanemise põhjuseks on energia kulu, mida nõuab tahke aine pihustamine molekulideks ja ioonideks ning nende jaotamine kogu lahusti ruumalas.

Teiste ainete, nagu naatriumhüdroksiidi ja kaaliumhüdroksiidi lahustumisel võib konstateerida lahuse tunduvat soojenemist. Järelikult toimub siin lahustumise kõrval veel mingi teine protsess, mis on seotud soojuse eraldumisega.

Selle nähtuse seletamiseks lõi kuulus vene teadlane D. I. Mendelejev lahuste hüdratatsiooniteooria, mille kohaselt lahustumine pole mitte üksnes füüsikaline nähtus. Paljudel juhtudel tuleb lahustumist vaadelda ka kui lahustuvate ainete ja vee vastastikust keemilist toimet, mille tulemusel tekivad nõndanimetatud hüdraadid.

Oma teooria põhjendamiseks uuris D. I. Mendelejev lahuste tihedust ja teisi omadusi. Kaasaegses õpetuses lahustest on Mendelejevi hüdratatsiooniteoorial keskne koht. Väärtusliku panuse on sellel alal andnud ka teised vene teadlased, eriti I. A. Kablukov.

Vedelike ja gaaside lahustuvus. Gaaside lahustuvus vees ja mitmesugustes vedelikes oleneb gaasi loomusest, temperatuurist ja rõhust. Püsival temperatuuril suureneb gaasi lahustuvus rõhu suurenemisel; muutumatul rõhul väheneb gaasi lahustuvus temperatuuri tõusmisel. Veest saab keetmise teel eraldada enamiku lahustunud gaase.

Vedelikud lahustuvad vastastikku üksteises. Kõik vedelikud vees ei lahustu. Mõned vedelikud segunevad veega igas vahekorras, teised aga ainult teatava piirini. Taimeõlid, bensiin ja petrooleum on praktiliselt vees lahustumatud. Piirituse lahustuvus vees on aga piiramatu.

Küllastunud ja küllastumata lahused. Ainete võimet lahustuda ühes või teises lahustis nimetatakse lahustuvuseks. Muutumatute tingimuste korral lahustub enamik tahkeid aineid ja gaase kindlas hulgas vees ainult teatava piirini. Kui näiteks lisame 100 g veele, mille temperatuur on 20 °C, rohkem kui 31,5 g kaaliumnitraati, siis jääb osa sellest vaatamata kauakestvale loksutamisele sademena nõu põhja.

Lahust, milles antud aine muutumatute tingimuste korral enam ei lahustu, nimetatakse selle aine suhtes küllastunud lahuseks.

Muutmata tingimusi (temperatuuri ja rõhku), ei saa suurendada lahustunud aine hulka küllastunud lahuses. Vee (lahusti) lisamisel muutub küllastunud lahus küllastumata lahuseks.

Küllastumata lahuseks nimetatakse sellist lahust, milles muutumatute tingimuste korral võib lahustuda veel teatav hulk antud ainet.

Küllastumata lahust saab muuta küllastunud lahuseks, kui tingimusi muutmata viia temasse täiendav hulk antud ainet.

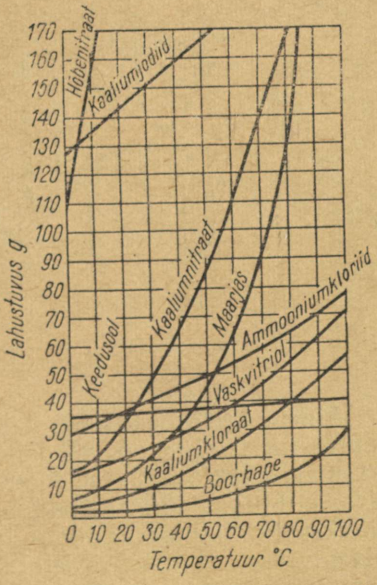
Lahustuvuskõverad. Peaaegu kõigi tahkete ainete lahustuvus suureneb temperatuuri tõusmisel. Nii võib 100 g vees lahustuda järgmisel hulgal harilikku (kaaliumalumiinium-) maarjat:

temperatuur °C	0	20	60	100
lahustuvus g	3,0	6,0	25,5	154,0

Ainult üksikutel juhtudel lahustuvus peaaegu ei sõltu temperatuurist. Selliste ainete hulka kuulub näiteks naatriumkloriid (keedusool). Temperatuuril 0 °C lahustub 100 g vees 35,6 g NaCl, temperatuuril 100 °C aga 39,2 g NaCl.

Lahustuvuse muutumine temperatuuri tõusmisel toimub kõigil ainetel erinevalt ja ebaühtlaselt. Aine lahustuvuse sõltuvust lahuse temperatuurist kujutatakse harilikult graafiliselt lahustuvuskõvera abil. Lahustuvuskõvera joonestamiseks kantakse koordinaadistiku horisontaalteljele teatavas mastaabis temperatuuri arvulised väärtused ja vertikaalteljele aine lahustuvuse arvulised väärtused. Lahustuvuskõver näitab piltlikult, kuidas mõjustab temperatuuri tõus aine lahustuvust (joon. 8).

Lahuse kontsentratsioon. *Lahustunud aine hulka teatavas hulgas lahuses või lahustis nimetatakse lahuse kontsentratsiooniks.* Kontsentratsiooni väljendatakse mitmel viisil, näiteks massiprotsentides. Väljendades lahuse kontsentratsiooni massiprotsentides, näeme, mitu massiühikut lahustunud ainet sisaldub 100 massiühikus lahuses. Kui näiteks naatriumkloriidi lahuse kontsentratsioon on 35,9%, siis järelikult sisaldub selle lahuse 100 massiühikus 35,9 samasugust massiühikut naatriumkloriidi ja 64,1 massiühikut vett.



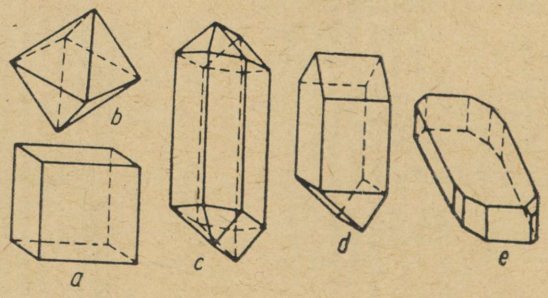
Joon. 8. Lahustuvuskõverad

Ühe vedeliku lahustamisel teises vedelikus lähtutakse tihti lahustatava aine ja lahusti mahuvahekorrast. Laboratooriumis soolhappe lahuse valmistamisel näiteks segatakse sageli üks mahuosa hapet kolme mahuosa veega. Sellise lahuse kontsentratsiooni väljendab vahekord 1:3.

Sageli väljendatakse lahuste kontsentratsiooni lahustunud aine gramm-molekulide (moolide) arvuga ühes liitris lahuses. Sellist kontsentratsiooni nimetatakse m o l a a r s e k s. Lahust, mille ühes liitris sisaldub üks mool ainet, nimetatakse ühemolaarseks ehk lihtsalt molaarseks (*M*). Lahus, mille ühes liitris on kaks mooli lahustunud ainet, on kahemolaarne (2 *M*). Kümnendikmolaarne (detsimolaarne) lahus (0,1 *M*) sisaldab ühe liitri kohta 0,1 mooli lahustunud ainet.

Lahuseid, mis sisaldavad palju lahustunud ainet, nimetatakse kontsentreeritud lahusteks. Lahjendatud lahused sisaldavad lahustunud ainet vähesel hulgal.

Kristallisatsioon. Soolade ja teiste ainete (mille lahustuvus temperatuuri tõusmisel suureneb) kuumade küllastunud lahuste jahtumisel tekivad anuma põhjas tahked mitmetahulised kehad — kristallid. Kristallide tekkimise protsessi nimetatakse kristallisatsiooniks. Viimane toimub ka küllastumata lahuste aeglasel aurustumisel. Iga aine kristallidel on kindel kuju (joon. 9). Naatriumkloriidi kristallid näiteks on kuubikujulised.



Joon. 9. Kristallid:
a — keedusool; *b* — maarjas; *c* — salpeeter; *d* — magneesiumsulfaat; *e* — vaskvitriol

Ainete kristallisatsioon toimub looduses mitmesugustes tingimustes. Kristallid tekivad lahustest, sulanud ainetest ja aurudest.

Kristallisatsioonivesi. Mõned ained eralduvad lahustest kristallidena, mille tekkimisest võtab osa vesi. Niisuguseid kristalle nimetatakse kristallhüdraatideks ja nendes leiduvat vett kristallisatsiooniveeks. Sellistes kristallides tuleb aine iga molekuli kohta teatav arv vee molekule, mida väljendavad ka kristallhüdraatide valemid. Leheküljel 43 on toodud mõningate kristallhüdraatide valemid ja tehnilised nimetused:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — vaskvitriol,
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — raudvitriol,
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — kristallsooda,
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — kaltsiumkloriid.

Mitmesuguste ainete kristallhüdraatides on kristallisatsioonivee ja aine molekulide vahelise sideme tugevus erinev. Mõned kristallhüdraadid kaotavad kristallisatsioonivee õhu käes harilikes tingimustes. Nii toimub sooda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ läbipaistvate kristallidega, mis aegamööda tuhmuvad ja pudenevad pulbriks. Seda protsessi nimetatakse kristallide «porsumiseks». Kristallhüdraatide veetustumist (dehüdratatsiooni) saab tunduvalt kiirendada. Näiteks vaskvitrioli kristallide soojendamisel eraldub vesi ja kristallid pudenevad vasksulfaadi $CuSO_4$ valkjashalliks pulbriks. Seda protsessi väljendab võrrand

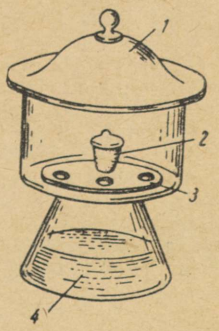
$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O.$$

Kui veevabale vasksulfaadile $CuSO_4$ valada veidi vett, siis toimub vastupidine protsess — veega ühinemine ehk hüdratatsioon, mille puhul eraldub soojust.

Hügroskoopsusvesi. Kõigi ainete pinnad, mis asetsevad niiske õhu käes, on kaetud niiskusega. Ained, eriti pulbrid hoiavad oma pinnal ja poorides vett enam või vähem kindlalt kinni. Sellist vett nimetatakse hügroskoopsusveeks. Et avastada hügroskoopsusvee olemasolu ainetes, mida harilikult peetakse kuivadeks, tuleb nende ainete väikesi hulki katseklaasis veidi soojendada. Katseklaasi sisesein kattub sel puhul väikeste veepiiskadega. Selliseid katseid võib teha liivaga, saepuruga, õlgedega, vatiga, paberiga jne.

Tugevasti niiskust neelavate ainete hulka kuuluvad näiteks kaltsiumkloriid, kontsentreeritud väävelhape jt. Neid aineid tuleb hoida hermeetiliselt suletud nõudes.

Et kaitsta aineid niiske õhuga kokkupuutumise eest, paigutatakse nad eksikaatorisse (joon. 10). Viimane kujutab endast paksuseinalist klaasanumat, mille kaane äär on lihvitud, et ta hästi suleks anuma. Eksikaatori põhja paigutatakse kaltsiumkloriidi, väävelhapet või mõnda teist kuivatavat ainet. Et need ained neelavad niiskust, siis puudub eksikaatoris leiduvas õhus peaaegu täiesti veeaur.



Joon. 10. Eksikaator:
1 — kaas; *2* — tiigel; *3* — aukudega portselanplaat; *4* — kontsentreeritud väävelhape

Suspensioonid, emulsioonid ja kolloidlahused. Harilikku ehk nõndanimetatud tõelist lahust iseloomustab hägu puudumine, homogeensus (ühtlikkus). Lahustest tuleb eristada suspensioone (heljumeid) ja emulsioone, mis on hägused vedelikud.

Suspensiooniks nimetatakse vedelikku, milles heljuvad hajutatult tahke aine osakesed (molekulide kogumid). Suspensiooni seismisel eraldub temas heljuv aine sademena. Suspensioon on näiteks peene savipulbriga segatud vesi.

Kui ühes vedelikus heljuvad teise, esimeses mittelahustuva vedeliku peened piisad, siis on tegemist emulsiooniga. Emulsiooni seismisel koonduvad tema koostisosad eri kihtidesse. Emulsiooni näitena võib nimetada piima, milles heljuvad rasvapiisad. Piima seismisel tõuseb rasv pinnale, moodustades koore.

Lahustes on lahustunud aine molekulid (ja ioonid) ühtlaselt jaotunud lahusti molekulide vahel. Seepärast nimetatakse harilikke lahuseid ka molekulaarseteks (tõelisteks) lahusteks. Seismisel ei eraldu lahustunud ained sellistest lahustest ka pikema aja jooksul (välja arvatud muidugi juhtumid, kus lahusti aurustub).

Tõelistest lahustest tuleb eristada kolloidlahuseid. Viimastes on lahustunud aine osakesed (kolloidosakesed) tunduvalt suuremad kui tõelistes lahustes, kuid siiski mitte mikroskoobiga nähtavad. Ainult ultramikroskoop teeb nad nähtavaks. Kolloidlahuste (soolide) iseärasuseks on nendes sisalduvate lahustunud ainete (kolloidide) võime koaguleeruda, s. o. moodustada sademeid. Kolloidide koaguleerumise põhjuseks on üksteisega kokkupõrkavate kolloidosakeste liitumine. Liitumisel muutuvad osakesed suuremaks ja raskemaks, mis kutsub esile nende sadestumise. Soojendamisel, hapete ja soolade toimel ning teistel põhjustel kiireneb koaguleerumisprotsess tunduvalt.

Mõnikord muutub kogu kolloidlahus pooltahkeks elastseks massiks, mida nimetatakse tardeks (ehk geeliks). Tarde tekkimine on iseloomulik liimi, želatiini ja teiste selliste ainete lahustele.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Joonisel 8 antud lahustuvuskõveraid kasutades määrata järgmiste ainete lahustuvus: a) kaaliumnitraat temperatuuril 80 °C, b) kaaliumjodiid temperatuuril 30 °C. 2. Lahustuvuskõveraid kasutades määrata, missugune järgmistest lahustest on küllastunud: a) 30 g kaaliumnitraati 100 g vees temperatuuril 60 °C, b) 60 g kaaliumkloraati 150 g vees temperatuuril 80 °C. 3. On antud 120 g ammooniumkloriidi lahust, mis on küllastunud temperatuuril 70 °C. Mitu grammi soola kristalliseerub sellest lahusest, kui tema temperatuur alaneb väärtuseni 25 °C? 4. Leida lahuse protsentuaalne kontsentratsioon, kui on lahustatud a) 20 g kaaliumhüdroksiidi 60 g vees, b) 50 g vasksulfaati 150 g vees, c) 2 g kaaliumkloraati 200 g vees. 5. Kui palju naatriumhüdroksiidi ja kui palju vett läheb tarvis, et saada 1 liiter a) molaarset, b) detsimolaarset, c) kolmemolaarset lahust? 6. Kui palju lämmastikhapet sisaldab 2 grammi a) molaarset, b) kümnemolaarset, c) detsimolaarset lahust? 7. Arvutada kristallisatsioonivee protsentuaalne sisaldus järgmistes kristallhüdraatides: a) kips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, b) vaskvitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, c) kristallsooda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, d) raudvitriol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, e) kaaliumaluminiummaarjas $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. 8. Arvutada, mitu grammi kristallisatsiooni-

vett eraldub järgmiste soolade kuumutamisel: a) 20 g glaubrisoola $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, b) 6 g kristallsoodat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. **9.** Kui palju väheneb kuumutamisel a) 30 g kaaliumhüdroksiidi $KOH \cdot H_2O$, b) 10 g kaaliumkarbonaati $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$?

§ 9. HAPNIK

Hapniku ladinakeelne nimetus on *Oxygenium*, sellest tulenev keemiline sümbol O (valemites lugeda «o»), aatommass 16, tuumalaeng 8^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 6.

Levik looduses. Hapnik on looduses kõige levinum element. Teda leidub nii vabas olekus kui ka mitmesugustes ühendites. Õhk sisaldab vaba hapnikku segatult teiste gaasidega (umbes 21 mahuprotsenti). Kõige levinum hapniku ühend on vesi. Vesi sisaldab 88,89% seotud hapnikku. Hapnikku sisaldub enamikus kivimeis, mis moodustavad maakoore, samuti loom- ja taimorganismides.

Saamine. Laboratooriumis saadakse hapnikku mõningate ainete, peamiselt kaaliumpermanganaadi või kaaliumkloraadi (Berthollet' soola) soojendamisel. Kaaliumkloraat $KClO_3$ laguneb soojendamisel kaaliumkloriidiks KCl ja hapnikuks O_2. Reaktsiooni võrrand on järgmine:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Reaktsioon kiireneb tunduvalt ja toimub madalamal temperatuuril, kui kaaliumkloraadile lisatakse mangaan(IV)oksiidi MnO_2. Lisatud mangaan(IV)oksiid jääb reaktsiooni käigus keemiliselt muutumatuks ega vähene.

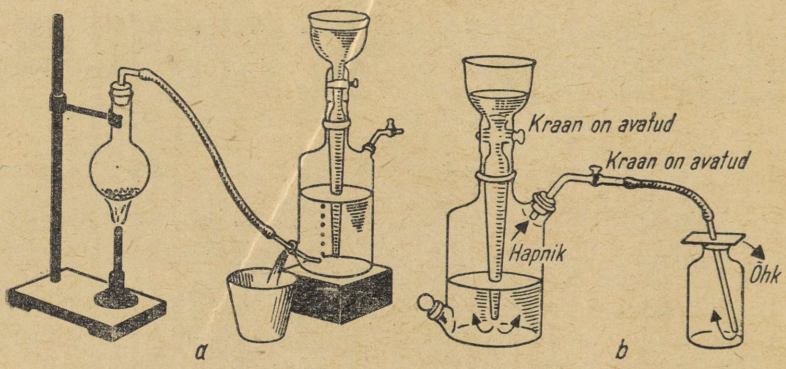
Aineid, mis mõjustavad keemiliste reaktsioonide kiirust, ilma et nad seejuures ise keemiliselt muutuksid, nimetatakse katalüsaatoriteks.

Tehnilisteks otstarveteks kasutatavat hapnikku toodetakse vedela õhu aurustamise teel eriseadistes. Lämmastik aurustub seejuures esimesena ning järele jääb mõningaid lisandeid sisaldav hapnik. Puhtamat hapnikku saadakse vee elektrolüüsimisel. Müügile saadetakse hapnikku terasballoonides rõhu all (15 300 kN/m^2). Hapnikuballoonide tunnuseks on helesinine värvus. Tööstuses kasutatava vedela õhu suuri koguseid hoitakse ja transporteeritakse sellekohastes hapnikutankides.

Laboratooriumides kasutatakse suuremate hapnikuhulkade säilitamiseks gasomeetreid (joon. 11). Gasomeetreid võib täita ainult vees lahustumatute gaasidega.

Omadused. Hapnik on värvuseta (paksudes kihtides sinaka värvusega), lõhnata ja maitseta gaas. Õhust on hapnik veidi raskem (1,11 korda); vees lahustub ta vähesel määral (100 mahuosas vees lahustub temperatuuril 0 °C umbes viis mahuosa hapnikku). Hapnik veeldub temperatuuril —183 °C (harilikul rõhul).

Hapnik on keemiliselt aktiivne element. Ta moodustab ühendeid peaaegu kõikide elementidega, ilmutades seejuures negatiivset



Joon. 11. Gasomeeter:
a — gasomeetri täitmine hapnikuga; *b* — purgi täitmine hapnikuga gasomeetrist

valentsi, mis võrdub kahega. Sellised ained, nagu väävel, süsi, fosfor, magneesium, raud ja teised põlevad hapnikus, s. t. ühinevad temaga, kusjuures eraldub soojust ning valgust. Hapnikusse pistetud hõõguv pird süttib heledalt põlema.

Hapnikus põlevad ained intensiivsemalt ja heledamalt kui õhus. Ühe või teise aine põlemisel õhus ja hapnikus tekivad enamasti ühesugused põlemisproduktid, samuti eraldub ühesugune hulk soojust. Õhus põlemisel kulub aga osa eralduvast soojusest õhulämmastiku soojendamiseks. Seetõttu saavutatakse ainete põletamisel hapnikus palju kõrgem temperatuur kui nende põletamisel õhus. Sellel asjaolul on suur tööstuslik tähtsus.

Lihtainete ja hapniku ühinemise produktid on oksiidid (hapendid).

Aine ühinemist hapnikuga nimetatakse oksüdeerumiseks (hapendumiseks).

Oksüdeerumisprotsessid looduses. Põlemise kõrval esineb looduses ka aeglaselt kulgevaid oksüdeerumisprotsesse. Selliste nähtuste hulka kuuluvad hingamine, mädanemine, kõdunemine, metallide roostetamine jne. Hingamisel läheb õhk kopsudesse. Peenikeste veresoonte seintest läbi tungides annab õhk kaasatoodud hapniku soontes voolavale verele. Viimane kannab saadud hapniku laiali kogu kehasse, kus ta oksüdeerib mitmesuguseid aineid. Oksüdeerumisel tekkiv süsihappegaas läheb samuti verre ja eritub kopsudes väljahingamisel. Oksüdeerumisprotsessides vabanev soojus hoiab elusorganismi keha temperatuuri kindlas kõrguses. Seega siis, nagu ütles A. Lavoisier, hingamine on aeglane põlemine.

Loomade ja taimede jäänuste mädanemine ja kõdunemine õhuhapniku ja mikroorganismide elutegevuse toimel on samuti seotud oksüdeerumisnähtustega, s. t. selle aluseks on mädanevate ja kõdu-

nevate ainete ühinemine hapnikuga. Kui seda protsessi ei toimuks, siis peaks elu maakeral lõppude lõpuks lakkama.

Väga tähtis oksüdeerumisprotsess on ka metallide roosteta-mine, mis kujutab enesest ebasoovitavat nähtust.

Redoksreaktsioonid. Vaatleme ainete oksüdeerumist aatomi ehituse teooria seisukohalt. Hapniku aatomid, mille väliskihis on 6 elektroni, liidavad endaga keemiliste muundumiste puhul teatavasti 2 elektroni. Seejuures muutuvad nad kahelaengulisteks negatiivseteks ioonideks (O^{2-}). Hapnikuga ühineva elemendi aatomid kaotavad elektrone ja muutuvad positiivselt laetud ioonideks. Tekkivad vastandmärgilised ioonid lähenevad teineteisele ja moodustavad keemilise ühendi molekuli.

Ainet, mis reaktsiooni käigus liidab endaga elektrone, nimetatakse oksüdeerijaks (hapendajaks). Ainet, mis elektrone kaotab, nimetatakse redutseerijaks (taandajaks).

Selliseid reaktsioone, mille puhul üks aine kaotab elektrone, teine aga liidab neid endaga, nimetatakse oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonideks ehk r e d o k s r e a k t s i o o n i d e k s. Aatomi ehituse elektroniteooria kohaselt tuleb aine põlemise protsessi lugeda redoksprotsessiks. Hapnik on selles protsessis oksüdeerija. Põlev aine on redutseerija, kusjuures ta ise samal ajal oksüdeerub.

Reaktsiooni, mille käigus aine aatomid või ioonid kaotavad elektrone, nimetatakse antud aine oksüdeerumiseks (ka oksüdatsiooniks, hapendumiseks). Aine redutseerumiseks (reduktsiooniks, taandumiseks) nimetatakse reaktsiooni, mille käigus antud aine aatomid või ioonid liidavad endaga elektrone.

Ülaltoodust järeldub, et oksüdeerumine ja redutseerumine on ühtne protsess. Redoksprotsessides toimub reageerivate ainete, s. t. oksüdeerija ja redutseerija molekulides elementide valentsi muutumine. Igas redoksreaktsioonis võrdub oksüdeerija poolt endaga liidetavate elektronide arv redutseerija poolt kaotatavate elektronide arvuga. Sellest tuleb juhinduda redoksreaktsioonide võrrandite koostamisel.

Vaatleme lihtsat redoksprotsessi: magneesiumi Mg põlemist hapnikus. Magneesiumi aatomi tuuma laeng on 12^+; järelikult on aatomi väliskihis 2 elektroni. Nende elektronide kaotamisel muutub magneesiumi aatom positiivselt laetud magneesiumiooniks Mg^{2+}. Hapniku aatom võib endaga liita kaks elektroni. Seetõttu reageerib ühe hapniku aatomiga üks magneesiumi aatom ja hapniku kaheaatomilise molekuliga kaks magneesiumi aatomit. Seda redoksreaktsiooni kujutatakse võrrandiga

$$2Mg + O_2 = 2\overset{2+}{M}g\overset{2-}{O}.$$

($2 \cdot 2e$ — O_2)

Hapniku allotroopia. Osoon. Elektrilahenduste toimel muundub

gaasiline hapnik osaliselt osooniks, kusjuures neeldub tunduv hulk soojusenergiat:

$$3O_2 = 2O_3 - 284{,}2 \text{ kJ}.$$

Laboratooriumis saadakse osooni erilise riista, nn. osonaatori abil. Mõningates keemilistes protsessides tekib osoon lisandina koos hapnikuga. Nii näiteks tekib teatav hulk osooni kontsentreeritud väävelhappe toimel kaaliumpermanganaadisse. Osoon moodustub ka mõningate süsiniku ühendite, näiteks tärpentini oksüdeerumisel. Sellega ongi seletatav osooni sisaldumine okaspuumetsa õhus, sest okaspuuvaigus on tärpentini. Mere ääres tekib osoon lainetega randa paisatud vetikate oksüdeerumise tulemusel.

Harilikes tingimustes on osoon peaaegu värvuseta (paksudes kihtides sinaka värvusega) gaas. Veeldunult on ta tumesinise ja tahkelt musta värvusega. Löögi toimel võib osoon kõigis kolmes agregaatolekus plahvatada. Osoonil on iseloomulik lõhn. Vees lahustub osoon tunduvalt paremini kui hapnik: 100 mahuosas vees lahustub toatemperatuuril umbes 49 mahuosa osooni.

Väike hulk osooni õhus on kasulik. Suurtes annustes on osoon väga mürgine.

Osooni keemilised omadused on tingitud tema molekulide ebapüsivusest. Eriti kergesti laguneb osoon soojendamisel:

$$O_3 = O_2 + O; \quad 2O_3 = 3O_2.$$

Sel puhul üksikute aatomitena eralduvat hapnikku nimetatakse atomaarseks hapnikuks. Atomaarne hapnik on palju aktiivsem kui harilik molekulaarne hapnik. Sellest on tingitud osooni tugev oksüdeerimisvõime. Osoon oksüdeerib peaaegu kõiki metalle, isegi kulda ja plaatinat, muundades neid oksiidideks. Osooni oksüdeerimisvõimet kasutatakse näiteks õhu ja vee desinfitseerimisel.

Osooni lagunemisel eraldub energia, mis neeldus tema tekkimisel hapnikust:

$$2O_3 = 3O_2 + 284{,}2 \text{ kJ}.$$

Niisiis esineb element hapnik kahe lihtainena: hapnikuna O_2 ja osoonina O_3.

Keemilise elemendi esinemist mitme lihtainena nimetatakse allotroopiaks; lihtaineid, mis on tekkinud ühest ja samast elemendist, nimetatakse selle elemendi allotroopseteks teisenditeks.

Hapnik ja osoon on element hapniku allotroopsed teisendid.

Allotroopia ei ole omane ainuüksi hapnikule. Mitmed keemilised elemendid, nagu väävel, fosfor, süsinik ja teised annavad allotroopseid teisendeid.

Hapniku kasutamine. Hapnikku kasutatakse kõrgete temperatuuride saamiseks. Selleks põletatakse erilistes põletites hapniku ja mõne põleva gaasi, näiteks atsetüleeni või vesiniku segu. Joonisel 12 on kujutatud hapniku-atsetüleenipõleti. Hapnik ja atsetüleen segunevad põleti ava juures ning tekitavad põledes kõrge temperatuuriga leegi (2000 °C). Niisuguses leegis sulavad isegi väga raskesti sulavad metallid. Seda leeki kasutatakse metallide auto-

geenkeevitamiseks, lõikamiseks ja puurimiseks. Suure praktilise tähtsusega on võimalus kasutada hapniku-atsetüleenipõletit allveetöödel.

Paljudes tootmisharudes kasutatakse hapnikku keemiliste protsesside kiirendamiseks ja intensiivistamiseks. Metallurgias näiteks rikastatakse hapnikuga kõrg- ja martäänahjudesse puhutavat õhku. Puhast hapnikku kasutatakse terase tootmisel Bessemeri menetluse järgi.



Joon. 12. Hapniku-atsetüleenipõleti:
1 — hapnik; *2* — atsetüleen; *3* — põlev segu

Keemiatööstuses rakendatakse hapnikku hapete ja paljude teiste ainete tootmisel. Vedela hapniku segamisel poorsete ja süttivate ainetega, nagu puidujahuga, söepulbriga jne. saadakse lõhkeaineid, mida rakendatakse õhkimistöödel. Arstiteaduses kasutatakse hapnikku mürgistuste ja hingamishäirete puhul. Hapnikuaparaate rakendatakse lennunduses, tulekahjude puhul, allveespordis ja muudel aladel.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kui palju hapnikku eraldub järgmiste ainehulkade lagunemisel: a) 20 g elavhõbeoksiidi HgO, b) 4 mooli kaaliumkloraati $KClO_3$, c) 10 mooli vett? **2.** Mida nimetatakse a) aine oksüdeerumiseks, b) aine redutseerumiseks, c) oksüdeerijaks, d) redutseerijaks? **3.** Missuguseid reaktsioone nimetatakse redoksreaktsioonideks? Tuua näide. **4.** Seletada järgmisi mõisteid aatomi ehituse elektroniteooria valgusel: a) oksüdeerija, b) redutseerija, c) aine oksüdeerumine, d) aine redutseerumine, e) redoksprotsess. **5.** Mida nimetatakse allotroopiaks?

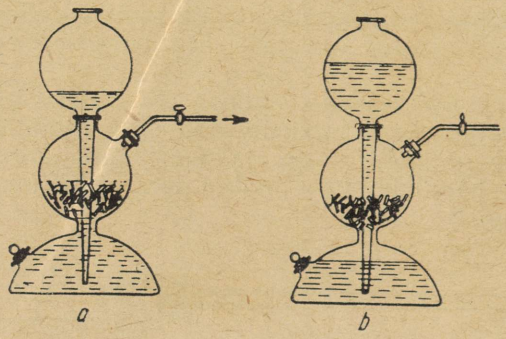
§ 10. VESINIK

Vesiniku ladinakeelne nimetus on *Hydrogenium*, sellest tulenev keemiline sümbol H (valemites lugeda «haa»), aatommass 1, tuumalaeng 1^+.

Levik looduses. Vabas olekus leidub vesinikku maakeral väga vähesel hulgal. Keemiliselt seotuna aga on ta väga levinud: teda sisaldub vees, paljudes kivimites, mineraalides ja mullas, ta kuulub looduslike gaaside koostisse, teda leidub loom- ja taimorganismides.

Universumis on vesinik kõige levinum element. Päikese ja paljude tähtede põhiline mass koosneb vesinikust.

Saamine. Harilikul laboratoorsel menetlusel saadakse vesinikku tsingi Zn ja lahjendatud soolhappe HCl või lahjendatud väävel-



Joon. 13. Kippi aparaat:
a — kraan on avatud; *b* — kraan on suletud

happe H_2SO_4 vastastikusel toimel. Sel puhul eraldub vaba vesinik, kuna tekkiv sool jääb lahusesse:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2,$$
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Reaktsiooni võib teostada Kippi aparaadis (joon. 13).

Tehniliseks otstarbeks saadakse vesinikku mitmel teel, näiteks vee elektrolüüsimisel. Põhiliseks vesiniku saamise tooraineks on käesoleval ajal looduslik gaas metaan CH_4 (vt. XV ptk.).

Vesinikku hoitakse ja transporteeritakse terasballoonides rõhu all (15 000 kN/m²). Vesinikuballoonide tunnusvärvuseks on tumeroheline kahe punase triibuga.

Füüsikalised omadused. Tavalistes tingimustes on vesinik värvuseta ja lõhnata gaas, mis on õhust peaaegu 14,5 korda kergem. Vees lahustub vesinik vähesel määral: 100 mahuosas vees lahustub temperatuuril 0 °C ainult 2,15 mahuosa vesinikku.

Et vesinik on kergeim kõigist tuntud gaasilistest ainetest, siis liiguvad tema molekulid kiiremini kui teiste gaaside molekulid. Seetõttu on vesinikule iseloomulik suurim difusioonikiirus: ta levib ruumis tunduvalt kiiremini kui teised gaasid ning läbib mitmesuguseid poorseid materjale, nagu portselani, kautšukit ja teisi.

Suurima difusioonikiiruse tõttu on vesinikul ka kõigist teistest gaasidest suurem soojusjuhtivus. Õhu soojusjuhtivusest on vesiniku soojusjuhtivus seitse korda suurem. Selle tulemusel jahtuvad kuumutatud kehad vesinikus palju kiiremini kui õhus. Mainitud omaduse tõttu kasutatakse vesinikku tehnikas ülivõimsate dünamomasinate jahutamiseks.

Vesinik kuulub kõige raskemini veelduvate gaaside hulka: ta veeldub allpool —240 °C rõhu all.

Vesiniku väga iseloomulikuks omaduseks on lahustuvus paljudes metallides. Eriti hästi lahustavad vesinikku plaatina, pallaadium ja nikkel. Üks mahuosa pallaadiumi võib neelata mitusada

mahuosa vesinikku. Vesiniku lahustuvust vases ja rauas tuleb arvestada nendest metallidest esemete valamisel, sest vesiniku ja metallides vähesel määral leiduvate oksiidide vastastikusel toimel tekib veeaur, mis põhjustab valatavates metallesemetes pragude, tühikute jne. tekkimist.

Vesiniku difundeerumisvõime ilmneb eriti soojendamisel. Temperatuuridel üle 1000 °C näiteks läbib vesinik kergesti terast. Vesinikuga töötamine kõrgetel temperatuuridel ja rõhkudel on seetõttu seotud suurte tehniliste raskustega.

Keemilised omadused. Tavalistes tingimustes ei reageeri vesinik peaaegu üldse teiste ainetega, välja arvatud ainult fluor. Vesiniku molekulis on aatomid seotud kovalentselt. Temperatuuri tunduval tõusmisel nõrgeneb aatomitevaheline kovalentne side ja vesinik muutub aktiivseks.

Vesiniku aatom võib kaotada oma ainsa elektroni ja muutuda positiivselt laetud vesinikiooniks — prootoniks. Seega võib vesinik olla positiivselt ühevalentne. Reageerides metallidega on vesinik negatiivselt ühevalentne, s. t. liidab endaga ühe elektroni. Metallide ühendeid vesinikuga nimetatakse hüdriididekS.

Põledes õhus või hapnikus, tekitab vesinik vee:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 569{,}2 \text{ kJ}.$$

Vee tekkimist vesiniku põlemisel võime kergesti märgata, kui paigutame mingi külma eseme, näiteks klaaslehtri vesiniku leegi kohale. Ese kattub peenikeste veepiiskadega.

Õhus põlemisel on vesiniku leegi temperatuur umbes 1000 °C, puhtas hapnikus aga kuni 2500 °C.

Et vesiniku ja õhu segu plahvatab süütamisel, siis võib vesinikku põlema süüdata ainult sel juhul, kui ollakse täiesti kindel, et ta on puhas. Puhtuse kontrollimiseks täidetakse aparaadist väljuva vesinikuga kummuli keeratud katseklaas, misjärel katseklaasis olev vesinik süüdatakse aparaadist eemal põlema. Puhas vesinik lööb lõkkele väikese plaksuga. Vesiniku ja õhu segu plahvatab süütamisel kogu katseklaasis. Katseklaasiga tehtav proov on ohutu. Keelatud on aga lähendada leeki vesinikku sisaldava suure klaasanuma kitsale avale, sest segu plahvatamisel võib anum puruneda. Hapniku (või õhu) ja vesiniku segu plahvatab ka siis, kui teda läbib elektrisäde. Väikese hulga peenestatud plaatina viimisel nende gaaside külma segusse tekib plahvatus peaaegu momentaanselt. Plaatina täidab siin katalüsaatori ülesannet. Eriti tugev plahvatus tekib kahest mahuosast vesinikust ja ühest mahuosast hapnikust koosneva segu süütamisel. Niisugust segu nimetatakse paukgaasiks. Paukgaasi plahvatust saame jälgida, kui täidame vastava seguga paksuseinalise silindri ja vajalikke ettevaatusabinõusid rakendades süütame segu põlema.

Pöörduvad reaktsioonid. Temperatuuridel 600...1000 °C reageerivad hapnik ja vesinik teineteisega, tekitades vee, tempera-

Tartu Ülikooli Raamatukogu
ARHIIVKOGU

tuuridel 4000 ... 5000 °C aga laguneb vesi (aur) plahvatusega vesinikuks ja hapnikuks. Nende protsesside skeem on järgmine:

$$\text{vesinik} + \text{hapnik} \underset{5000\ ^\circ C}{\overset{1000\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} \text{vesi}.$$

Teatavatel temperatuuridel on ilmselt võimalikud mõlemad reaktsioonid: nii vee tekkimine kui ka selle lagunemine. Niisugune on olukord temperatuuride vahemikus 2000 ... 4000 °C. Järelikult on vesiniku ja hapniku vastastikune toime sel juhul pöörduv.

Reaktsioone, mis võivad üheaegselt kulgeda kahes teineteisele vastupidises suunas, nimetatakse pöörduvateks.

Selliste reaktsioonide võrrandites asendatakse võrdsusmärk nn. pöörduvusmärgiga — kahe vastandsuunalise noolega:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 569{,}2\ \text{kJ}.$$

Siin toodud termokeemiline võrrand näitab, et vesiniku ja hapniku ühinemisega kaasneb soojusenergia eraldumine, vee lagunemisega vesinikuks ja hapnikuks aga soojusenergia neeldumine. Mida rohkem süsteemile soojust antakse, seda intensiivsemaks muutub vee lagunemine, s. t. endotermiline reaktsioon. Seevastu soojuse äravõtmine süsteemilt jahutamise teel pidurdab vee lagunemist ning soodustab vesiniku ja hapniku ühinemist, seega eksotermilist reaktsiooni.

Vesinik võib hapnikku liitainetest ära võtta. Kui näiteks juhtida mingi reaktsiooni käigus eralduvat vesinikku üle kuumutatud vaskoksiidi, siis kaotab viimane hapniku, vesinik aga liitub hapnikuga ja moodustab vee:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Esitatud reaktsioonis on vesinik redutseerija: ta redutseerib vaskoksiidi vaseks. Vaskoksiid on oksüdeerija: ta oksüdeerib vesiniku veeks.

Vesiniku kasutamine. Vesinikku rakendatakse tehnikas väga laialdaselt. Keemiatööstuses tarvitatakse teda sünteetilise ammoniaagi tootmiseks, mille edasisel töötlemisel saadakse lämmastikhapet ja lämmastikväetisi. Vesinikku kasutatakse madalate temperatuuride saamiseks. Rasvainete tööstuses hüdrogeenitakse vesiniku abil vedelaid rasvu (õlisid) tahketeks rasvadeks. Vesinikku kasutatakse vedelkütuste saamiseks tahketest ainetest, näiteks sünteetilise bensiini tootmiseks kivisöest. Vesiniku abil redutseeritakse ka mõningaid haruldasi metalle nende oksiididest. Et vesinik on väga kerge, siis täidetakse temaga stratostaate, mille abil teadlased uurivad atmosfääri kõrgemaid kihte. Meteoroloogiliste uurimiste puhul täidetakse vesinikuga sondpalle.

Vesinikperoksiid (vesinikülihapend). Peale vee H_2O moodustab vesinik hapnikuga veel ühe ühendi — vesinikperoksiidi H_2O_2, mille struktuurivalem on H—O—O—H. Laboratooriumis võib vesinik-

peroksiidi saada baariumperoksiidist lahjendatud väävelhappe toimel:

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

Sadestunud baariumsulfaadist eraldatakse vesinikperoksiid filtreerimise teel.

Tööstuses toodetakse vesinikperoksiidi tänapäeval elektrokeemiliselt.

Puhas veevaba H_2O_2 on peaaegu värvuseta siirupitaoline vedelik, mille tihedus on 1,46. Ta on ebapüsiv ning võib plahvatusega laguneda veeks ja hapnikuks:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Vesinikperoksiidi lagunemine kiireneb tunduvalt soojendamisel, valguse toimel ja katalüsaatorite manulusel. Reaktsiooni kiirendab näiteks mangaan(IV)oksiidi MnO_2 lisamine vesinikperoksiidi vesilahusele. Vee ja piiritusega seguneb vesinikperoksiid igas vahekorras. Tema lahjendatud vesilahusel on kibe maitse. Vesinikperoksiidi kontsentreeritud vesilahuse sattumine nahale või limaskestale põhjustab sügelemist ja valgete plekkide tekkimist. Väga kontsentreeritud lahused põhjustavad paberi, õlgede ja teiste selliste ainete süttimist.

Müügil on vesinikperoksiidi 30%-line ja 3%-line lahus. Esimest nimetatakse p e r h ü d r o o l i k s.

Vesinikperoksiidi kõige iseloomulikum keemiline omadus on tugev oksüdeerimisvõime, millel rajaneb selle aine praktiline kasutamine. Arstiteaduses tarvitatakse vesinikperoksiidi haavade desinfitseerimiseks ja verejooksu peatamiseks. Tehnikas pleegitatakse temaga riiet, elevandiluud, sarve, karusnahku, udusulgi jne. H_2O_2 kontsentreeritud (85 . . . 90%) lahuse segu kergesti süttivate materjalidega kasutatakse lõhkeainena. Tähtsat osa etendab vesinikperoksiid reaktiivtehnikas. Teda kasutatakse seal spetsiaalsetes mootorites.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada vesiniku a) aatomi ehitusest, b) valentsist keemilistes ühendites, c) levikust looduses, d) füüsikalistest omadustest, e) keemilistest omadustest, f) saamise viisidest, g) kasutamisest. 2. Kuidas tuleb kontrollida aparaadist väljuva vesiniku puhtust? 3. Missuguseid aineid nimetatakse hüdriidideks? Tuua näiteid. Missugune on vesiniku valents hüdriidides? 4. Jutustada vesinikperoksiidi a) koostisest ja ehitusest, b) saamise viisidest, c) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, d) kasutamisest.

VI PEATÜKK

Anorgaaniliste ühendite põhiklassid

Anorgaaniliste ühendite põhiklassideks on oksiidid, happed, alused ja soolad, samuti elementide ühendid vesinikuga — hüdriidid.

§ 11. OKSIIDID

Koostis ja ehitus. Aineid, mis koosnevad kahest elementidist, millest üks on hapnik, nimetatakse oksiidideks (hapenditeks). Näiteks SO_2 on vääveldioksiid.

Oksiidide molekulides on hapniku aatomid kõigi oma valentssidemete kaudu seotud ainult teiste elementide aatomitega. Selles suhtes erinevad oksiidid peroksiididest — vesinikperoksiidi sooladest: naatriumperoksiidist Na_2O_2, baariumperoksiidist BaO_2 ja teistest. Peroksiidide molekulides on hapniku aatomid seotud vahetult omavahel:

Oksiidid

O=C=O (süsinikdioksiid)
O=Al—O—Al=O (alumiiniumoksiid)

Peroksiidid

Na—O—O—Na (naatriumperoksiid)



(baariumperoksiid)

Saamisviisid. Oksiidid tekivad mitmesuguste keemiliste reaktsioonide tulemusel.

1. Lihtainete ja hapniku vastastikune toime. Söe, fosfori ja magneesiumi põlemisel hapnikus näiteks tekivad vastavad oksiidid — süsinikdioksiid CO_2, difosforpentoksiid P_2O_5 ja magneesiumoksiid MgO:

$$C + O_2 = CO_2,$$
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5,$$
$$2Mg + O_2 = 2MgO.$$

2. Liitainete põlemine. Liitainete põlemisel tekivad harilikult nende elementide oksiidid, millest see liitaine koosneb. Metaani CH_4 põlemisel näiteks moodustuvad süsiniku ja vesiniku oksiidid:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

3. Mõningate liitainete lagunemine. Kaltsium-

karbonaadi $CaCO_3$ kuumutamisel näiteks tekivad kaltsiumoksiid CaO ja süsinikdioksiid CO_2:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Levik looduses. Oksiidid on looduses laialdaselt levinud. Mõned neist etendavad inimese elus tähtsat osa. Selliste oksiidide hulka kuuluvad näiteks vesi H_2O, süsinikdioksiid (süsihappegaas) CO_2, ränidioksiid SiO_2 (mis esineb looduses liivana) ja teised. Paljud mineraalid, mis on metallimaakide peamisteks koostisosadeks, kujutavad enesest oksiide. Niisugused mineraalid on näiteks hematiit — raud(III)oksiid Fe_2O_3, kupriit — vask(I)oksiid Cu_2O, kassiteriit — tina(IV)oksiid SnO_2, pürolusiit — mangaan(IV)oksiid MnO_2 jne.

Omadused. Tavalistes tingimustes on enamik oksiide tahked, vähesed vedelad ja mõned gaasilised ained. Oksiidid võivad osa võtta mitmesugustest keemilistest reaktsioonidest. Peaaegu kõik nad annavad ühendeid veega, kusjuures ühed neist ühendeist tekivad oksiidi ja vee otsese ühinemise teel, teised aga keerukamate keemiliste reaktsioonide tulemusel.

Klassifikatsioon. Oksiidid jagunevad kahte rühma: soolasid moodustavateks ja mitte soolasid moodustavateks ehk indiferentseteks (ükskõikseteks) oksiidideks. Soolasid moodustavateks oksiidideks nimetatakse selliseid oksiide, millest teatavate keemiliste reaktsioonide tulemusel on võimalik saada soolasid. Sellesse rühma kuulub valdav enamik oksiide. Indiferentsed oksiidid ei võta osa ühestki tuntud soolatekkereaktsioonist. Niisugune on näiteks lämmastikoksiid NO.

Soolasid moodustavad oksiidid jagunevad aluselisteks, happelisteks ja amfoteerseteks.

Aluselised oksiidid. *Aluselisteks oksiidideks nimetatakse selliseid oksiide, mille ühinemisel veega (kas otseselt või kaudselt) tekivad alused.*

Naatriumoksiid Na_2O näiteks on aluseline oksiid, sest tema ühinemisel veega tekib naatriumhüdroksiid NaOH.

Aluselised oksiidid on iseloomulikud kõigile tüüpilistele metallidele (kaaliumile, naatriumile, kaltsiumile, baariumile ja teistele), samuti nendele mittetüüpilistele metallidele, mille valents on 1 või 2, harvemini 3.

Mittemetallid ei anna aluselisi oksiide. See on mittemetallide ja metallide üks olulisemaid erinevusi.

Püsiva valentsiga metallide oksiidide nimetused moodustatakse sel teel, et metalli nimetusele lisatakse sõna «oksiid». Näiteks K_2O — kaaliumoksiid, Al_2O_3 — alumiiniumoksiid, Na_2O — naatriumoksiid.

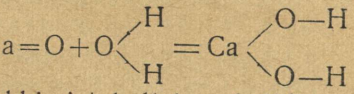
Kui ühele metallile vastab mitu aluselist oksiidi, siis märgitakse metalli valents rooma numbriga (sulgudes) oksiidi nimetusse metalli nimetuse järele. Näiteks Cu_2O — vask(I)oksiid,

CuO — vask(II)oksiid; FeO — raud(II)oksiid, Fe_2O_3 — raud-(III)oksiid.

Veega ühineb vahetult vaid väike osa aluselisi oksiide. Seejuures tekivad leelised, s. t. vees lahustuvad alused. Niisuguste oksiidide hulka kuuluvad kaaliumoksiid K_2O, naatriumoksiid Na_2O, kaltsiumoksiid CaO jt. Näiteks kaltsiumoksiidi CaO ühinemisel veega tekib leelis $Ca(OH)_2$:

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

ehk



Leelise (aluse) tekkimist kaltsiumoksiidi ja vee vastastikusel toimel näitab järgmine katse. Valame kaltsiumoksiidi tükkidele veidi vett. Imades endasse vett, lagunevad tükid pulbriks. Pärast seda loksutame saadud pulbri ja vee segu ning proovime seda punase lakmusega. Viimane värvub siniseks, mis näitab, et lahus on aluseline.

Aluselised oksiidid reageerivad hapetega, kusjuures reaktsiooni produktideks on sool ja vesi. Vask(II)oksiidi ja väävelhappe vastastikusel toimel näiteks tekivad vasksulfaat ja vesi:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Sellised reaktsioonid on aluselistele oksiididele väga iseloomulikud. Seepärast nimetatakse mõnikord aluselisteks oksiididekss niisuguseid oksiide, mis hapetega reageerides tekitavad soola ja vee.

Alustega aluselised oksiidid ei reageeri.

Aluseliste oksiidide reageerimisel happeliste oksiididega tekivad soolad. Kaltsiumoksiidi CaO sulandamisel ränidioksiidiga SiO_2 näiteks saadakse kaltsiumsilikaat $CaSiO_3$:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3.$$

Selline reaktsioon toimub klaasi keetmisel klaasisulatusahjudes, räbu tekkimisel kõrgahjudes jne.

Happelised oksiidid. *Happelisteks oksiididekss nimetatakse selliseid oksiide, mille ühinemisel veega (kas otseselt või kaudselt) tekivad happed.*

Vääveldioksiid SO_2 näiteks on happeline oksiid, sest tema ühinemisel veega tekib väävlishape:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Happe tekkimist SO_2 lahustumisel vees näitab järgmine katse. Anumas, mis sisaldab hapnikku, põletatakse väävlit. Seejuures tekib teatavasti vääveldioksiid:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Pärast seda valatakse anumasse veidi vett, loksutatakse ja proovitakse saadud lahust sinise lakmusega. Viimane värvub punaseks, mis näitab, et lahus sisaldab hapet.

Happelised oksiidid on iseloomulikud kõigile tüüpilistele mittemetallidele (fosforile, väävlile, lämmastikule, süsinikule ja teis-

tele), samuti mittetüüpilistele metallidele kõrgetes oksüdatsiooniastmetes.

Enamik happelisi oksiide ühineb veega vahetult, tekitades happeid. Sellise reaktsiooni näide on toodud eespool. Üksikud happelised oksiidid, nagu näiteks ränidioksiid SiO_2, ei reageeri veega.

Eespool selgus, et happeliste ja aluseliste oksiidide vastastikuse toime tulemusel tekivad soolad.

Happelistele oksiididele on iseloomulik reageerimine alustega, kusjuures reaktsiooni produktideks on sool ja vesi. Süsihappegaasi juhtimisel lubjavette, mis on aluse $Ca(OH)_2$ vesilahus, tekivad näiteks kaltsiumkarbonaat ja vesi:

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

Seepärast nimetatakse mõnikord happelisteks oksiidideks selliseid oksiide, mis alustega reageerides tekitavad soola ja vee.

Hapetega happelised oksiidid ei reageeri.

Happeliste oksiidide nimetuste moodustamiseks lisatakse mittemetalli nimetusele sõna «oksiid», kusjuures mittemetalli või hapniku aatomite ühest suurem arv oksiidi molekulis näidatakse vastava kreekakeelse arvsõnaga (di — kaks, tri — kolm, tetra — neli, penta — viis, heksa — kuus jne.). Näiteks CO — süsinikoksiid, CO_2 — süsinikdioksiid, SO_3 — vääveltrioksiid, N_2O_5 — dilämmastikpentoksiid. Kui happelise oksiidi koostisse kuulub metall, siis võib selle valentsi tähistada ka rooma numbriga. Näiteks CrO_3 — kroom(VI)oksiid ehk kroomtrioksiid.

Mõnikord nimetatakse happelisi oksiide happeanhüdriididekss (s. t. veetustatud hapeteks), sest mõned hapnikku sisaldavad happed võivad laguneda veeks ja happeliseks oksiidiks. Väävlishape H_2SO_3 näiteks laguneb kergesti vääveldioksiidiks (väävlishappeanhüdriidiks) ja veeks:

$$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O.$$

Amfoteersed * oksiidid. On olemas rühm oksiide, mis sõltuvalt tingimustest võivad käituda nii aluseliste kui ka happeliste oksiididena. Selline on näiteks tsinkoksiid ZnO:

$$\underset{\substack{\text{amfoteerne}\\\text{oksiid}}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{happeline}\\\text{oksiid}}}{SO_3} = \underset{\substack{\text{sool}\\\text{(tsinksulfaat)}}}{ZnSO_4};$$

$$\underset{\substack{\text{amfoteerne}\\\text{oksiid}}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{aluseline}\\\text{oksiid}}}{K_2O} = \underset{\substack{\text{sool}\\\text{(kaaliumtsinkaat)}}}{K_2ZnO_2};$$

Soolas $ZnSO_4$ esineb tsink metallina, soolas K_2ZnO_2 aga mittemetallina. Esimesel juhul reageerib tsinkoksiid kui aluseline oksiid, teisel juhul kui happeline oksiid.

Amfoteerseteks oksiididekss nimetatakse selliseid oksiide, mis võivad tekitada soolasid nii aluseliste kui ka happeliste oksiididega.

---

* Sõna «amfoteerne» on tuletatud kreekakeelsest sõnast «amfoteros», mis tähendab «mõlemapoolne», «nii see kui teine». — *Tõlk.*

Amfoteersed on mõned mittetüüpiliste metallide oksiidid, näiteks Al_2O_3 ja Cr_2O_3.

Indikaatorid. Sõna «indikaator» on tuletatud ladina keelest ja tähendab eesti keeles «näitaja». Keemias nimetatakse indikaatoriks ainet, mille värvus sõltub sellest, kas keskkonna reaktsioon on aluseline või happeline. Indikaatoreid kasutatakse uuritava lahuse reaktsiooni määramiseks. Tähtsamad indikaatorid on lakmus ja fenoolftaleiin.

Lakmus on taimse päritoluga. Indikaatorina kasutamiseks lahustatakse lakmus vees. Lakmuse neutraalne vesilahus on violetse värvusega. Mõne tilga happe lisamisel sellele lahusele muutub tema värvus punaseks. Niisugust lahust nimetatakse «punaseks lakmuseks». Mõne tilga leelise toimel saadakse analoogilisel viisil «sinine lakmus». Sageli kasutatakse lakmuspaberit. See on filterpaber, mis on immutatud kas punase või sinise lakmusega.

Fenoolftaleiin on keeruka koostisega orgaaniline ühend, mis kujutab enesest peenekristallilist valget pulbrit. Indikaatorina kasutatakse tavaliselt tema ühe- või kaheprotsendilist lahust piirituses. Happelises ja neutraalses keskkonnas on ta värvuseta, aluselises keskkonnas vaarikpunane.

Indikaatori värvuse muutumist põhjustab asjaolu, et hape või alus reageerib indikaatoriga, tekitades iseloomuliku värvusega ühendi.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mis on oksiidid ja mille poolest erinevad nad peroksiididest? Tuua näiteid. 2. Missuguseid oksiide nimetatakse a) aluselisteks, b) happelisteks, c) amfoteerseteks, d) indiferentseteks? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandeid. 3. Missuguseid aineid nimetatakse keemias indikaatoriteks ja milleks neid kasutatakse?

§ 12. HAPPED

Koostis. *Happeks nimetatakse ainet, mille molekulid sisaldavad vesiniku aatomeid, mis metallide aatomitega asendudes tekitavad soolasid.*

Näitena võib nimetada väävelhapet H_2SO_4, millest metallilise tsingi Zn toimel tekib sool $ZnSO_4$ — tsinksulfaat.

Varem arvati, et iga happe koostisse kuulub hapnik. Hiljem aga selgus, et mõned happed, näiteks vesinikkloriidhape HCl ei sisalda hapnikku. Seoses sellega jagatakse happeid praegusel ajal hapnikku sisaldavateks ja hapnikku mittesisaldavateks hapeteks. Esimeste hulka kuuluvad peale väävelhappe veel lämmastikhape HNO_3, süsihape H_2CO_3, fosforhape H_3PO_4 ja paljud teised. Hapnikku mittesisaldavate hapete hulka kuuluvad peale vesinikkloriidhappe vesiniksulfiidhape H_2S, vesinikbromiidhape HBr ja teised.

Nimetused. Hapnikku mittesisaldavate hapete nimetuste tuletamiseks lisatakse vastava vesinikuühendi nimetusele sõna «hape».

Näiteks HCl — vesinikkloriidhape (tehniline nimetus — soolhape), H_2S — vesiniksulfiidhape.

Hapnikku sisaldavate hapete nimetused tuletatakse järgmiselt. Kui hapet moodustaval elemendil on happes kõrgem valents, siis lisatakse elemendi eestikeelsele nimetusele sõna «hape». Kui aga elemendil on madalam valents, siis lisatakse elemendi nimetusele lõpp «-us» või «-is» ja pärast seda samuti sõna «hape». Näiteks happes HNO_3 on lämmastiku valents viis ning hapet nimetatakse lämmastikhappeks. Happes HNO_2 on lämmastiku valents kolm ning happe nimetus on vastavalt lämmastikushape.

Aluselisus. Mõningate hapete molekulides ei asendu kõik vesiniku aatomid metallide aatomitega. Näitena võib nimetada orgaaniliste hapete hulka kuuluvat etaanhapet (äädikhapet) $H_4C_2O_2$. Etaanhappe neljast vesiniku aatomist asendub metalli aatomiga ainult üks. Selle asjaolu allakriipsutamiseks kirjutatakse etaanhappe valem sageli kujul $HC_2H_3O_2$.

Metalli aatomitega asendumiseks võimeliste vesiniku aatomite arv happe molekulis määrab happe nn. aluselisuse. Käesolevas kursuses käsitletavate anorgaaniliste hapete (väävel-, väävlis-, vesiniksulfiid-, süsi- ja fosforhappe) molekulides võivad metalli aatomitega asenduda kõik vesiniku aatomid. Järelikult võrdub nende hapete aluselisus vastava happe molekulis sisalduvate vesiniku aatomite arvuga.

Happejäägid. Happe molekuli see osa, mis on seotud metalli aatomitega asenduvate vesiniku aatomitega, läheb soola tekkimisel tervikuna üle soola molekulisse. Vaadeldes näiteks reaktsiooni

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O,$$

näeme, et väävelhappe molekulist läheb soola Na_2SO_4 molekulisse aatomirühm SO_4. Reaktsiooni

$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$

puhul läheb soola $NaHSO_4$ molekulisse aatomirühm HSO_4.

Aatomirühmad SO_4 ja HSO_4 ongi väävelhappe puhul happejääkideks.

Happejäägiks nimetatakse aatomirühma (mõnikord ka ühte aatomit), mis on happe molekulis seotud selliste vesiniku aatomitega, mida võivad asendada metalli aatomid.

Happejäägid säilivad reaktsioonide puhul harilikult ühtsete tervikutena, millel on teatav kindel valents. Happejäägi valents oleneb teda moodustavate elementide valentsidest ja võrdub nende vesiniku aatomite arvuga, millega see happejääk on happe molekulis seotud.

Omadused. Happed on kas vedelad või tahked ained. Vedelate hapete hulka kuuluvad väävelhape, lämmastikhape, vesinikkloriidhape ja teised. Tahked happed on metafosforhape HPO_3, ortofosforhape H_3PO_4, boorhape H_3BO_3 ja teised.

Hapete molekulides sisalduvad vesiniku aatomid, mis võivad

asenduda metallide aatomitega, annavad hapetele rea üldisi iseloomulikke omadusi. Hapete vesilahustel on hapu maitse, millest tuleneb nende nimetuski. Hapete vesilahused värvivad sinise lakmuse punaseks. Paljud vees lahustuvad happed reageerivad metallidega, aluseliste oksiididega ja alustega, tekitades soolasid:

$$H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2,$$
$$H_2SO_4 + MgO = MgSO_4 + H_2O,$$
$$H_2SO_4 + Mg(OH)_2 = MgSO_4 + 2H_2O.$$

Nagu on teada kaheksaklassilise kooli keemiakursusest, nimetatakse neutralisatsioonireaktsiooniks sellist happe ja aluse vastastikust toimet, mille tulemusel tekivad sool ja vesi. Lahust, mis ei sisalda hapet ega alust, nimetatakse neutraalseks. Neutraalne lahus ei muuda lakmuse värvust. Mingi happe, näiteks vesinikkloriidhappe HCl neutraliseerimiseks alusega, näiteks naatriumhüdroksiidiga NaOH võime toimida järgmiselt. Valame keeduklaasi veidi hapet ja lisame sellele mõne tilga lakmuse lahust. Vedelik värvub punaseks. Seejärel valame samasse klaasi vähehaaval aluse lahust. Kui kogu hape on reageerinud, siis muutub vedeliku punane värvus violetseks. See tunnus näitab, et lahus on neutraalne. Järelikult on neutralisatsioonireaktsioon

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

täiesti lõppenud. Kui lisame klaasis olevale vedelikule veel 2...3 tilka aluse lahust, siis muutub tema värvus siniseks, mis on lahuse aluselisuse tunnuseks.

Neutralisatsioonireaktsiooni rakendatakse laialdaselt keemialaboratooriumides, näiteks tootmisprotsesside, toorainete ja valmistoodangu kontrollimisel.

Saamisviisid. 1. Happelise oksiidi ja vee vastastikune toime. Nagu eespool mainitud, tekivad paljud hapnikku sisaldavad happed happelise oksiidi (happeanhüdriidi) ja vee otsesel vastastikusel toimel. Nõnda moodustub näiteks lämmastikhape HNO_3 dilämmastikpentoksiidist (lämmastikhappeanhüdriidist) N_2O_5 ja veest:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Tootmistingimustes aga saadakse happeid teisiti. Vastavaid meetodeid kirjeldame edasises kursuses iga käsitletava happe puhul eraldi.

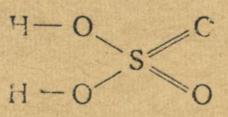
2. Happe toime saadava happe soolasse. Nii hapnikku sisaldavaid kui ka mittesisaldavaid happeid võib saada happe väljatõrjumise teel selle soolast teise, vähem lenduva happega, see tähendab sellise happega, mille keemistemperatuur on kõrgem. Näiteks lämmastikhappe HNO_3 saamiseks (lämmastikhappe keemistemperatuur on 86 °C) toimitakse nõrgal soojendamisel lämmastikhappe mistahes soolasse mõne vähem lenduva happega, näiteks väävelhappega (mille keemistemperatuur on 339 °C). Väävelhape tõrjub lämmastihappe selle soolast välja.

Väävelhappe toimel kaaliumnitraadisse näiteks tekivad kaaliumvesiniksulfaat $KHSO_4$ ja lämmastikhape:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Struktuurivalemid. Hapete, samuti nagu teistegi ainete ehitus on kindlaks tehtud eksperimentaalselt mitmesuguste meetodite abil, sealhulgas hapete tekkimisviiside ja keemiliste omaduste järgi.

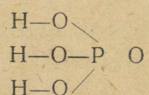
Hapnikku sisaldavate hapete molekulides on iga vesiniku aatom, mida võivad asendada metallide aatomid, seotud hapniku aatomiga. Viimane on omakorda seotud selle elemendi aatomiga, mis moodustab happe. Käesolevas õpikus käsitletavate anorgaaniliste hapnikku sisaldavate hapete molekulides on iga vesiniku aatom vahetult seotud hapniku aatomiga. Kui happe molekulis hapniku aatomite arv ületab vesiniku aatomite arvu, siis on ülejäänud hapniku aatomid oma mõlema valentssideme kaudu seotud selle elemendiga, mis moodustab happe. Väävelhappes H_2SO_4 näiteks on need hapniku aatomid seotud väävliga:



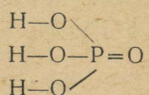
Arvestades asjaolu, et vesinik on ühe- ja hapnik kahevalentne element, soovitame anorgaaniliste hapnikku sisaldavate hapete struktuurivalemite koostamisel lähtuda järgmisest reeglist.

Reegel	Näide
Happe struktuurivalem tuleb koostada järgmiselt:	Koostada fosforhappe H_3PO_4 struktuurivalem:
1. Kirjutada välja nii mitu vesiniku sümbolit, kui palju on happe molekulis vesiniku aatomeid, ja iga sümboli juurde märkida kriipsukesega vesiniku valents.	H— H— H—
2. Kirjutada iga vesiniku sümboli juurde hapniku sümbol ja märkida selle juurde kriipsukesega hapniku teine valentsiühik.	H—O— H—O— H—O—
3. Kirjutada hapniku sümbolite juurde hapet moodustava elemendi sümbol.	H—O H—O—P H—O
4. Arvutada, mitu hapniku aatomit, mis sisalduvad happe molekulis, on mõlema valentssideme kaudu seotud hapet moodustava elemendiga.	Happe H_3PO_4 molekulis on neli hapniku aatomit, millest kolm on seotud vesiniku aatomitega. Järelikult ainult üks (4—3=1) hapniku aatom on mõlema valentssideme kaudu seotud fosfori aatomiga.

5. Kirjutada hapet moodustava elemendi sümboli juurde nii mitu hapniku sümbolit, kui mitu hapniku aatomit on mõlema valentssideme kaudu seotud hapet moodustava elemendiga.



6. Tõmmata hapet moodustava elemendi sümboli ja selle elemendiga mõlema valentssideme kaudu seotud hapniku aatomite sümbolite vahele kaks kriipsukest, mis tähistavad hapniku valentsiühikuid.



Nagu teada, on vesiniku valents üks, hapniku valents aga kaks. Hapet moodustava elemendi valentsi määramiseks tuleb järelikult molekulis leiduvate hapniku aatomite arv korrutada kahega ja korrutisest lahutada vesiniku aatomite arv. Saadud vahe võrdub hapet moodustava elemendi valentsiga.

Näide. Määrata väävli valents väävelhappes.

Väävelhappe valem on H_2SO_4. Hapniku aatomite arv väävelhappe molekulis on neli. Järelikult on väävli valents kuus ($4 \cdot 2 = 8$; $8 - 2 = 6$).

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mis on hape? Jutustada hapete üldistest omadustest. 2. Kuidas määratakse happe aluselisust? Nimetada erineva aluselisusega happeid. 3. Mida nimetatakse happejäägiks ja kuidas määratakse selle valentsi?

§ 13. ALUSED

Koostis ja nimetused. *Aluseks nimetatakse ainet, mille molekul koosneb metalli aatomist ja ühest või mitmest hüdroksüülrühmast.*

Hüdroksüülrühmaks ehk hüdroksüüliks nimetatakse ühevalentset aatomirühma OH (lugeda «o-haa»), mis kuulub vee, aluste ja mõnede teiste ainete koostisse.

Aluse molekulis sisalduvate hüdroksüülrühmade arv võrdub aluse koostisse kuuluva metalli valentsiga. Metalli valents on aluses ja sellele vastavas aluselises oksiidis ühesugune.

Tähtsaimad alused on naatriumhüdroksiid NaOH ja kaaliumhüdroksiid KOH.

Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt nimetatakse kõiki aluseid hüdroksiidideks, kusjuures nende nimetused on analoogilised vastavate aluseliste oksiidide nimetustega. Näiteks

CaO kaltsiumoksiid	$Ca(OH)_2$ kaltsiumhüdroksiid
FeO raud(II)oksiid	$Fe(OH)_2$ raud(II)hüdroksiid
Fe_2O_3 raud(III)oksiid	$Fe(OH)_3$ raud(III)hüdroksiid

Märkus. Varem nimetati aluseid sageli oksiidide hüdraatideks. See nimetus ei vasta aluste koostisele. Nagu teada, kuuluvad mitmesuguste ainete hüdraatide koostisse terviklikud vee molekulid (väävelhappe hüdraate näiteks kuju-

tatakse valemitega $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ jne.). Aluste koostisse kuuluvad aga vee molekule moodustavad elemendid vesinik ja hapnik, mitte vee molekulid kui tervikud. Seda tõsiasja väljendavad ka aluste struktuurivalemid.

Klassifikatsioon. Olenevalt lahustuvusest vees jagunevad alused kahte rühma. Ühe, väikesearvulise rühma moodustavad vees lahustuvad alused, mida nimetatakse leelisteks. Teise, arvurikkama rühma moodustavad vees lahustumatud alused.

Lahustuvate aluste (leeliste) omadused. Leelised on valged tahked ained, mis lahustuvad vees. Hästi lahustuvate leeliste hulka kuuluvad kaaliumhüdroksiid KOH, naatriumhüdroksiid NaOH ja mõned teised. Halvemini lahustuvad vees kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$, baariumhüdroksiid $Ba(OH)_2$ ja teised.

Leelistel on mõningaid üldisi omadusi, mis kõige selgemini ilmnevad kaaliumhüdroksiidil ja naatriumhüdroksiidil. Kõik leeliste vesilahused muudavad indikaatorite värvust ühesuguselt: lakmus värvub nende toimel siniseks, fenoolftaleiin vaarikpunaseks. Leeliste kontsentreeritud lahused lagundavad loomseid ja taimseid kudesid ning söövitavad paljusid aineid, nagu nahka, puitu, paberit, villa, siidi jt. (seepärast nimetati naatriumhüdroksiidi varem sööbenaatriumiks ja kaaliumhüdroksiidi sööbekaaliumiks). Et leelised söövitavad nahka, siis tunduvad nende lahused käega katsumisel libedatena.

Leeliste kontsentreeritud lahustega, samuti tahkete leelistega tuleb töötada väga ettevaatlikult. Kui mõni leelise osake või lahuse tilk satub kätele, näole, rõivastele, jalatsitele jne., siis tuleb vastavat kohta külma veega pesta. Eriti tuleb hoiduda, et leelist ei satuks silma.

Leelised reageerivad happeliste oksiididega, tekitades soola ja vee, näiteks

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

See reaktsioon toimub süsihappegaasi läbiminekul lubjaveest (kustutatud lubja lahusest). Lubjavesi hägustub seejuures, sest tekkiv sool (kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$) ei lahustu vees.

Leeliste reageerimisel hapetega tekivad samuti sool ja vesi (neutralisatsioonireaktsioon). Happe neutraliseerimisel leelisega lisatakse happele vähehaaval leelise lahust.

Leelised reageerivad ka sooladega, tekitades uue aluse ja uue soola. Kaaliumhüdroksiidi KOH lahuse toimel vasksulfaadi $CuSO_4$ lahusesse näiteks sadestub vask(II)hüdroksiid $Cu(OH)_2$ ja lahusesse jääb kaaliumsulfaat K_2SO_4:

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

Leelised ei lagune isegi kõrgel temperatuuril. Naatriumhüdroksiid NaOH ja kaaliumhüdroksiid KOH sulavad lagunemata.

Lahustumatute aluste omadused. Vees lahustumatud alused on tahked ained. Paljud neist on värvilised. Raud(III)hüdroksiid

$Fe(OH)_3$ näiteks on punakaspruuni, vask(II)hüdroksiid $Cu(OH)_2$ helesinise ja nikkel(II)hüdroksiid $Ni(OH)_2$ helerohelise värvusega.

Temperatuuri toimel lagunevad vees lahustumatud alused vastavaks aluseliseks oksiidiks ja veeks. Vask(II)hüdroksiidist näiteks tekib vask(II)oksiid CuO juba nõrgal soojendamisel:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Raud(III)hüdroksiid $Fe(OH)_3$ laguneb ainult kuumutamisel raud(III)oksiidiks Fe_2O_3 ja veeks:

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

Lahustumatud alused reageerivad hapetega, tekitades soola ja vee, näiteks

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O.$$

Saamisviisid. 1. Mõningate metallide toimel veesse, näiteks

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

2. Mõningate aluseliste oksiidide toimel veesse, näiteks

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

3. Leeliste lahuste ja soolade vesilahuste vastastikusel toimel, näiteks

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl.$$

Esimesel ja teisel meetodil saadakse ainult leelisi. Vees lahustumatuid aluseid saadakse kolmandal meetodil.

Kasutamine. Aluseid, eriti leelisi rakendatakse laialdaselt praktikas. Naatriumhüdroksiidi ja kaaliumhüdroksiidi kasutatakse hapete neutraliseerimisel, seebi valmistamisel, riide viimistlemisel ja naftatöötlemisproduktide (bensiini, petrooleumi) puhastamisel lisanditest. Leelised leiavad kasutamist tehissiidi ja paljude teiste ainete tootmisel. Naatriumhüdroksiidi (mida nimetatakse ka seebikiviks) tarvitatakse tohututes kogustes.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mida nimetatakse a) hüdroksüülrühmaks, b) aluseks, c) leeliseks? 2. Jutustada a) vees lahustuvate, b) vees lahustumatute aluste omadustest. 3. Kuidas saadakse a) leelisi, b) vees lahustumatuid aluseid?

§ 14. SOOLAD

Koostis. *Sooladeks nimetatakse aineid, mille molekulide koostisse kuuluvad metallide aatomid, mis on seotud happejääkidega.*

Näide: vasksulfaat $CuSO_4$.

Soolasid võib vaadelda kui ühendeid, mis on tekkinud hapete molekulide vesiniku aatomite asendumisel metallide aatomitega või aluste molekulide hüdroksüülrühmade asendumisel happejääkidega.

Klassifikatsioon. Soolade tüübid on järgmised: lihtsoolad; happelised soolad ehk vesiniksoolad; aluselised soolad; kaksik- ja mõningad teised soolad, mida käesolevas õpikus ei käsitleta (näiteks komplekssoolad).

Lihtsool tekib happe molekuli vesiniku aatomite täielikul asendumisel metalli aatomitega: näiteks Na_2SO_4 — naatriumsulfaat. Lihtsoola võib defineerida ka kui ühendit, mis tekib aluse molekuli hüdroksüülrühmade täielikul asendumisel happejääkidega. Kui aluseks võtta näiteks $Mg(OH)_2$, siis on lihtsool $MgCl_2$.

Happeline sool ehk vesiniksool tekib happe molekuli vesiniku aatomite mittetäielikul asendumisel metalli aatomitega: näiteks $NaHSO_4$ — naatriumvesiniksulfaat. Happelist soola võib saada happe mittetäielikul neutraliseerimisel alusega:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O.$$

Täielikul neutraliseerimisel saadakse lihtsool:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Happelisi soolasid on võimalik saada ainult mitmealuselistest hapetest.

Aluselist soola võib vaadelda kui ühendit, mis tekib aluse molekuli hüdroksüülrühmade mittetäielikul asendumisel happejääkidega, näiteks

$\underset{\text{alus}}{Mg(OH)_2}$ $\underset{\substack{\text{aluseline sool}\\(\text{magneesiumhüdroksiidkloriid})}}{Mg(OH)Cl}$

$Mg(OH)Cl$ saadakse magneesiumkloriidi $MgCl_2$ vesilahuse aurustamisel.

Kaksiksool on selline sool, mille molekul koosneb kahe eri metalli aatomitest ja ühest happejäägist, näiteks $KAl(SO_4)_2$ — kaaliumalumiiniumsulfaat.

Nimetused. Hapnikku mittesisaldava happe soola nimetus tuletatakse happe nimetusest, milles sõna «vesinik» asendatakse metalli nimetusega ja lõpust jäetakse ära «hape». Näiteks HCl — vesinikkloriidhape, NaCl — naatriumkloriid; H_2S — vesiniksulfiidhape, CaS — kaltsiumsulfiid.

Hapnikku sisaldava happe lihtsoola nimetus tuletatakse metalli nimetusest ja hapet moodustava elemendi ladinakeelsest nimetusest, kusjuures lõppu lisatakse liide **-aat**, kui hapet moodustaval elemendil on happes kõrgem valents, ja liide **-it**, kui hapet moodustaval elemendil on happes madalam valents. Näiteks Na_2SO_4 — naatriumsulfaat, Na_2SO_3 — naatriumsulfit (väävli ladinakeelne nimetus on *Sulphur*); KNO_3 — kaaliumnitraat, KNO_2 — kaaliumnitrit (lämmastiku ladinakeelne nimetus on *Nitrogenium*).

Muutliku valentsiga metalli valents näidatakse soola nimetuses rooma numbriga sulgudes metalli nimetuse järel, näiteks

$CuCl_2$ — vask(II)kloriid, CuCl — vask(I)kloriid; $Fe_2(SO_4)_3$ — raud(III)sulfaat, $FeSO_4$ — raud(II)sulfaat.

Hapnikku sisaldavate hapete vesiniksoolade nimetused tuletatakse samal viisil kui lihtsoolade nimetusedki, ainult metalli nimetuse järele paigutatakse lisand «vesinik» või «divesinik» (sõltuvalt sellest, mitu vesiniku aatomit kuulub antud soola molekuli koostisse). Näiteks $NaHSO_4$ — naatriumvesiniksulfaat, NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat.

Saamisviisid. 1. Happe ja metalli vastastikune toime. Veega lahjendatud väävelhappe reageerimisel tsingiga näiteks eraldub vesinik ja tekib tsinksulfaat $ZnSO_4$:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Happe ja metalli vastastikusel toimel tekib alati sool, kuid alati ei eraldu vesinik, vaid sõltuvalt happe ja metalli omadustest, happe kontsentratsioonist ja temperatuurist võivad tekkida ka teised ained.

2. Aluselise oksiidi ja happe vastastikune toime. Vask(II)oksiidi CuO reageerimisel väävelhappega H_2SO_4 näiteks tekivad vasksulfaat $CuSO_4$ ja vesi:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

3. Vees mittelahustuva aluse ja happe vastastikune toime. Vask(II)hüdroksiidi $Cu(OH)_2$ ja väävelhappe vastastikusel toimel näiteks tekivad vasksulfaat ja vesi:

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O.$$

4. Leelise ja happe lahuste vastastikune toime (neutralisatsioonireaktsioon). Tekivad sool ja vesi:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O.$$

Selle reaktsiooni puhul just nagu toimuks happeliste ja aluseliste omaduste vastastikune hävitamine, mille tulemusel tekib neutraalne vesi. Sel põhjusel nimetataksegi niisuguseid reaktsioone neutralisatsioonireaktsioonideks.

5. Happe ja soola vastastikune toime. Baariumnitraat $Ba(NO_3)_2$ ja väävelhape H_2SO_4 näiteks tekitavad vastastikku reageerides vees lahustumatu baariumsulfaadi $BaSO_4$ ja lämmastikhappe:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HNO_3.$$

6. Aluse ja happelise oksiidi vastastikune toime. Kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$ näiteks tekitab süsinikdioksiidiga CO_2 reageerides kaltsiumkarbonaadi $CaCO_3$ (mis sadestub) ja vee:

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

Seda menetlust kasutatakse sageli juhtudel, kus oksiid ei reageeri otseselt veega. Näiteks ei tekita ränidioksiid (ränihappeanhüdriid) veega otseselt ränihapet. Ränihappe soola saamiseks sulandatakse SiO_2 alusega:

$$2KOH + SiO_2 = K_2SiO_3 + H_2O.$$

7. Aluselise ja happelise oksiidi vastastikune toime:

$$MgO + SiO_2 = MgSiO_3.$$

8. Metalli ja mittemetalli otsene vastastikune toime:

$$Fe + S = FeS.$$

9. Soola lahuse ja metalli vastastikusel toimel tekivad uus sool ja uus metall. Kui näiteks vasksulfaadi $CuSO_4$ helesinisesse lahusesse asetatakse tsingitükikesi, siis eraldub vaba vask ja tekib tsinksulfaadi $ZnSO_4$ värvuseta lahus:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu.$$

10. Kahe soola lahuste vastastikusel toimel tekivad kaks uut soola. $AgNO_3$ ja KCl lahused näiteks annavad hõbekloriidi AgCl valge sademe ja kaaliumnitraadi KNO_3 värvuseta lahuse:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3.$$

See, kumb kahest tekkivast soolast sadestub, nähtub soolade lahustuvuse tabelist (tabel 1).

Esimeses peatükis selgus, et reaktsioone, mille puhul vahetuvad kahe liitaine koostisse kuuluvad aatomid või aatomirühmad ning tekivad kaks uut liitainet, nimetatakse vahetusreaktsioonideks. Toodud näites vahetavad oma kohad hõbe ja kaalium.

Omadused. Kõik soolad on tahked ained, mis võivad kristalliseeruda. Mõned soolad on värvilised. Nii on nikli soolad rohelised ja koobalti soolad roosad. Soolade lahustuvus vees on erinev. Mõned soolad (näiteks baariumsulfaat $BaSO_4$) on praktiliselt vees lahustumatud.

Soolad võivad reageerida metallidega, tekitades uue soola, kusjuures eraldub teine metall. Näiteks tõrjub raud vasesoolast välja vase:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu.$$

Soolad reageerivad leelistega, tekitades uue soola ja uue aluse, näiteks

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Mõni sool astub vahetusreaktsiooni teise soolaga, kusjuures tekivad kaks uut soola, näiteks

$$Ba(NO_3)_2 + ZnSO_4 = BaSO_4\downarrow + Zn(NO_3)_2.$$

Soolad reageerivad ka hapetega, tekitades uue soola ja uue happe:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Lihtsoolade ja happeliste soolade valemite koostamine. Lihtsoolade ja happeliste soolade molekulid koosnevad metallide aatomitest ja happejääkidest. Neis molekulides on kõigi metalli aatomite valentsiühikute summa võrdne kõigi happejääkide valentsi-

Tabel 1

Aluste ja soolade lahustuvus vees

Metalliga seotud rühmad			Metallid																		
			+1 K	+1 Na	+2 Ba	+2 Ca	+2 Mg	+3 Al	+3 Cr	+2 Fe	+3 Fe	+2 Mn	+2 Zn	+1 Ag	+1 Hg	+2 Hg	+2 Cu	+2 Pb	+3 Bi	+2 Sn	
Hüdroksüülrühm −1 OH			l	l	l	v	v	m	m	m	m	m	m	—	—	—	m	m	m	m	
Happejäägid	Vastavad happed																				
	Nimetus	Valem																			
−1 Cl	Vesinikk'oriidhape	HCl	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	m	m	l	l	v	—	l	
−2 S	Vesiniksulfiidhape	H_2S	l	l	l	v	l	—	—	m	—	m	m	m	m	m	m	m	m	m	
−2 SO_3	Väävlishape	H_2SO_3	l	l	m	m	m	—	—	m	—	m	m	m	m	m	m	m	m	—	
−2 SO_4	Väävelhape	H_2SO_4	l	l	m	v	l	l	l	l	l	l	l	v	v	l	l	m	l	l	
−3 PO_4	Fosforhape	H_3PO_4	l	l	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	
−2 CO_3	Süsihape	H_2CO_3	l	l	m	m	m	—	—	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	—	
−2 SiO_3	Ränihape	H_2SiO_3	l	l	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	—	—	m	m	—	—	
−1 NO_3	Lämmastikhape	HNO_3	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	l	

Märkus. Arvud näitavad valentsi; täht «l» tähendab vees lahustuvat ainet, täht «m» mittelahustuvat ainet, täht «v» vähelahustuvat ainet; kriips tähendab, et antud aine ei eksisteeri või laguneb vees.

ühikute summaga. Sellel asjaolul põhineb mõlemat tüüpi soolade valemite koostamise reegel.

Reegel	Näiteid	
Soola valem tuleb koostada järgmiselt:	Koostada valem alumiiniumsulfaadi	Koostada valem kaltsiumvesinikkarbonaadi
1. Asetada kõrvuti metalli ja happejäägi sümbolid.	$Al\ SO_4$	$Ca\ HCO_3$
2. Märkida metalli ja happejäägi valentsid.	$\overset{III\ II}{Al\ SO_4}$	$\overset{II\ I}{Ca\ HCO_3}$
3. Valentsiarvude väikseima ühiskordse järgi leida metalli ja happejäägi indeksid.	$Al_2(SO_4)_3$	$Ca(HCO_3)_2$

Metalli valentsi määramine. Lihtsoolade ja happeliste soolade molekulides võrdub metalli valentsi ja metalli aatomite arvu korrutis happejäägi valentsi ja jääkide arvu korrutisega. Metalli valentsi leidmiseks lihtsoola või happelise soola valemi järgi tuleb järelikult happejäägi valents korrutada happejääkide arvuga ja korrutis jagada metalli aatomite arvuga.

N ä i d e. Leida raua valents soolas, mille valem on $Fe_2(SO_4)_3$. See sool on tekkinud väävelhappest H_2SO_4, mille happejääk SO_4 on kahevalentne. Soola molekuli koostisse kuulub kolm happejääki. Happejäägi valentsi korrutis jääkide arvuga on kuus. Jagades selle korrutise raua aatomite arvuga soola molekulis, leiame, et raud on antud soolas kolmevalentne.

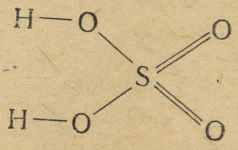
Struktuurivalemid. Hapnikku sisaldavate hapete lihtsoolade ja happeliste soolade struktuurivalemite koostamisel tuleb soola vaadelda kui ühendit, mis on tekkinud happe vesiniku asendumisel metalliga. Nagu teame, on hapnikku sisaldavate hapete molekulides vesiniku aatomid seotud hapniku aatomitega. Järelikult on hapnikku sisaldavate hapete soolade molekulides metalli aatomid samuti seotud vahetult hapniku aatomitega.

Lihtsoola või happelise soola struktuurivalemi koostamisel on soovitatav toimida järgmiselt.

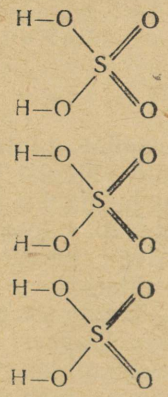
Reegel	Näiteid	
1. Teha kindlaks, missugusest happest on sool tekkinud, missugust happejääki sisaldab sool ja kui suur on happejäägi valents.	Lihtsool $Fe_2(SO_4)_3$ on tekkinud väävelhappest. See sool sisaldab happejääki SO_4, mille valents on 2.	Happeline sool $Ca(HCO_3)_2$ on tekkinud süsihappest. See sool sisaldab happejääki HCO_3, mille valents on 1.

2. Koostada happe struktuurivalem ja korrata seda nii mitu korda, kui palju on happejääke soola molekulis.

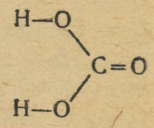
Väävelhappe H_2SO_4 struktuurivalem on järgmine:



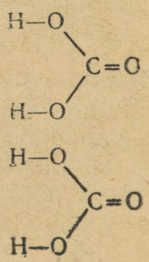
Et soola $Fe_2(SO_4)_3$ koostisse kuulub kolm happejääki SO_4, siis tuleb väävelhappe struktuurivalemit kirjutada kolm korda:



Süsihappe H_2CO_3 struktuurivalem on järgmine:



Et soola $Ca(HCO_3)_2$ koostisse kuulub kaks happejääki HCO_3, siis tuleb süsihappe struktuurivalemit kirjutada kaks korda:

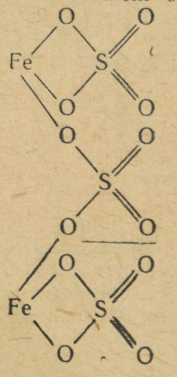


3. Teha kindlaks metalli valents soolas ja asendada happe struktuurivalemites vesinik metalliga, arvestades seejuures metalli valentsi.

4. Kontrollida metalli aatomite ja happejääkide arvu. Vastavad arvud peavad molekulaar- ja struktuurivalemites ühtima.

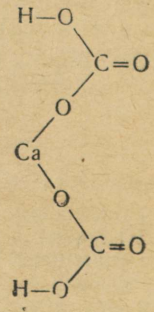
Soolas $Fe_2(SO_4)_3$ on raud kolmevalentne; järelikult asendab üks raua aatom kolme vesiniku aatomit.

Antud soola molekulaarvalem on $Fe_2(SO_4)_3$. Tema struktuurivalem on

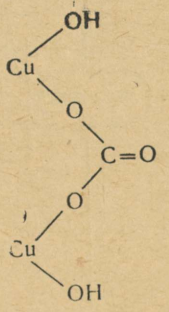
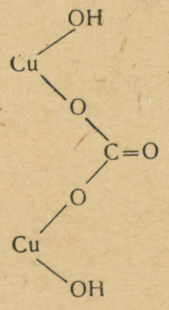


Soolas $Ca(HCO_3)_2$ on kaltsium kahevalentne; järelikult asendab üks kaltsiumi aatom kahte vesiniku aatomit.

Antud soola molekulaarvalem on $Ca(HCO_3)_2$. Tema struktuurivalem on



Aluselise soola struktuurivalemi koostamisel tuleb seda soola vaadelda kui ühendit, mis on tekkinud aluse hüdroksüülrühmade mittetäielikul asendumisel happejääkidega. Seejuures on soovitatav toimida järgmiselt.

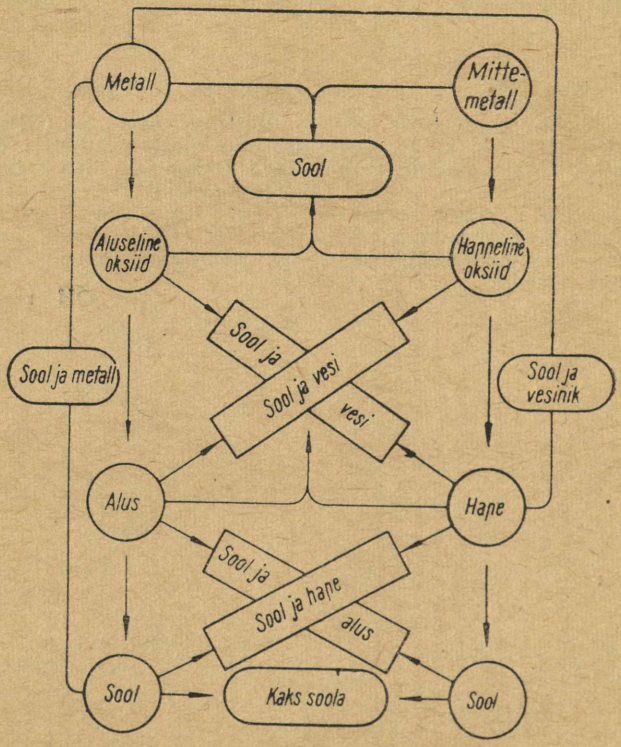
Reegel	Näide
1. Teha kindlaks, missugusest alusest on sool tekkinud ja mitu aluse molekuli läheb tarvis soola molekuli tekkimiseks.	Aluseline sool $Cu_2(OH)_2CO_3$ on tekkinud alusest $Cu(OH)_2$. Soola molekuli tekkimiseks läheb tarvis kaks aluse molekuli.
2. Määrata soola koostisse kuuluva happejäägi valents. Asendada happejäägiga vastav arv hüdroksüülrühmi aluse struktuurivalemites.	Nagu teada, on happejääk CO_3 kahevalentne. Järelikult asendab ta kaks hüdroksüülrühma: 
3. Kontrollida soola molekulaar- ja struktuurivalemi ühtivust.	Soola molekulaarvalem: $Cu_2(OH)_2CO_3$. Soola struktuurivalem: 

Liht- ja liitainete vastastikune seos. Anorgaaniliste ühendite põhiklasside ja lihtainete vastastikust seost väljendab tabel 2.

Tabelis antud skeemi järgi on võimalik ühte klassi kuuluvaid aineid muundada teistesse klassidesse kuuluvateks aineteks.

Tabel 2

Lihtainete, oksiidide, hapete, aluste ja soolade vastastikune seos



Oksiidide, aluste, hapete ja soolade vaheliste reaktsioonide võrrandite koostamisel on soovitatav toimida järgmiselt.

Reegel

Reaktsiooni võrrandi koostamiseks tuleb:

1. Kirjutada reaktsiooni skeem.
2. Kontrollida valentsi igas valemis.
3. Kirjutada valemite ette vajalikud koefitsiendid, kontrollides, et vastavate aatomite ja aatomirühmade arv võrrandi vasakus ja paremas pooles oleks võrdne.

Näide

Koostada võrrand, mis vastab kaltsiumfosfaadi ja väävelhappe vahelisele reaktsioonile, mille tulemusel tekivad kaltsiumsulfaat ja fosforhape.

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_3PO_4$$

II III I II II II I III
$Ca_3(PO_4)_2$, H_2SO_4, $CaSO_4$, H_3PO_4

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Koostame näitena reaktsioonide võrrandid, mis vastavad muundumistele

$$Na \rightarrow NaOH \rightarrow NaCl \rightarrow Na_2SO_4.$$

Naatriumi muundumine naatriumhüdroksiidiks toimub naatriumi ja vee vastastikusel toimel:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Naatriumhüdroksiid NaOH muundub naatriumkloriidiks NaCl, kui teda neutraliseerida vesinikkloriidhappega (soolhappega) HCl:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Naatriumkloriidi NaCl ja väävelhappe H_2SO_4 vastastikusel toimel tekib naatriumsulfaat Na_2SO_4:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Defineerida a) lihtsool, b) happeline sool ehk vesiniksool, c) aluseline sool, d) kaksiksool. Tuua vastavaid näiteid ja kirjutada nende valemid. 2. Määrata metalli valents a) baariumkarbonaadis $BaCO_3$, b) vasksulfaadis $CuSO_4$, c) pliinitraadis $Pb(NO_3)_2$, d) raud(II)kloriidis $FeCl_2$, e) kroomnitraadis $Cr(NO_3)_3$, f) liitiumkarbonaadis Li_2CO_3. 3. Kirjutada järgmiste hapete ja metallide vaheliste reaktsioonide võrrandid (metalli valents on antud sulgudes): a) soolhape HCl ja alumiinium Al(3), b) väävelhape H_2SO_4 ja raud Fe(2). 4. Kirjutada järgmiste ainete vaheliste reaktsioonide võrrandid: a) naatriumoksiid Na_2O ja lämmastikhape HNO_3, b) kaaliumoksiid K_2O ja soolhape HCl. 5. Kirjutada järgmiste ainete vaheliste reaktsioonide võrrandid: a) kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$ ja lämmastikhape HNO_3, b) kaaliumhüdroksiid KOH ja väävlishape H_2SO_3. Näidata aluste ja soolade vees lahustuvuse tabeli järgi, missugused tekkivatest sooladest sadestuvad. 6. Kirjutada järgmiste ainete vahetusreaktsioonide võrrandid: 1) baariumkloriid $BaCl_2$ ja alumiiniumsulfaat $Al_2(SO_4)_3$, b) hõbenitraat $AgNO_3$ ja kaltsiumkloriid $CaCl_2$. 7. Kirjutada järgmiste ainete vahetusreaktsioonide võrrandid: a) raud(III)sulfaat $Fe_2(SO_4)_3$ ja naatriumhüdroksiid NaOH, b) raud(II)kloriid $FeCl_2$ ja kaaliumhüdroksiid KOH, c) vask(II)nitraat $Cu(NO_3)_2$ ja naatriumhüdroksiid NaOH. 8. Nimetada, missugustesse keemiliste ühendite klassidesse kuuluvad järgmised ained ja koostada nende struktuurivalemid: $Sr(OH)_2$, $HMnO_4$, MgO, $NiSO_4$, $Fe(OH)_3$, K_2O, $Ba(NO_3)_2$, $Al(OH)_3$, $CaSO_4$, H_2SO_4, $KHCO_3$. 9. Koostada järgmiste soolade struktuurivalemid: Na_2CO_3, $MgSO_4$, KNO_3, $Mg(OH)Cl$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCO_3$, $NaHSO_4$, $FeCl_3$.

VII PEATÜKK

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria

§ 15. HAPETE, ALUSTE JA SOOLADE LAHUSTE NING SULATISTE ELEKTRIJUHTIVUS

Elektrolüüdid ja mitteelektrolüüdid. Mitmesugused ained erinevad üksteisest elektrijuhtivuse poolest. Metallid näiteks juhivad hästi elektrivoolu; sellised ained, nagu suhkur, piiritus, glütseriin jt. ei ole elektrijuhid. Ainete suhtumist elektrivoolu toimesse võimaldab katseliselt kindlaks teha joonisel 14 kujutatud seadis.

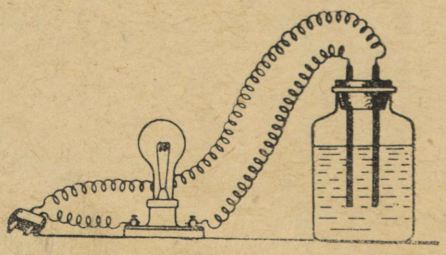
Uuritav aine paigutatakse nõusse, kuhu ulatuvad kaks elektroodi, mis peavad uuritava ainega kokku puutuma. Elektroodide teised otsad ühendatakse juhtmete abil valgustusvõrguga. Ühte juhtmesse lülitatakse elektrilamp, mille helendamise järgi saab otsustada voolu olemasolu üle juhtmetes. Kui nõus asetsev aine juhib voolu, siis süttib lamp põlema.

Kirjeldatud seadise abil teostatavad katsed näitavad, et keedusoola, naatriumhüdroksiidi ja väävelhappe lahused juhivad hästi elektrivoolu, suhkru, piirituse ja glütseriini lahused aga mitte. Samuti ei juhi voolu kuivad soolad, veevabad happed ja alused.

Aineid, mis vees lahustunult või sulas olekus juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks.

Happed, alused ja soolad on seega elektrolüüdid.

Aineid, mis ei juhi elektrivoolu, nimetatakse mitteelektrolüütideks.



Joon. 14. Seadis lahuste elektrijuhtivuse vaatlemiseks

Mitteelektrolüütide hulka kuuluvad suhkur, piiritus, glütseriin ja paljud teised ained.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhialused. Hapete, aluste ja soolade vesilahuste elektrijuhtivust seletab elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria. Selle teooria, mille edasiarendamist võimaldas õpetus aatomi ehitusest, esitas 1887. aastal rootsi teadlane S. Arrhenius (1859 . . . 1927). Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria täiustamisel etendasid tähtsat osa vene teadlaste, eriti I. A. Kablukovi tööd.

Kaasaegsete vaadete järgi on elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhialused järgmised.

Vees lahustudes lagunevad elektrolüüdid kas täielikult või osaliselt positiivse ja negatiivse laenguga osakesteks, mida nimetatakse ioonideks. Naatriumkloriid NaCl näiteks laguneb vees lahustumisel positiivselt laetud naatriumioonideks Na^+ ja negatiivselt laetud kloriidioonideks Cl^-. Vastandmärgilisi ioone tekib elektrolüüdi lahuses sellisel hulgal, et negatiivsete ja positiivsete ioonide summaarsed laengud on ühesuurused, mille tagajärjel kogu lahus kui tervik on elektriliselt neutraalne. Ioonid on kas «liht»- või «liitioonid». Lihtiooni moodustab üksainus aatom. Selline on näiteks naatriumioon Na^+. Ioon, mis koosneb mitmest aatomist, on liitioon. Liitiooni näitena võib nimetada iooni NO_3^-, mis tekib lämmastikhappe HNO_3 ja selle soolade lahustumisel vees.

Ioonid liiguvad lahuses vabalt ja korrapäratult igas suunas (kreeka keeles *ion* — rändav).

Ioonid erinevad aatomitest, millest nad on tekkinud, mitte üksnes elektrilaengu olemasolult, vaid ka teistelt omadustelt. Naatriumi aatomid näiteks lagundavad vett, tõrjudes sellest välja vesinikku ja tekitades lahuses naatriumhüdroksiidi:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Naatriumioonid seevastu moodustavad veega ebapüsivaid ühendeid — hüdraate. Kloriidioonid on värvuseta ja lõhnata, gaasilisele kloorile aga on omane värvus ja lõhn.

Elektrolüüdi molekulide lagunemist ioonideks lahusti toimel nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks.

See nähtus on tingitud nii elektrolüüdi kui ka lahusti molekulide ehitusest. Nimetatud protsess ei toimu ainult vees, vaid ka mõningais muis vedelikes. Seega sõltub elektrolüütiline dissotsiatsioon keskkonnast, milles elektrolüüt on lahustunud.

On teada, et vastastikune külgetõmbejõud kahe vastandmärgiliselt laetud keha vahel (laengute võrdse suuruse ja ühesuguse laengutevahelise kauguse korral) on eri keskkondades erinev: kõige suurem on ta õhuta ruumis ja gaasides; petrooleumis näiteks on ta kaks korda, piirituses 27 korda ja vees 81 korda väiksem kui õhus.

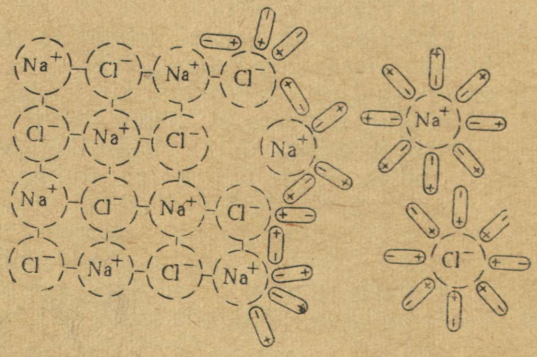
Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon vees on tingitud nende ainete struktuurist ja vee molekulide dipoolsest ehitusest. Vee

molekulides on positiivsed ja negatiivsed laengud teatavasti jaotunud ebaühtlaselt ja koondunud molekuli vastaspoolsetesse otstesse. Looniühendid koosnevad vastandmärgiliselt laetud ioonidest. Nii näiteks on naatriumkloriidi NaCl kristallid tekkinud positiivsetest naatriumioonidest Na^+ ja negatiivsetest kloriidioonidest Cl^-. Vastastikune külgetõmbejõud elektrolüüdi vastandmärgiliselt laetud ioonide vahel on suurim õhus. Vees nõrgeneb see jõud niivõrd, et toimub elektrolüüdi täielik või osaline lagunemine iseseisvateks ioonideks. Naatriumkloriid näiteks laguneb vesilahuses naatrium- ja kloriidioonideks.

Et saada selget kujutlust elektrolüüdi dissotsiatsioonist vesilahuses, meenutame D. I. Mendelejevi lahuste hüdratatsiooniteooriat. Selle teooria kohaselt tekivad lahustunud aine ja vee vastastikuse keemilise toime tulemusel ebapüsivad ühendid, mida nimetatakse hüdraatideks. Silmapaistev vene teadlane I. A. Kablukov arendas seda teooriat edasi ja avaldas arvamust, et hüdratiseeruda võivad mitte üksnes molekulid, vaid ka ioonid.

Vaatleme nendest seisukohtadest lähtudes ioonilise ja polaarse struktuuriga elektrolüütide dissotsieerumist vees. On teada, et ioonilise sidemega ühendite molekulid ja kristallid ei sisalda elementide elektroneutraalseid aatomeid, vaid ioone. Niisuguste ainete lahustumisel vees ioonid ainult eemalduvad üksteisest. Ioonide üleminekut lahusesse põhjustab nende vastastikune toime veega.

Joonis 15 kujutab skemaatiliselt naatriumkloriidi kristalli lahustumist vees. Kristalli pinnal asetsevate ioonide Na^+ ja Cl^- vastastikusel toimel vee dipoolsete molekulidega tekivad ioonilis-dipoolsed sidemed, mis osutuvad tugevamateks ioonidevahelistest sidemetest kristallis. Seetõttu eralduvad naatrium- ja kloriidioonid kristallist, hüdratiseeruvad täielikult (nagu on näidatud joonisel) ja difundeeruvad vette. Seda protsessi soodustab vee molekulide



Joon. 15. NaCl kristalli ioonideks lagunemise skeem

pidev soojusliikumine. Selle tulemusel laguneb naatriumkloriidi kristall üksikuteks hüdratiseerunud ioonideks, mis moodustavad veega tõelise lahuse. Kirjeldatud protsessi võib kujutada järgmise skeemiga:

$$\{[Na^+]\,[Cl^-]\} \rightleftarrows Na^+ + Cl^-.$$
(kristall) (lahus)

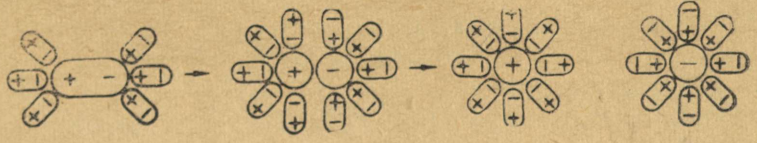
Märkus. Vastandsuunalised nooled näitavad, et protsess on pöörduv.

Naatriumkloriidi dissotsiatsioonist võime rääkida ainult üldises mõttes, vaadeldes iooniühendi kristalli tinglikult kui mingit hiiglamolekuli. Nii naatriumkloriidi kristallis kui ka vesilahuses puuduvad harilikud molekulid. Sellised valemid, nagu NaCl, KNO_3 ja teised tähistavad ainult «tingmolekule». Lihtsuse mõttes kirjutame eelmist võrrandit kujul

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-.$$

Vees lagunevad ioonideks mitte üksnes iooniühendid, vaid ka polaarsete kovalentsete sidemetega ühendid. Niisugune ühend on näiteks HCl. Lagunemise eelstaadiumis muundub elektrolüüdi polaarne molekul iooniliseks molekuliks. Seejärel laguneb viimane hüdratiseerunud ioonideks (joon. 16). HCl puhul võime seda protsessi kujutada järgmiselt:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-.$$



Joon. 16. HCl polaarse molekuli dissotsiatsioon vees

Nagu eespool mainisime, on dissotsiatsioon pöörduv protsess. Dissotsiatsioonile vastupidist protsessi võib nimetada molarisatsiooniks. Molarisatsioon on tingitud vastandmärgiliste laengutega ioonide kokkupõrgetest korrapäratu soojusliikumise tagajärjel. NaCl tüüpi iooniühendite lahustes dissotsiatsioonile vastupidise protsessi tulemusel molekule ei teki. Sellistel juhtudel moodustuvad elektroneutraalseid aatomirühmitusi võib ainult tingimisi nimetada molekulideks. Seetõttu on ka molarisatsiooni mõistel siin tinglik tähendus.

Mitteelektrolüütide vesilahustes puuduvad elektriliselt laetud osakesed (ioonid). Seetõttu ei juhi need lahused elektrivoolu.

Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon vesilahustes. Hapete dissotsiatsioon. Hapete molekulid dissotsieeruvad vees positiivselt laetud vesinikioonideks ja negatiivselt laetud happejääkioonideks. Vesinikkloriidhappe (soolhappe) HCl, lämmastikhappe

HNO_3 ja perkloorhappe $HClO_4$ dissotsiatsiooni näiteks kujutavad võrrandid

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-,$$
$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-,$$
$$HClO_4 \rightleftarrows H^+ + ClO_4^-.$$

Esitatud võrrandid näitavad, et happejääkioonide kõrval tekivad hapete dissotsieerumisel alati vesinikioonid. Nende manulusest ongi tingitud lahuste happelisus.

Positiivselt laetud vesinikiooni — p r o o t o n i läbimõõt on tunduvalt väiksem kui elektronkattega ioonide läbimõõt, mistõttu prooton on keemilistes reaktsioonides äärmiselt liikuv. Prooton ei saa lahuses eksisteerida vabas olekus; ta reageerib momentaanselt vee dipooliga, tekitades iooni H_3O^+, mida nimetatakse o k s o o n i u m i o o n i k s:

$$H^+ + H_2O = H_3O^+.$$

Oksooniumiooni võib vaadelda kui hüdratiseerunud prootonit $H^+(H_2O)$.

Seega laguneb hape dissotsieerumisel ioonideks, kusjuures prooton reageerib vee molekuliga. Soolhappe puhul võib seda protsessi kujutada võrrandiga

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-.$$

Harilikult aga kirjutatakse hapete dissotsiatsiooni võrrandites H_3O^+ asemel lihtsalt H^+. Eespool kujutasime selliste võrranditega sool-, lämmastik- ja perkloorhappe dissotsiatsiooni.

Mitmealuseliste hapete dissotsieerumisel tekivad järgemööda mitut liiki negatiivselt laetud ioonid. Sellist dissotsiatsiooni nimetatakse astmeliseks. Väävelhappe astmelist dissotsiatsiooni kujutavad võrrandid

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

Seega eraldub väävelhappe molekulist esmalt üks, hiljem teine vesinikioon, kusjuures teise vesinikiooni eraldumine toimub tunduvalt raskemini, sest see ioon peab ületama kahelaengulise happejääkiooni suurema külgetõmbejõu.

Fosforhape H_3PO_4 dissotsieerub kolmeastmeliselt:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-,$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}.$$

Mitmealuseliste hapete dissotsiatsiooni võrrandite koostamisel tuleb jälgida, et happejääkiooni negatiivsete laengute arv võrduks happe molekulist eraldunud vesinikioonide arvuga.

Mitmealuseliste hapete astmelise dissotsiatsiooniga ongi seletatav happeliste soolade, näiteks naatriumvesiniksulfaadi $NaHSO_4$, kaltsiumdivesinikfosfaadi $Ca(H_2PO_4)_2$ jt. tekkimine.

Juba enne elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria loomist teati, et kõik happed sisaldavad vesinikku, kuid polnud veel täpselt määratud, missuguseid vesinikku sisaldavaid aineid tuleb pidada hapeteks. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria järgi *nimetatakse happeks ainet, mis tekitab lahuses positiivselt laetud vesinikioone ja negatiivselt laetud happejääkioone.*

Peale vesinikioonide ei teki hapete dissotsieerumisel mingisuguseid muid positiivselt laetud ioone.

Hapete vesilahustes sisalduvatest vesinikioonidest on tingitud kõigi selliste lahuste ühised omadused: nad värvivad sinise lakmuse punaseks, neutraliseerivad leelisi, metallidega reageerides annavad soolasid jne.

Aluste dissotsiatsioon. Aluste molekulid dissotsieeruvad vees positiivselt laetud metallioonideks ja negatiivselt laetud hüdroksiidioonideks OH^-. Naatriumhüdroksiidi dissotsiatsiooni näiteks väljendab võrrand

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-.$$

Alused, mille molekulis on rohkem kui üks hüdroksüülrühm, dissotsieeruvad astmeliselt nagu mitmealuselised happedki. Aluse $Ca(OH)_2$ astmelist dissotsiatsiooni näiteks kujutavad võrrandid

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

Kõigi lahustuvate aluste (leeliste) ühised omadused, mis väljenduvad indikaatorite värvuse ühesuguses muutmises jne., on tingitud hüdroksiidioonide sisaldumisest nende lahustes. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria järgi *nimetatakse aluseks ainet, mis tekitab lahuses positiivselt laetud metallioone ja negatiivselt laetud hüdroksiidioone.*

Peale hüdroksiidioonide ei teki aluste dissotsieerumisel mingisuguseid muid negatiivselt laetud ioone.

Amfoteersed hüdroksiidid. Peale tüüpiliste hapete ja tüüpiliste aluste eksisteerivad veel nn. amfoteersed hüdroksiidid, näiteks tsinkhüdroksiid $Zn(OH)_2$.

Happelises keskkonnas dissotsieerub $Zn(OH)_2$ kui alus vastavalt võrrandile

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-.$$

Aluselises keskkonnas dissotsieerub $Zn(OH)_2$ kui hape. Niisugusel juhul nimetatakse teda tsinkhappeks ja tähistatakse valemiga H_2ZnO_2. Tsinkhappe dissotsiatsiooni väljendab võrrand

$$H_2ZnO_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-}.$$

Aineid, mis olenevalt keskkonnast dissotsieeruvad kui alused või kui happed, nimetatakse amfoteerseteks hüdroksiidideks.

Amfoteersed hüdroksiidid tekitavad soolasid nii hapete kui ka alustega:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O,$$
$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2ZnO_2 + 2H_2O.$$
$$(H_2ZnO_2)$$

Tsinkhappe soolasid nimetatakse tsinkaatideks; K_2ZnO_2 näiteks on kaaliumtsinkaat.

Soolade dissotsiatsioon. Lihtsoolade molekulid dissotsieeruvad positiivselt laetud metallioonideks ja negatiivselt lae-

tud happejääkioonideks. Allpool on toodud mõningate soolade dissotsiatsiooni võrrandid:

$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^-,$$
$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-},$$
$$K_2CO_3 \rightleftarrows 2K^+ + CO_3^{2-}.$$

Soolade dissotsiatsiooni võrrandite koostamisel tuleb jälgida, et soola molekuli dissotsieerumisel tekkivate metallioonide laengute summa võrduks happejääkioonide laengute summaga.

Dissotsiatsiooniaste. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid. Hapete ja aluste vesilahuste uurimine on näidanud, et kõigi elektrolüütide dissotsieerumisvõime ei ole ühesugune. Ühed neist lagunevad ioonideks täielikult, teised aga osaliselt ja seejuures erineval määral.

Dissotsieerunud molekulide arvu ja lahustunud aine molekulide üldarvu suhet nimetatakse elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmeks.

Kui näiteks elektrolüüdi igast 100 molekulist on vesilahuses 60 ioonideks lagunenud, siis on elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste 0,6 ehk 60%. Lahuse ühesuguse kontsentratsiooni korral on eri elektrolüütide dissotsiatsiooniaste erinev. Iga elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste määratakse katseliselt, mõõtes tema lahuse elektrijuhtivust.

Dissotsieerumisvõime järgi jagunevad elektrolüüdid tugevateks ja nõrkadeks. Tugevateks nimetatakse selliseid elektrolüüte, mis dissotsieeruvad vesilahustes peaaegu täielikult. Osaliselt dissotsieeruvaid elektrolüüte nimetatakse nõrkadeks. Happeid ja aluseid, mida loetakse tugevateks või nõrkadeks elektrolüütideks, nimetatakse vastavalt tugevateks või nõrkadeks hapeteks ja alusteks. Tugevate hapete hulka kuuluvad näiteks soolhape, lämmastikhape ja väävelhape, tugevate aluste hulka naatriumhüdroksiid, kaaliumhüdroksiid, kaltsiumhüdroksiid ja baariumhüdroksiid. Soolad on peaaegu kõik tugevad elektrolüüdid. Nõrgad elektrolüüdid on paljud happed, näiteks etaanhape (äädikhape), süsihape ja vesiniksulfiidhape; kõik vees raskesti lahustuvad alused; ammooniumhüdroksiid NH_4OH; mõned soolad, nagu magneesiumkloriid $MgCl_2$.

Vesi on väga nõrk elektrolüüt. Tema dissotsiatsiooni väljendab võrrand

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Keemiliselt puhtas vees leidub vabu vesinik- ja hüdroksiidioone äärmiselt vähe. Nende sisaldumist vees saab kindlaks teha ainult väga tundlike mõõteriistade abil.

Elektrolüütide dissotsiatsiooniastmetel on suur tähtsus keemiliste reaktsioonide suhtes. Väävelhappe toimel tsingisse näiteks eraldub võrdsetes tingimustes palju rohkem vesinikku kui samasuguse kontsentratsiooniga etaanhappe toimel. Selle põhjuseks on suurema arvu ioonide olemasolu väävelhappe lahuses.

Vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes. Ioonvõrrandid. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria järgi kujutab tugeva elekt-

rolüüdi lahus enesest ioonide (või nende hüdraatide) ja vee molekulide segu. Kahe tugeva elektrolüüdi lahuse kokkuvalamisel reageerivad ainult ioonid, mitte elektrolüütide molekulid. Selliseid reaktsioone nimetatakse ioonireaktsioonideks. Elektrolüütide vahel lahustes toimuvate keemiliste reaktsioonide olemuse väljendamiseks kasutatakse nõndanimetatud ioonvõrrandeid.

Vaatleme näitena reaktsiooni, mis toimub lahuses vasksulfaadi ja kaaliumhüdroksiidi vahel. Selle reaktsiooni molekulvõrrand on järgmine:

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

Et $CuSO_4$, KOH ja K_2SO_4 on lahuses täielikult dissotsieerunud ja ainult $Cu(OH)_2$ sade koosneb dissotsieerumata molekulidest, siis võime reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmisel kujul:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow + 2K^+ + SO_4^{2-}.$$

Arvestades asjaolu, et SO_4^{2-} ja K^+ sellest reaktsioonist osa ei võta, kõrvaldame nende ioonide sümbolid võrrandi mõlemast poolest ja saame ioonvõrrandi

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow.$$

Märkus. Märk ↓ tähendab aine eraldumist sademena, märk ↑ aine eraldumist gaasilises olekus.

Reaktsiooni ioonvõrrandiks nimetatakse sellist võrrandit, millest on kõrvaldatud kõigi nende ioonide sümbolid, mis sellest reaktsioonist osa ei võta.

Ioonvõrrandite koostamisel on soovitatav toimida järgmiselt:

1) kirjutada reaktsiooni molekulvõrrand;

2) kirjutada sama võrrand uuesti, esitades lahustumatud ja nõrgalt dissotsieeruvad ained molekulidena, kõik teised ained aga ioonidena, milleks nad dissotsieeruvad;

3) kõrvaldada võrrandi vasakust ja paremast poolest (võrdsel arvul) ioonid, mis reaktsioonist osa ei võta.

Ioonvõrrand erineb molekulvõrrandist selle poolest, et ta ei tähista mingit kindlat reaktsiooni, vaid väljendab ühetaoliste reaktsioonide rühma olemust. Selles seisabki ioonvõrrandite tähtsus. Vaatleme näiteks reaktsioone

$$BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2KCl,$$
$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HNO_3,$$
$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Kõigi nende reaktsioonide olemust väljendab ioonvõrrand

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Antud ioonvõrrand näitab, et kui lahuses reageerivad kaks elektrolüüti, millest üks sisaldab baariumioone Ba^{2+} ja teine sulfaatioone SO_4^{2-}, siis tekib nende ioonide ühinemisel lahustumatu baariumsulfaat $BaSO_4$.

Võib esineda ioonireaktsioone, mille puhul tekkivatest iooniliikidest kaks ühinevad mittedissotsieeruvateks molekulideks.

1. Raskesti lahustuvate ainete tekkimine, näiteks hõbekloriidi tekkimine hõbenitraadi ja naatriumkloriidi lahuste vastastikusel toimel:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3,$$
$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-,$$
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow.$$

2. Lenduvate ainete tekkimine, näiteks vesinikkloriidi tekkimine naatriumkloriidi ja väävelhappe kontsentreeritud lahuste vastastikusel toimel:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow,$$
$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2HCl\uparrow,$$
$$2Cl^- + 2H^+ = 2HCl,$$
$$H^+ + Cl^- = HCl.$$

Vahetusreaktsioonid, millega kaasneb gaaside eraldumine, kulgevad ka sellistel juhtudel, kui ioonide liitumise tulemusel tekivad ebapüsivad, kergesti lagunevad ained. Tugeva soolhappe HCl toimel nõrga väävlishappe H_2SO_3 sooladesse näiteks eraldub gaasiline vääveldioksiid SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3 \begin{cases} \nearrow H_2O \\ \searrow SO_2\uparrow \end{cases}$$

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O.$$

3. Nõrgalt dissotsieeruvate ainete tekkimine, näiteks vee tekkimine naatriumhüdroksiidi neutraliseerimisel soolhappega:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + H_2O,$$
$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Ioonireaktsioonid kulgevad ka siis, kui neist võtavad osa raskesti lahustuvad ained. Näiteks reageerib raskesti lahustuv magneesiumhüdroksiid $Mg(OH)_2$ soolhappega HCl:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O.$$

Et absoluutselt vees lahustumatuid aineid ei eksisteeri, siis sisaldab $Mg(OH)_2$ sademe kohal olev vesi vähesel hulgal ioone Mg^{2+} ja OH^-. Soolhappe toimel sellisesse lahusesse tekib ioonidest OH^- ja H^+ vesi. Seda protsessi kujutab järgmine skeem:

$$\underset{\text{(sade)}}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{(lahus)}}{Mg^{2+}} + 2OH^-$$
$$+$$
$$2HCl \rightleftarrows 2Cl^- + 2H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$2H_2O$$

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O.$$
(reaktsiooni ioonvõrrand)

Sademe lahustamiseks tuleb järelikult vähendada tema ühe iooni kontsentratsiooni küllastunud lahuses. Selleks lisatakse lahusele elektrolüüti, mille üks ioon ühineb sademe mingi iooniga nõrgalt dissotsieeruvaks aineks.

Sade lahustub ka neil juhtudel, kui üks reaktsiooni produktidest on nõrk elektrolüüt, mis lagunedes eraldab gaasi. Tugeva happe ja magneesiumkarbonaadi $MgCO_3$ vastastikusel toimel näiteks tekib süsihape H_2CO_3, mis laguneb süsinikdioksiidiks CO_2 ja veeks.

Kõigil kirjeldatud juhtudel eraldub üks reaktsiooni produkt lahusest. Järelikult kõrvalduvad lahusest ka seda ainet moodustavad ioonid. Reaktsioon kulgeb seni, kuni üks mainitud ioonidest on täielikult kõrvaldunud. Sellised reaktsioonid kuuluvad pöördumatute reaktsioonide hulka.

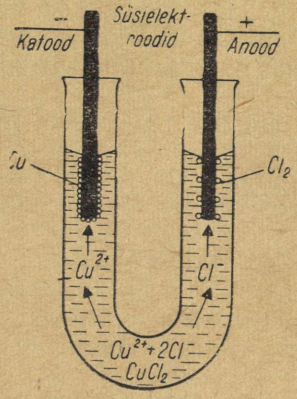
Elektrolüütide vahetusreaktsioonide kohta toodud näidetest selgub, et *keemilised reaktsioonid elektrolüütide lahustes kulgevad vabade ioonide seostumise suunas.*

Neil juhtudel, kui ioonid üksteisega ei seostu, ei toimu ka mingit reaktsiooni. Tugevate elektrolüütide KCl ja $NaNO_3$ lahuste segus näiteks sisalduvad ioonid K^+, Cl^-, Na^+ ja NO_3^-. Nendest ioonidest ei teki raskesti lahustuvaid, gaasilisi ega nõrgalt dissotsieeruvaid aineid. Järelikult mingisugust reaktsiooni siin ei toimu. Seda väidet kinnitab ka asjaolu, et mainitud lahuste kokkuvalamisel ei tähelda me mingit soojusefekti.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kuidas uuritakse aine elektrijuhtivust? 2. Missugust ainet nimetatakse a) elektrolüüdiks, b) mitteelektrolüüdiks? Tuua näiteid. 3. Esitada elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhialused. 4. Mida nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks ja millest on see nähtus tingitud? 5. Missuguseid ioone nimetatakse a) lihtioonideks, b) liitioonideks? Tuua näiteid. 6. Missugune ehitus on vee molekulil? 7. Kuidas toimub elektrolüüdi dissotsiatsioon vees? Tuua skeem. 8. Seletada, miks ei juhi elektrit suhkur ja piiritus. 9. Missugusteks ioonideks dissotsieeruvad a) happed, b) alused, c) soolad? 10. Kirjutada järgmiste ainete dissotsiatsiooni võrrandid: a) soolhape, lämmastikhape, väävelhape, fosforhape; b) naatriumhüdroksiid, kaltsiumhüdroksiid; c) alumiiniumkloriid, hõbenitraat, alumiiniumnitraat, naatriumfosfaat. 11. Mis on elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohalt a) hape, b) alus, c) amfoteerne hüdroksiid? 12. Mis on elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste? Kuidas seda väljendatakse? 13. Missuguseid elektrolüüte nimetatakse a) tugevateks, b) nõrkadeks? Tuua näiteid. 14. Kuidas mõjub lahuse lahjendamine elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmele? 15. Missuguseid võrrandeid nimetatakse ioonvõrranditeks? Tuua näide. 16. Missugustel juhtudel kulgevad vahetusreaktsioonid elektrolüütide lahustes lõpuni?

§ 16. ELEKTROLÜÜS

Elektrolüüs elektroniteooria valguses. Eespool kirjeldatud redoksprotsessides toimub elektronide üleminek ühtedelt aatomitelt (või ioonidelt) teistele reageerivate ainete otsesel kokkupuutumisel. Selline protsess on näiteks lihtainete oksüdeerumine hapniku toimel, metalloksiidide redutseerumine vesiniku toimel jne. Kee-



Joon. 17. Vask(II)kloriidi elektrolüüs

miline energia muundub neil juhtudel soojusenergiaks. Vaatleme nüüd teistsuguseid redoksprotsesse, mis kulgevad elektrivoolu mõjul. Näitena kirjeldame elektrivoolu läbiminekut vask(II)kloriidi $CuCl_2$ vesilahusest süsielektroodide kasutamise korral (joon. 17). Vask(II)kloriidi molekulid dissotsieeruvad vesilahuses positiivselt laetud vask(II)ioonideks ja negatiivselt laetud kloriidioonideks:

$$CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Vask(II)ioonid ja kloriidioonid on lahuses pidevas kaootilises liikumises. Voolu sisselülitamisel muutub ioonide kaootiline liikumine korrapäraseks. Vastandmärgiliste laengute vahelise külgetõmbe tõttu hakkavad ioonid liikuma vastavate elektroodide poole. Positiivselt laetud vask(II)ioonid suunduvad negatiivselt laetud elektroodile — katoodile. Katoodiga kokku puutudes omandab iga ioon Cu^{2+} viimaselt kaks elektroni ja muundub vase Cu elektroneutraalseks aatomiks, s. t. redutseerub. Seda redutseerumisreaktsiooni (katoodset protsessi) väljendab elektron-ioonvõrrand

$$Cu^{2+} + 2e = Cu.$$

Tekkiv vask sadestub katoodile.

Negatiivselt laetud kloriidioonid tõmbuvad positiivselt laetud elektroodile — anoodile. Anoodiga kokku puutudes annab iga ioon Cl^- viimasele ühe elektroni ja kaotab laengu. See elektrokeemiline oksüdeerumisreaktsioon (anoodne protsess) kulgeb vastavalt elektron-ioonvõrrandile

$$Cl^- = Cl + e.$$

Eralduvad elektroneutraalsed kloori aatomid ühinevad sekundaarses (mitteelektrokeemilises) protsessis paarikaupa, tekitades gaasilise kloori:

$$Cl + Cl = Cl_2.$$

Viimane eraldub anoodil.

Kirjeldatud reaktsioonide käigus annab katood kaks elektroni

ära (ioonile Cu^{2+}), anood aga saab kaks elektroni juurde (kahelt ioonilt Cl^-). Kogu protsess tervikuna on võrdväärne elektronide liikumisega läbi elektrolüüdi lahuse ja seda määratletakse kui elektrivoolu läbiminekut lahusest.

Protsessi, mille puhul redoksreaktsioonid toimuvad elektrivoolu mõjul, nimetatakse elektrolüüsiks.

Keemiliselt inertsest materjalist — söest, grafiidist vms. — elektroodide kasutamise korral tekivad vask(II)kloriidi lahuse elektrolüüsi produktidena katoodil metalliline vask ja anoodil gaasiline kloor.

Sageli aga ei ole elektrolüüsi produktideks need ained, mille ioonid leiduvad lahuses. Selle nähtuse põhjuseks on asjaolu, et elektrolüüsil tekkivad neutraalsed aatomid ja aatomirühmad võivad reageerida omavahel ja elektroodide materjalidega. Kui näiteks vask(II)kloriidi lahuse elektrolüüsimisel kasutada vaskelektroode, siis toimub gaasilise kloori eraldumise asemel anoodi lahustumine, katoodil aga sadestub endiselt vask.

Igas vesilahuses eksisteerivad lahustunud elektrolüüdi ioonide kõrval ka (kuigi väga vähesel arvul) vesinik- ja hüdroksiidioonid, mis tekivad vee enda dissotsieerumisel. Elektrolüüsi puhul liiguvad need ioonid samuti nagu elektrolüüdi ioonidki elektroodide suunas: vesinikioonid katoodi poole ja hüdroksiidioonid anoodi poole. Seega võivad katoodil neutraliseeruda kahte liiki ioonid — elektrolüüdi katioonid ja vee vesinikioonid — ning anoodil samuti kahte liiki ioonid — elektrolüüdi anioonid ja vee hüdroksiidioonid. (Olgu märgitud, et positiivselt laetud ioone nimetatakse katioonideks, negatiivselt laetud ioone anioonideks.) Katsed näitavad, et naatriumi, kaaliumi ja kaltsiumi soolade elektrolüüsil eralduvad katoodil peaaegu eranditult vee vesinikioonid. See ongi põhjuseks, miks NaCl vesilahuse elektrolüüsil eraldub katoodil gaasiline vesinik; naatriumioonid jäävad seejuures lahusesse.

Negatiivsete ioonide oksüdeerumine anoodil toimub järgmise seaduspärasuse järgi. Kui elektrolüüdi negatiivsed ioonid ei sisalda hapnikku, nagu näiteks kloriidioonid, siis neutraliseeruvad nad järgmiselt:

$$Cl^- = Cl + e.$$

Kloori aatomid ühinevad molekulideks, mistõttu anoodil eraldub gaasiline kloor: $2Cl = Cl_2$ (sekundaarne protsess).

Kui elektrolüüdi negatiivsed ioonid sisaldavad hapnikku, siis eraldub anoodil gaasiline hapnik. Hüdroksiidioonide vabanemisel laengust näiteks tekivad neutraalsed rühmad OH, mis ei saa iseseisvalt eksisteerida, vaid muunduvad vee molekulideks ja hapnikuks, kusjuures viimane eraldub anoodil:

$$4OH = 2H_2O + O_2.$$

Seega tuleb elektrolüüsi puhul vahet teha primaarsete ja sekundaarsete protsesside vahel. Primaarsed protsessid on oksüdeerumis- ja redutseerumisprotsessid, mis põhjustavad iooni laengu

muutumist ja toimuvad elektrivoolu energia arvel. Nende protsesside tulemusel tekkivad neutraalsed osakesed (aatomid või aatomirühmitused — radikaalid, näiteks hüdroksüül OH ja teised) võtavad sageli osa sekundaarsetest (mitte enam elektrokeemilistest) protsessidest. Eespool on toodud vastavad näited kloori ja hüdroksüüli kohta.

Sekundaarseid protsesse ei toimu sellistel juhtudel, kui elektroodidel eralduvad ained on suutelised iseseisvalt eksisteerima ega reageeri elektroodide materjalidega, veega ja üksteisega. Näitena võib nimetada vase saamist $CuCl_2$ lahuse elektrolüüsimise teel süsi- või grafiitelektroodide kasutamisel. Keemiliselt aktiivsete metallide (näiteks Na, K, Mg, Ca) saamisel teostatakse elektrolüüs sekundaarsete protsesside vältimiseks veevabas keskkonnas, kasutades selleks sulatatud soolasid ja teisi aineid.

Enamikul juhtudel kaasnevad elektrolüüsiga enam või vähem keerukad sekundaarsed protsessid.

Elektrolüüsi tööstuslik kasutamine. Elektrolüüsi rakendatakse metallide saamisel, mitmesuguste kemikaalide tootmisel, metallide puhastamisel lisanditest (rafineerimisel), galvanosteegias ja galvanoplastikas.

Märgime siin tähtsamaid mõisteid, mis esinevad elektrolüüsi tehnilise rakendamise alal.

Seadist, milles teostatakse elektrolüüsi, nimetatakse mitmeti: elektrolüüsivanniks, elektrolüüseriks, galvaanivanniks. Elektrolüüsivann on varustatud kahe varda-, plaadi-, võrgu- vms. kujulise elektroodiga, mis on valmistatud elektrivoolu juhtivast materjalist (metallist, grafiidist, söest). Kui on vajalik, et elektroodidel tekkivad produktid omavahel ei seguneks, siis paigutatakse elektrolüüsivanni diafragma — ioone läbilaskev poorne vahesein, mis takistab vedelike segunemist ja difusiooni. Diafragma lahutab katoodiruumi anoodiruumist.

Elektrivoolu allika positiivse poolusega ühendatud elektroodi nimetatakse anoodiks ja negatiivse poolusega ühendatud elektroodi katoodiks.

Metallide, näiteks vase r a f i n e e r i m i n e toimub järgmiselt. Vase soola, näiteks $CuSO_4$ lahusesse paigutatakse anoodina lisandeid sisaldav vaskplaat; katoodiks võetakse peenike puhtast vasest traat. Elektrolüüsi tulemusel läheb kogu vask anoodilt katoodile, kuna lisandid sadestuvad elektrolüüsivanni põhja.

G a l v a n o p l a s t i k a k s nimetatakse täpsete metallkoopiate valmistamist medalitest, müntidest, mitmesugustest reljeefsetest esemetest jne. Selleks võetakse kopeeritavalt esemelt vahast või kipsist jäljend ja kaetakse see õhukese grafiidikihiga. Jäljend paigutatakse katoodina elektrolüüdi lahusesse ja teostatakse elektrolüüs. Kui tahetakse saada näiteks vasest koopiat, siis võetakse elektrolüüdiks vase soola lahus. Galvanoplastika leiutas möödunud sajandi kolmekümnendatel aastatel vene akadeemik B. S. Ja-

kobi (1801 ... 1874); see oli esimeseks sammuks elektri tööstusliku rakendamise alal.

Galvanosteegiaks nimetatakse ühe metalli pinna elektrolüütilist katmist teise metalli õhukese kihiga. Sel viisil toimub näiteks nikeldamine, kroomimine jne.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Seletada valentsi elektroniteooria seisukohalt järgmisi mõisteid: a) oksüdeerimine, b) redutseerimine, c) oksüdeerija, d) redutseerija, e) redoksreaktsioon. Vastuseid illustreerida vastavate molekul- ja elektron-ioonvõrranditega. 2. Mille poolest erinevad redoksreaktsioonid harilikest vahetusreaktsioonidest? Tuua näiteid. 3. Kirjutada järgmiste reaktsioonide võrrandid ioonilisel kujul ja näidata neis redutseerijad:

a) $2KI+Br_2=2KBr+I_2$,

b) $2NaBr+Cl_2=2NaCl+Br_2$.

4. Kirjutada järgmise reaktsiooni võrrand ioonilisel kujul ja näidata selles oksüdeerija:

$$2AgNO_3+Zn=Zn(NO_3)_2+2Ag.$$

5. Kirjutada järgmistele reaktsioonidele ühine ioonvõrrand:

a) $Ba(NO_3)_2+K_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2KNO_3$,

b) $BaCl_2+Na_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2NaCl$.

6. Kirjeldada $CuCl_2$ vesilahuse elektrolüüsi süsielektroodide kasutamisel. 7. Missugune on elektrolüüsiks nimetatava nähtuse olemus aatomi ehituse elektroniteooria seisukohalt? 8. Mida nimetatakse a) elektrolüüsivanniks, b) anoodseks protsessiks, c) katoodseks protsessiks, d) katiooniks, e) aniooniks? 9. Missuguseid protsesse nimetatakse elektrolüüsi puhul a) primaarseteks, b) sekundaarseteks? Tuua näiteid. 10. Missugustel juhtudel varustatakse elektrolüüsivanni diafragmaga? 11. Kuidas on seletatav gaasilise vesiniku eraldumine katoodil NaCl vesilahuse elektrolüüsi protsessis? 12. Missuguse seaduspärasuse järgi toimub negatiivselt laetud ioonide oksüdeerumine anoodil elektrolüüsi protsessis? 13. Jutustada elektrolüüsi rakendamisest tehnikas. 14. Mis on a) galvanoplastika, b) galvanosteegia?

VIII PEATÜKK

Halogeenid

Halogeenide üldiseloomustus. Halogeenideks nimetatakse fluori, kloori, broomi, joodi ja astaati. Kõigi halogeenide aatomitel on väliskihis seitse elektroni. Välise elektronikihi ühesugusest ehitusest on tingitud halogeenide suur omavaheline sarnasus. See sarnasus ilmneb halogeenide keemilistes omadustes, samuti nende ühendite vormides ja omadustes. Kõigi halogeenide aatomid liidavad endaga väga kergesti ühe elektroni, tekitades negatiivselt laetud ioone. Kui halogeeni tähistame sümboliga R, siis väljendab seda protsessi elektron-ioonvõrrand

$$R + e = R^-.$$

Järelikult on halogeenid tüüpilised mittemetallid. Elektronide äraandmise võime avaldub neil palju nõrgemalt. Vabu positiivseid ioone nad ei tekita. Vastavalt halogeenide aatomite ehitusele peab nende maksimaalne positiivne valents olema seitse. Selline valents esineb aga ainult klooril ja joodil. Broomil on kõige suurem positiivne valents tuntud ühendites viis.

Metallidega otseselt ühinedes moodustavad kõik halogeenid soolasid. Sellest tuleneb ka nende nimetus (kreeka keeles *halogenos* — soola moodustav). Kloori ja naatriumi vastastikusel toimel näiteks moodustub sool naatriumkloriid.

§ 17. KLOOR JA SELLE ÜHENDID

Kloori keemiline sümbol on Cl (valemites lugeda «kloor»), aatommass ümardatult 35,5, tuumalaeng 17^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 7. Kloori valents on ühendites vesinikuga ja metallidega negatiivne (—1), ühendites hapnikuga positiivne (+1 kuni +7).

Kloor looduses. Et kloor on keemiliselt väga aktiivne, siis teda vabal kujul looduses ei leidu. Kloori ühendid on aga väga laialdaselt levinud. Kõige rohkem leidub kloori ühenditest looduses naatriumkloriidi ehk keedusoola. Esineb ka teisi kloori soolasid, kuid tunduvalt harvemini. Väga palju on kloori peaaegu kõigis kivimeis. Looduslik vesi on tuhandete aastate jooksul lahustanud kloori sisaldavaid soolasid ning kandnud neid ookeanidesse ja

meredesse, mille kuivamisel on paljudes kohtades tekkinud võimsad keedusoolalademed.

Saamine. Tööstuslikult saadakse kloori keedusoola vesilahuse elektrolüüsimisel. Kloor eraldub sel puhul gaasina anoodil, kuna katoodil tekib naatriumhüdroksiidi lahus. Et kõrvaldada gaasist niiskust, juhitakse eralduv kloor läbi kuivatusaparaatide. Müügile lastakse kloor veeldatult terasballoonides (rõhul 600 kN/m^2).

Laboratooriumides saadakse kloori harilikult kontsentreeritud soolhappest, toimides viimasesse mangaan(IV)oksiidiga MnO_2 (joon. 18). Reaktsioon toimub soojendamisel. Algul tekivad mangaan(IV)oksiidist ja soolhappest mangaan(IV)kloriid ja vesi:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_4 + 2H_2O.$$

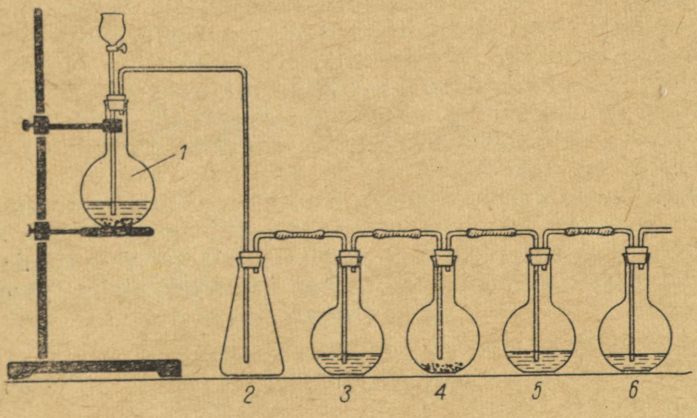
Edasi laguneb $MnCl_4$ mangaan(II)kloriidiks $MnCl_2$ ja vabaks klooriks Cl_2:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Kogu protsessi võib kujutada järgmise summaarse võrrandiga:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Omadused. Kloor on kollakasroheline terava lõhnaga gaas. Värvusest tulenebki kloori nimetus (kreeka keeles *hloros* — kollakasroheline). Õhust on kloor umbes kaks ja pool korda raskem. Sissehingamisel ärritab ta tugevalt hingamisteede limaskesti, suus tekitab põletustunde ja paneb köhima. Suure hulga kloori sissehingamisel inimene lämbub. Kloor kuulub mürkainete hulka. Mürgistuse puhul tuleb kannatanu viia värske õhu kätte ja anda talle nuusutada nuuskpiiritust; kergendust toob ka suitsetamine. Temperatuuril 0 °C ja rõhul ligikaudu 4 kN/m^2 muutub kloor oranž-



Joon. 18. Kloori saamine:

1 — kolb kloori saamiseks (MnO_2 + HCl); *2* — tühi kolb; *3* — kolb veega; *4* — kolb, mille põhjas on õhuke kiht kaltsiumhüdroksiidi (kustutatud lupja); *5* — kolb fuksiini lahusega; *6* — kolb leelise lahusega

kollaseks vedelikuks, mille tihedus on 1,56. Vedel kloor keeb temperatuuril —34 °C ja tahkub temperatuuril —101 °C. Temperatuuril 0 °C lahustub ühes mahuosas vees umbes viis mahuosa kloori. Sellist lahust nimetatakse klooriveeks.

Kloor on keemiliselt väga aktiivne element. Paljud ained, nagu antimon, naatrium, vask, raud, tina, fosfor ja teised põlevad klooris, s. t. ühinevad klooriga, kusjuures tekib valgust ja soojust. Antimon süttib klooris otsekohe põlema; vaske, naatriumi, rauda ja teisi tuleb enne veidi soojendada. Vesiniku põlemisel klooris tekib vesinikkloriid. Kloor ise ei põle puhtas hapnikus, samuti mitte õhus.

Paljud liitained reageerivad klooriga. Kui näiteks põlev parafiinküünal asetada anumasse, mis sisaldab kloori, siis jätkab ta põlemist, tekitades palju tahma. Küünla põlemisel ühineb kloor parafiini koostisse kuuluva vesinikuga, kuna parafiini süsinik eraldub tahmana.

Vesilahuses reageerib kloor veega, tekitades hüpokloorishappe HClO ja soolhappe HCl:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl.$$

Hüpokloorishape on ebapüsiv ühend, mis valguse käes laguneb kergesti vastavalt võrrandile

$$HClO = HCl + O.$$

Mõlemat reaktsiooni kujutab summaarne võrrand

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O.$$

Eralduv atomaarne hapnik mõjub hävitavalt pisikutele ja pleegitab värve. Sellel põhineb kloori kasutamine desinfitseerimis- ja pleegitamisvahendina.

Kloori neelavad leeliste ja tiosulfaatide lahused.

Kasutamine. Kloori kasutatakse peamiselt keemiatööstuses mitmesuguste kloori ühendite, näiteks soolhappe, kloorlubja ja teiste ainete saamiseks. Vee desinfitseerimiseks lisatakse 1 m^3 veele 1,5 g kloori (vee kloorimine). Kloori kasutatakse paljude ravimite, putukatõrjevahendite ning mitmesuguste teravilja-, jahu- jt. kahjurite tõrjevahendite tootmisel. Suurel hulgal kloori kulub ka riide ja paberi pleegitamiseks.

Vesinikkloriid (kloorvesinik). Saamine. Toatemperatuuril ei reageeri kloor ja vesinik teineteisega. Kui aga segada võrdsed mahud kloori ja vesinikku ning segu süüdata või valgustada seda ereda valgusega, siis ühinevad nad silmapilkselt plahvatusega:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Reaktsioone, mis kulgevad valguse mõjul, nimetatakse fotokeemilisteks reaktsioonideks. Vesinikkloriidi süntees on seega fotokeemiline nähtus.

Sünteetiliselt saadud vesinikkloriidist toodetakse keemiatööstuses vesinikkloriidhapet (soolhapet), mis on vesinikkloriidi vesilahus.

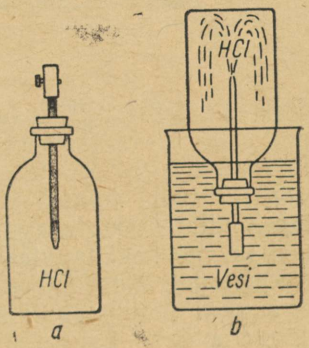
Laboratoorsetes tingimustes saadakse vesinikkloriidi keedusoola ja kontsentreeritud väävelhappe vastastikusel toimel. Nõrgal soojendamisel kulgeb reaktsioon vastavalt võrrandile

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Vesinikkloriidi kõrval tekib naatriumvesiniksulfaat. Tugeval soojendamisel on reaktsiooni produktiks lihtsool:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow.$$

O m a d u s e d. Vesinikkloriid on värvuseta, õhust veidi raskem, terava lõhnaga gaas, mis ärritab tugevasti hingamiselundeid. See gaas ei põle ega soodusta põlemist. Niiskes õhus sisalduva veeauruga tekitab vesinikkloriid üliväikeste soolhappetilgakeste udu, mida nimetatakse tavaliselt «suitsuks». Kuivas õhus niisugust «suitsu» ei teki.

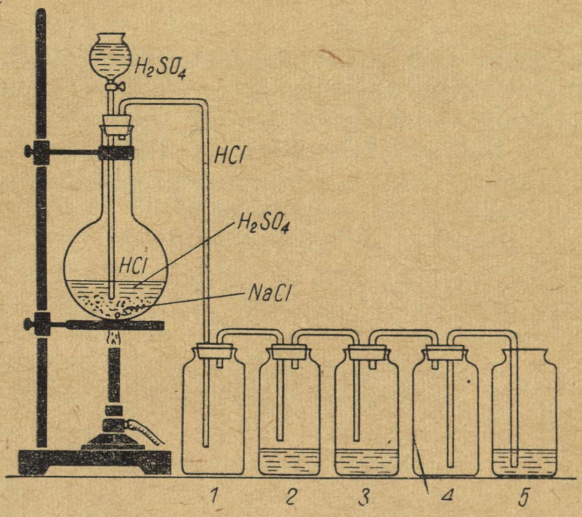


Joon. 19. Vesinikkloriidi lahustumine vees:
a — anum vesinikkloriidiga (kummitoru on näpitsaga kokku pigistatud); *b* — veejuga anumas (näpits on kõrvaldatud)

Vesinikkloriid lahustub hästi vees (joon. 19): 1 mahuosas vees lahustub temperatuuril 0 °C umbes 507 mahuosa vesinikkloriidi. Vesinikkloriidi vesilahusel on happelised omadused ja seda nimetatakse vesinikkloriidhappeks ehk tehnilise nimetusega soolhappeks (joon. 20). Veeldatud vesinikkloriidi kasutatakse tööstuses mõnikord soolhappe asemel. Erinevalt viimasest ei reageeri ta tsingi, magneesiumi ega teiste metallidega.

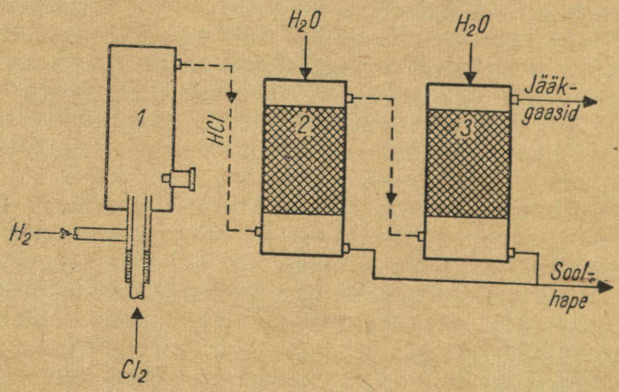
Vesinikkloriidhape (soolhape). S a a m i n e. Tööstuses saadakse soolhapet kahel viisil: sünteetiliselt ja sulfaadimenetlusel.

Soolhappe sünteetiline saamine toimub kahes järgus, millest esimeseks on vesinikkloriidi süntees ja teiseks selle absorbeerumine vees (joon. 21). Vesinikkloriidi süntees toimub kontaktiahjus, mis kujutab endast vertikaalset terastoru, mille kõrgus on 7 m ja läbimõõt 0,6 m. Ahju alumises osas asetseb kahest kontsentrilisest terastorust koosnev põleti. Kloor juhitakse ahju altpoolt põleti sisetoru kaudu, mille ülemises osas on hulk auke. Vesinik juhitakse ahju põleti välistoru kaudu. Kui gaaside segu süüdatakse, siis põleb ta rahulikult, kusjuures tekib vesinikkloriid. Viimase



Joon. 20. Soolhappe saamine laboratooriumis:
1 — tühi anum; *2* ja *3* — anumad veega; *4* — kaitseanum; *5* — anum leelisega liigse gaasi absorbeerimiseks (leelisele on indikaatorina lisatud 1 . . . 2 tilka fenoolftaleiini)

absorbeerumine toimub absorptsioonikolonnides, mis on täidetud happekindlate rõngastega. Rõngastäidis võimaldab suurendada gaasi ja vee kokkupuutepinda ning saavutada seega täielikumat absorptsiooni. Vesi ja vesinikkloriid liiguvad teineteisele vastu, mis samuti soodustab täielikumat absorbeerumist. Absorptsioonikolonne on kaks. Esimeses neist tekib suurema kontsentratsiooniga



Joon. 21. Sünteetilise soolhappe saamise tööstusliku seadme skeem:
1 — kontaktiahi vesinikkloriidi sünteesimiseks; *2* — absorptsioonikolonnid

hape, kusjuures osa gaasi jääb absorbeerumata. Vesinikkloriidi jääk absorbeerub teises kolonnis, kus tekib väiksema kontsentratsiooniga hape.

Vesinikkloriidi sünteesiks vajalikku vesinikku ja kloori saadakse harilikult keedusoola vesilahuse elektrolüüsimisel.

Sünteetiline soolhape ei sisalda peaaegu üldse lisandeid. Tema tihedus on 1,15, mis vastab 31-protsendilisele vesinikkloriidisisaldusele.

Soolhappe valmistamiseks sulfaadimenetlusel (vanem menetlus) soojendatakse keedusoola väävelhappega, kusjuures tekkiv vesinikkloriid absorbeerub vees.

O m a d u s e d. Keemiliselt puhas kontsentreeritud soolhape, mille tihedus on 1,19 (sisaldab umbes 37% gaasilist vesinikkloriidi), on terava lämmatava lõhnaga värvuseta vedelik, mis niiskes õhus «suitseb». Happe lõhn ja «suitsemine» on tingitud temast osaliselt eralduvast vesinikkloriidist. Tehnilisel soolhappel on lisandite (peamiselt raua ja arseeni soolade) tõttu kollane värvus. Hape, mis sisaldab 20,24% HCl, keeb püsival temperatuuril 110 °C.

Veega seguneb soolhape igasuguses vahekorras. Et vesinikkloriid on vesilahustes tugevasti dissotsieerunud, siis on soolhape keemiliselt aktiivne: ta moodustab kergesti soolasid metallidega, aluseliste oksiididega, alustega ja sooladega.

Soolhappe ja selle soolade iseloomulikuks reaktiiviks on hõbenitraat $AgNO_3$, mis vesinikkloriidi vesilahusega reageerides tekitab vees (ja ka lämmastikhappes) lahustumatu hõbekloriidi AgCl:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3.$$

Hõbekloriid eraldub valge kohupiimataolise sademena.

Selle reaktsiooni ioonvõrrand on järgmine:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = AgCl + H^+ + NO_3^-,$$
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl.$$

Soolhapet hoitakse ja transporditakse harilikes terastsisternides. Terase kaitsmiseks happelise korrosiooni eest lisatakse soolhappele nõndanimetatud inhibiitoreid, s. t. korrosiooni vältivaid aineid.

K a s u t a m i n e. Soolhapet kasutatakse tööstuses ja laboratoorses praktikas väga mitmesugusteks otstarveteks. Teda rakendatakse metallkloriidide ja kloori saamisel, sünteetilise kautšuki, värvainete, paljude orgaaniliste ainete, ravimite ja liimi tootmisel, nahatööstuses, hüdrometallurgias, galvanoplastikas, jootmisel ja tinutamisel ning arstiteaduses.

Inimese ja loomade organismis kuulub soolhape maomahla koostisse, etendades seega tähtsat osa seedimisprotsessis. Erilised näärmed valmistavad soolhapet toiduga saadavast keedusoolast.

Soolhappe soolad. Ühealuselise happena moodustab soolhape ainult ühte liiki soolasid — lihtsoolasid, mida nimetatakse kloriididdeks.

Naatriumkloriidi ehk keedusoola NaCl leidub kuni 3% merevees. Samuti sisaldavad naatriumkloriidi mõningate järvede ja allikate veed. Üksikutes läbivooluta järvedes ulatub soolasisaldus 26%-ni. Sellistes järvedes sadestub sool põhja, moodustades nõndanimetatud «settesoola».

Naatriumkloriid on väärtuslik keemiatööstuse tooraine: temast saadakse naatriumhüdroksiidi, kloori, soodat, soolhapet, kloorlupja ja teisi aineid. Keedusoola kasutatakse veel metallurgias, samuti naha- ja seebitööstuses. Väga suurel hulgal tarvitavad inimesed ja loomad naatriumkloriidi toiduks; teda kasutatakse ka kiiresti riknevate saaduste konserveerimiseks.

Kaaliumkloriidi KCl rikkalikud lademed mineraalide sülviini KCl ja karnalliidi $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ näol avastati 1928. aastal Kaama jõe ülemjooksul. Solikamski kaaliumkloriidi leiukohad on rikkaimad maailmas. Kaaliumkloriid on väärtuslik kaaliumväetis. Teda kasutatakse ka klaasi- ja keemiatööstuses.

Tsinkkloriidi $ZnCl_2$ lahusega immutatakse kaitseks mädanemise vastu raudteeliipreid, telefoniposte jne. Seda soola kasutatakse ka meditsiinis, hambaplommide valmistamisel ja metallide jootmisel.

Kaltsiumkloriidi $CaCl_2$ kristalliseerumisel tekib kristallhüdraat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Kuumutatud veevaba sool on väga hügroskoopne, mistõttu seda kasutatakse kuivatamisvahendina eksikaatorites ja teistes laboratoorsetes seadistes. Kaltsiumkloriidi lahusega immutatakse puitu ja riiet, et muuta neid tulekindlaks.

Elavhõbe(II)kloriid (sublimaat) $HgCl_2$ on tugev mürk. Tema lahjat vesilahust kasutatakse desinfitseerimisvahendina.

Hõbekloriid AgCl on üks väheseid lahustumatuid soolhappe soolasid. Lahustumatu hõbekloriidi tekkimine on kloriidioonidele iseloomulik reaktsioon, mis võimaldab kindlaks teha nende ioonide sisaldumist lahustes.

Kloori hapnikuühendid. Kloor ei ühine küll otseselt hapnikuga, kuid kaudsel teel on võimalik saada paljusid hapnikku sisaldavaid kloori ühendeid. Kõik need ühendid on enam-vähem ebapüsivad. Tuntakse mitmeid hapnikku sisaldavaid kloori happeid, vastavaid soolasid ja oksiide.

Kaaliumkloraat (Berthollet' sool) $KClO_3$ on valge tahke kristallaine, mis tekib kloori läbiminekul kaaliumhüdroksiidi kuumast lahusest:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Et kaaliumkloraat lahustub halvasti külmas vees, siis sadestub ta lahuse jahtumisel.

Kaaliumkloraadiga tuleb töötada ettevaatlikult, sest ta võib kergesti plahvatada. Eriti tugevasti plahvatab kaaliumkloraadi

segu kergesti süttivate ainetega. Kaaliumkloraati kasutatakse tuletikkude tootmisel, ta kuulub pürotehnikas rakendatavate segude koostisse jne.

Kaaliumkloraat on ainult vesilahusena eksisteeriva kloorhappe $HClO_3$ sool.

Kloorlubi (ka pleeklubi). Kloori toimel kaltsiumhüdroksiidisse (kustutatud lubjasse) tekib produkt, mida nimetatakse kloorlubjaks:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Kloorlubi on $Ca(ClO)_2$ ja $CaCl_2$ segu. Mõnikord tähistatakse teda valemiga $CaOCl_2$ ehk struktuurselt Cl—O—Ca—Cl ning loetakse kahe happe — soolhappe HCl ja hüpokloorishappe HClO segasoolaks.

Kloorlupja kasutatakse laialdaselt desinfitseerimiseks ja degaseerimiseks, s. t. gaasiga mürgistatud maa-alade ja esemete ohutuks tegemiseks. Kloorlubja reageerimisel veega ja õhu süsihappegaasiga tekib hüpokloorishape HClO, mis laguneb soolhappeks ja atomaarseks hapnikuks. Sellel põhinebki kloorlubja desinfitseeriv toime.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Anda halogeenide üldiseloomustus. Seletada, millest on tekkinud nende nimetus. 2. Tuua kloori kohta järgmised andmed: keemiline sümbol, aatommass, tuuma laeng, elektronide jaotus kihtide järgi. 3. Missugune on kloori valents ühendites vesiniku, hapniku ja metallidega? 4. Kuidas esineb kloor looduses? 5. Nimetada kloori füüsikalisi omadusi. 6. Jutustada kloori keemilistest omadustest. 7. Kuidas saadakse kloori a) laboratooriumis, b) tööstuses? 8. Kus rakendatakse kloori? 9. Kuidas toimib kloor inimorganismisse? Missugust vastumürki tuleb tarvitada kloorimürgistuse korral? 10. Mida nimetatakse degaseerimiseks? 11. Missugused on kloorlubja omadused ja koostis? Kus teda kasutatakse? 12. Missuguseid ioone moodustab kaaliumkloraat? 13. Kuidas saadakse vesinikkloriidi ja soolhapet a) laboratooriumis, b) tööstuses? 14. Nimetada vesinikkloriidi a) füüsikalisi, b) keemilisi omadusi. 15. Jutustada soolhappe omadustest. Missugune on soolhappe teaduslik nimetus? 16. Kus kasutatakse soolhapet? 17. Loetleda soolhappe tähtsamad soolad ja näidata, kus neid kasutatakse. 18. Missugune reaktsioon on soolhappele iseloomulik? 19. Kui palju kloori eraldub vajaliku hulga soolhappe reageerimisel 0,5 mooli mangaan(IV)oksiidiga? Vastus anda grammides ja moolides. 20. Kui suure hulga soolhappe reageerimisel vajaliku hulga mangaan(IV)oksiidiga tekib a) 10 mooli kloori, b) 7,1 g kloori?

§ 18. BROOM, JOOD, FLUOR JA NENDE ÜHENDID

Broom. Broomi keemiline sümbol on Br (valemites lugeda «broom»), aatommass ümardatult 80, tuumalaeng 35+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 7. Broomi valents on ühendites vesiniku ja metallidega negatiivne (—1), ühendites hapnikuga positiivne (+1 kuni +5).

Broom looduses. Vaba broomi looduses ei leidu. Broomi leidub ühenditena metallidega, näiteks naatriumi ja kaaliumiga.

Saamine. Broomi saadakse mõningate järvede ja puuraukude vees leiduvatest broomi ühenditest. Broomi saamine raja-

neb kloori võimel broomi tema ühenditest välja tõrjuda. Näiteks

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2.$$

Omadused ja kasutamine. Broom on raske punakaspruun mürgine vedelik, mille tihedus on 3,12. Broomil on terav lõhn, millest tuleneb ka tema nimetus (kreeka keeles *bromos* — haisev). Ta on lenduv (keeb temperatuuril 58,7 °C) ja lahustub vähesel määral vees (temperatuuril 20 °C küllastunud lahus sisaldab 3,4 massiprotsenti broomi). Broomi vesilahust nimetatakse broomiveeks ja märgitakse sümboliga Br_2. Broomivee värvus on sõltuvalt kontsentratsioonist kollane kuni punakaspruun.

Broom lahustub enam või vähem hästi orgaanilistes lahustites: petrooleumis, bensiinis, benseenis, eetris ja teistes.

Tegelemine vedela broomiga nõuab suurt ettevaatust, sest ta tekitab ohtlikke ja raskesti paranevaid haavandeid. Broomi aur toimib lämmatavalt ning ärritab tugevasti limaskesti (eriti silmades) ja naha pinda.

Laboratooriumis hoitakse vedelat broomi hästi lihvitud klaaskorgiga pudelisse paigutatult tõmbekapis.

Broom on tüüpiline mittemetall. Keemilistelt omadustelt sarnaneb ta klooriga, kuid on vähem aktiivne. Vesinikuga näiteks ühineb ta ainult soojendamisel, moodustades vesinikbromiidi:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr.$$

Hapnikuga broom vahetult ei reageeri. Siiski tuntakse mitmeid broomi hapnikuühendeid, mida saadakse kaudsel teel.

Vaba broomi kasutatakse väga piiratud juhtudel.

Broomi ühendid. Vesinikbromiid (broomvesinik) HBr on terava lõhnaga värvuseta gaas, mis lahustub hästi vees: ühes mahuosas vees lahustub temperatuuril 10 °C umbes 580 mahuosa HBr. Vesinikbromiidi vesilahusel on happelised omadused ja seda nimetatakse vesinikbromiidhappeks. Viimane sarnaneb vesinikkloriidhappega (soolhappega) ja kuulub tugevate hapete hulka.

Vesinikbromiidhappe soolasid nimetatakse bromiididekss. Bromiidid sarnanevad nii välimuselt kui ka omadustelt vastavate kloriididega.

Kaaliumbromiid KBr ja naatriumbromiid NaBr on kristallained, mida tarvitatakse meditsiinis. Hõbebromiid AgBr on valgustundlik aine. Tema lagunemisel valguse käes eraldub peeneteralisel kujul metalliline hõbe, mis on värvuselt must. Selle omaduse tõttu tarvitatakse hõbebromiidi fotograafias ja filmitööstuses.

Jood ja selle ühendid. Joodi keemiline sümbol on I (valemites lugeda «jood»), aatommass ümardatult 127, tuumalaeng 53^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 18; 7. Joodi valents on ühendites vesiniku ja metallidega negatiivne (—1), ühendites hapnikuga positiivne (+1 kuni +7).

Jood looduses. Jood on looduses haruldane element. Joodi sisaldavaid mineraale leidub harva. Merevees on aga joodi kaunis palju: ühe liitri kohta kuni 2 mg. Mõned vetikaliigid (näiteks merikapsas) koguvad endasse suurel hulgal joodi. Joodi sisaldab ka naftapuuraukude vesi. Bakuu ümbruses tekivad terved heitveejärved, mis sisaldavad rikkalikult joodi.

Saamine. Joodi toodetakse naftapuuraukude veest ja vetikatest. Joodi saamiseks vetikad põletatakse ja joodi ühendid eraldatakse tuhast veega leostamise teel. Seejuures tekkivast soolade vesilahusest saadakse joodi mitmel viisil, näiteks klooriga väljatõrjumise teel:

$$2NaI + Cl_2 = 2NaCl + I_2.$$

Omadused. Jood on mustjasvioletne kristallaine, millel on nõrk metalliläige ja terav lõhn. Lõhnalt meenutab jood kloori ja broomi. Tema tihedus on 4,93 ja ta on tunduvalt lenduv juba toatemperatuuril. Jood sulab temperatuuril 113,7 °C ja keeb temperatuuril 184,5 °C, muutudes violetseks auruks. Jahtumisel muutub joodi aur uuesti tahketeks kristallideks, ilma et ta vahepeal veelduks. Operatsiooni, mille puhul tahke aine muudetakse soojendamise teel auruks, mis kondenseerub külmal pinnal kristallidena, nimetatakse sublimeerimiseks.

Vees lahustub jood vähesel määral (100 ml vees lahustub umbes 0,03 g joodi). Joodi vesilahust nimetatakse joodiveeks ja märgitakse sümboliga I_2. Tunduvalt lahustab joodi kaaliumjodiidi vesilahus. Piirituses, bensiinis, benseenis, eetris ja teistes orgaanilistes lahustites lahustub jood enam või vähem hästi, kusjuures lahused on mitmesuguse värvusega.

Jood on tüüpiline mittemetall. Omadustelt sarnaneb ta kloori ja broomiga, kuid tema keemiline aktiivsus on tunduvalt väiksem. Peaaegu kõigi metallide ja mittemetallidega ühineb jood vahetult. Joodi hapnikuühendeid saadakse ainult kaudsel teel.

Kasutamine. Bioloogiline tähtsus. Joodi ja paljusid selle ühendeid tarvitatakse meditsiinis ravimitena. Joodi välispidine kasutamine põhineb sellel, et jooditinktuur (joodi 10%-line piirituslahus) desinfitseerib haavu ja soodustab seega nende paranemist. Inimese organism vajab ööpäevas ligikaudu 0,1 mg joodi. Joodi puudumine organismis põhjustab raskeid kilpnäärmehaigusi. Ka loomad vajavad joodi. Nad saavad seda veest ja toidust.

Vesinikjodiid (joodvesinik) HI on terava lõhnaga värvuseta gaas, mis lahustub hästi vees. Vesinikjodiidi vesilahusel on happelised omadused ja seda nimetatakse vesinikjodiidhappeks. Vesinikjodiidhape on tugev hape, mis omadustelt meenutab vesinikkloriid- ja vesinikbromiidhapet.

Vesinikjodiidhappe soolasid nimetatakse jodiidideks. Välimuselt ja omadustelt sarnanevad nad kloriidide ja bromiididega. Jodiide kasutatakse meditsiinis (KI, NaI) ja fotograafias (AgI).

Fluor ja selle ühendid. Fluori keemiline sümbol on F (valemites lugeda «fluor»), aatommass 19, tuumalaeng 9^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 7. Fluori valents on ühendites vesiniku ja metallidega negatiivne (−1).

Fluor looduses. Vaba fluori looduses ei leidu, sest ta on keemiselt väga aktiivne. Fluor esineb looduses ühenditena, peamiselt kaltsiumfluoriidina CaF_2. Kaltsiumfluoriidist koosnevat mineraali nimetatakse fluoriidiks ehk sulapaoks. Fluori sisaldab ka fluorapatiit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, samuti väga haruldane mineraal krüoliit, mille koostist väljendab valem $AlF_3 \cdot 3NaF$. Fluori sisaldub loom- ja taimorganismides. Loomorganismides kuulub ta luude ja hambavaaba koostisse. Taimedest on fluoririkkad sibul ja lääts. Väiksemal hulgal leidub fluori mullas ja taimede tuhas.

Saamine, omadused ja kasutamine. Käesoleval ajal saadakse fluori sulatatud ühendi $KF \cdot 2HF$ elektrolüüsimisel.

Tavalistes tingimustes on fluor paksudes kihtides nõrgalt rohekaskollane mürgine gaas. Fluori molekulid koosnevad kahest aatomist, järelikult on fluori valem F_2. Fluor on kõige tüüpilisem ja aktiivsem mittemetall. Ta ühineb enamiku elementidega juba tavalistes tingimustes ja lagundab paljusid liitaineid. Vesinikuga ühineb fluor plahvatusega isegi madalal temperatuuril ja pimedas, kusjuures eraldub palju soojust:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 536{,}32 \text{ kJ}.$$

Mõned ained, nagu räni, väävel ja fosfor süttivad fluori atmosfääris. Isegi plaatina ja kuld ühinevad fluoriga, moodustades vastavaid soolasid. Vee puudumisel kattuvad mõned metallid, näiteks vask fluori atmosfääris õhukese kaitsekihiga, mille moodustavad fluori ühendid. See asjaolu võimaldab fluori hoida seestpoolt fluori ühenditega kaetud vaskanumates. Fluor on halogeenidest kõige aktiivsem ja tõrjub kõik teised halogeenid nende ühenditest välja. Fluori kasutatakse kõrget temperatuuri taluvate määrdeõlide, keemilisele toimele vastupidavate plastmasside (fluorplastide) ja külmutusseadmetes rakendatavate vedelike (freoonide) saamiseks.

Vesinikfluoriid (fluorvesinik) HF. Vesinikfluoriidi saamiseks toimitakse kaltsiumfluoriidisse soojendamisel väävelhappega:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow.$$

Vesinikfluoriid on väga terava lõhnaga värvuseta gaas. Ta veeldub kergesti (temperatuuril +19,5 °C). Vesinikfluoriidi aur ärritab tugevalt hingamiselundeid. Niiskes õhus vesinikfluoriid «suitseb».

Vesinikfluoriidi keemilised omadused olenevad vee manulusest. Kuivas olekus ei reageeri vesinikfluoriid suurema osa metallidega. Vesinikfluoriidi hoitakse ja transporditakse eboniidist valmistatud või seestpoolt parafiiniga kaetud nõudes. Vesinikfluoriidi vesilahust nimetatakse vesinikfluoriidhappeks.

Vesinikfluoriidhape on tüüpiline, kuid nõrk mürgine hape. Ei ta söövitab klaasi nagu vesinikfluoriidki, siis tuleb teda hoida samasugustes anumates. Müügil olev hape on vesinikfluoriidi 40%-line vesilahus, mille tihedus on 1,13. See hape reageerib enamiku metallidega, välja arvatud kuld, plaatina ja mõned teised, näiteks plii. Mõningate metallidega moodustab ta ühendeid, mis katavad metalli pinna kaitsekihiga.

Peale lihtsoolade moodustab vesinikfluoriidhape ka vesinik-soolasid, näiteks KHF_2. Sel põhjusel võib vesinikfluoriidhapet pidada kahealuseliseks happeks ja kujutada valemiga H_2F_2. Vesinikfluoriidhappe märkimisväärseks omaduseks on võime reageerida ränidioksiidiga SiO_2, mis on klaasi peamine koostisosa. Reaktsioon toimub vastavalt võrrandile

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Reaktsiooni produkt ränitetrafluoriid SiF_4 on lenduv ühend. Seetõttu kasutatakse vesinikfluoriidhapet klaasi söövitamiseks. Selleks kaetakse klaasi pind mõne ainega, mida vesinikfluoriidhape ei mõjusta, näiteks parafiiniga või vahaga. Nendest kohtadest, kuhu peab tulema kiri, joonis või mingi kujutis, kraabitakse kattekiht ära ja klaasisse toimitakse vesinikfluoriidhappega või gaasilise vesinikfluoriidiga, mis söövitab klaasi kattest vabastatud kohtades. Sel teel kantakse näiteks jaotused mõõtekolbidele, -silindritele ja -klaasidele, bürettidele, pipettidele jne.

Vesinikfluoriidhappe soolasid nimetatakse fluoriididekss. Enamik fluoriide lahustub vees raskesti.

Fluoriide kasutatakse järgmiselt. Naatriumfluoriidiga NaF ja kaaliumfluoriidiga KF immutatakse puitu kaitseks mädanemise vastu. Kaltsiumfluoriidi CaF_2 kasutatakse metallurgias räbustina. Ta on lähtematerjaliks metallilise kaltsiumi ja, nagu eespool kirjeldatud, vesinikfluoriidhappe saamisel. Mineraal krüoliiti $AlF_3 \cdot 3NaF$ rakendatakse alumiiniumi ja klaasi tootmisel.

Hapnikfluoriid OF_2 on värvuseta, omapärase lõhnaga, mürgine gaas. Selles ühendis on hapniku ja fluori aatomid seotud kovalentse sidemega. Positiivne valents ei ole fluorile iseloomulik. Tema tüüpiliseks valentsiks on -1.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Tuua a) broomi, b) joodi, c) fluori keemilised sümbolid, aatommassid ja aatomituumade laengud. Seletada, mis tähendus on nimetusel «halogeenid». 2. Missugune on a) broomi, b) joodi, c) fluori valents ühendites vesiniku, metallide ja hapnikuga? 3. Jutustada a) broomi, b) joodi, c) fluori levikust looduses. 4. Kuidas saadakse a) broomi, b) joodi, c) fluori? 5. Missugused on a) broomi, b) joodi, c) fluori füüsikalised omadused? 6. Mida nimetatakse sublimeerimiseks? 7. Jutustada a) broomi, b) joodi, c) fluori keemilistest omadustest. 8. Kus kasutatakse broomi, joodi ja fluori? 9. Jutustada a) vesinikbromiidi, b) vesinikjodiidi, c) vesinikfluoriidi koostisest, füüsikalistest ja keemilistest omadustest. 10. Kuidas saadakse vesinikfluoriidhapet? 11. Jutustada a) vesinikbromiidhappe, b) vesinikjodiidhappe, c) vesinikfluoriidhappe oma-

dustest ja kasutamisest. 12. Mis on a) bromiidid, b) jodiidid, c) fluoriidid? Tuua näiteid. 13. Nimetada a) HBr, b) HI, c) HF tähtsamaid soolasid. Kus neid kasutatakse? 14. Seletada keemilisi protsesse, mis toimuvad klaasi söövitamisel vesinikfluoriidhappega.

§ 19. HALOGEENIDE VÕRDLEV ISELOOMUSTUS

Halogeenide tundmaõppimisel selgub, et nende keemilised omadused on väga sarnased. See on tingitud asjaolust, et kõigi halogeenide aatomite välises elektronikihis on seitse valentselektroni.

Halogeenid kuuluvad kergesti reageerivate mittemetallide hulka. Suure keemilise aktiivsuse tõttu halogeene looduses vabas olekus peaaegu ei leidu. Halogeenide vesinikuühendid on terava lõhnaga, niiskes õhus «suitsevad» gaasid, mis lahustuvad vees, tekitades happeliste omadustega lahuseid, nn. vesinikhalogeniidhappeid. Nende hapete vesinik asendub kergesti metallidega, kusjuures tekivad vastavad soolad. Halogeenvesinikhapete soolad moodustuvad ka halogeenide otsesel ühinemisel metallidega.

Halogeene iseloomustab suur keemiline sugulus metallide ja vesinikuga. Hapnikuga halogeenid otseselt ei ühine; sellele vaatamata eksisteerivad halogeenide hapnikuühendid, mida saadakse kaudsel teel.

Et elementidel F, Cl, Br ja I on lihtainetena palju ühiseid omadusi ning ka nende ühendid on üksteisega sarnased, siis on need elemendid koondatud ühte loomulikku rühma, mida nimetatakse halogeenide rühmaks.

Kuid halogeenide omadustes esineb ka tunduvaid erinevusi. See on tingitud halogeenide erinevatest aatommassidest ning elektronikihtide erinevatest arvudest halogeenide aatomite elektronkatetes. Seoses aatommassi ja elektronikihtide arvu suurenemisega muutuvad seaduspäraselt halogeenide füüsikalised ja keemilised omadused. Elektronikihtide arvu kasvamisel nõrgeneb jõud, millega tuum tõmbab valentselektrone enda poole. Seetõttu on kõige aktiivsem halogeen fluor, sest tema valentselektronid on kõige kindlamalt seotud aatomi tuumaga. Tabelist 3 näeme, et halogeenide mittemetalsete omaduste nõrgenemine toimub fluorist joodi suunas. Samas suunas väheneb ka nende vesinikuühendite püsivus.

Eespool tooduga on seletatav ka see, et üks halogeen tõrjub teisi nende ühenditest välja. Nii näiteks tõrjub fluor välja kloori, broomi ja joodi nende ühenditest vesiniku või metallidega. Kloor tõrjub välja broomi ja joodi (mitte fluori), broom aga on suuteline välja tõrjuma ainult joodi. Samasugune on olukord halogeenide hapnikuühendite puhul: mida kindlamalt halogeen oma elektrone kinni hoiab, seda raskem on hapniku aatomitel neid enda külge tõmmata. Sel põhjusel on joodi hapnikuühendid püsivamad kui broomi ja kloori hapnikuühendid. Fluori hapnikuühendeid on isegi kaudsel teel väga raske saada.

Tabel 3

Halogeenide võrdlev iseloomustus

Keemiline sümbol	Aatommass (ümardatult)	Aatomituuma laeng	Tihedus	Sulamistemperatuur °C	Keemistemperatuur °C	Värvus gaasilises olekus	Reageerimine vesinikuga
F	19	9	1,108 (vedelalt temperatuuril —187 °C)	—218	—188,2	Rohekaskollane	Ühineb plahvatusega pimedas ja soojendamiseta
Cl	35,5	17	1,56 (vedelalt temperatuuril 0 °C)	—101	—34	Kollakasroheline	Ühineb ainult valguse käes või soojendamisel
Br	80	35	3,12 (vedelalt temperatuuril 0 °C)	—5,7	+59	Punakaspruun	Ühineb ainult soojendamisel; ühend on püsiv
I	127	53	4,93 (tahkelt temperatuuril 4 °C)	+113	+184	Mustjasvioletne	Ühineb ainult soojendamisel; ühend on ebapüsiv

Halogeenide füüsikaliste omaduste seaduspärane muutumine väljendub nende tiheduse suurenemises, sulamis- ja keemistemperatuuride tõusus jne.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Miks on halogeenidel palju ühiseid keemilisi omadusi? 2. Missugune on halogeenide keemiline loomus? 3. Miks ei leidu halogeene looduses lihtainetena? 4. Missugused on halogeenide vesinikuühendite ühised omadused? 5. Kuidas suhtuvad halogeenid metallidesse, vesinikusse ja hapnikusse? 6. Miks on halogeenid koondatud ühte loomulikku rühma? 7. Millest on tingitud üksikute halogeenide omaduste erinevus? 8. Kuidas muutuvad halogeenide füüsikalised ja keemilised omadused nende aatommasside ja aatomituumade laengute suurenemisel? 9. Kirjutada järgmiste ainete vaheliste reaktsioonide võrrandid molekulaarsel ja ioonilisel kujul: a) kaaliumbromiid ja kloor, b) kaltsiumjodiid ja broom, c) alumiiniumbromiid ja kloor. Näidata, missugune aine on igas reaktsioonis oksüdeerija.

IX PEATÜKK

Leelismetallid

Leelismetallide hulka kuuluvad liitium, naatrium, kaalium, rubiidium ja tseesium. Nimetus «leelismetallid» on tingitud sellest, et nende metallide hüdroksiidid on tugevad leelised. Kõigi nende elementide aatomitel on väliskihis üks elektron, millega on seletatav leelismetallide suur sarnasus üksteisega. Leelismetallide aatomid annavad kergesti oma väliskihi elektroni ära, muutudes negatiivselt laetud ioonideks. Kui metalli tähistame sümboliga R, siis väljendab seda protsessi elektron-ioonvõrrand

$$R = R^+ + e.$$

Leelismetallide aatomid ei liida endaga ühelgi juhul elektrone, s. t. neil puudub negatiivne valents.

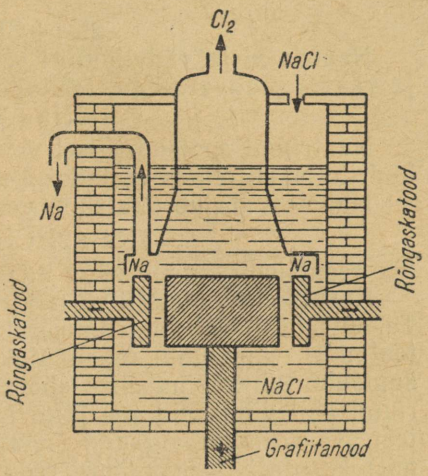
Suure keemilise aktiivsuse tõttu leelismetalle looduses vabas olekus ei leidu. Kõige rohkem levinud on neist naatrium ja kaalium, millel on ka suurim praktiline tähtsus.

§ 20. NAATRIUM JA SELLE ÜHENDID

Naatriumi keemiline sümbol on Na (valemites lugeda «naatrium»), aatommass ümardatult 23, tuumalaeng 11^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 1.

Levik looduses. Naatriumi leidub looduses mitmesuguste keemiliste ühenditena. Ta kuulub paljude väga levinud silikaatide koostisse. Tähtsaim naatriumi ühend on naatriumkloriid NaCl. Mitmel pool maakera pinnal moodustab naatriumkloriid settekivimite all võimsaid kivisoolalademeid (NSV Liidus Solikamski, Artjomovski, Iletski ja teised leiukohad). Lahustunult sisaldub NaCl ookeanide, merede, soolajärvede ja paljude mineraalallikate vees.

Saamine. Puhast metallilist naatriumi saadakse sulatatud NaCl või NaOH elektrolüüsimisel (joon. 22). Selleks kasutatakse elektrolüüsivanni, mille terasseinad on seestpoolt vooderdatud tulekindla materjaliga. Grafiitanoodi ja rõngakujulise raudkatoodi vahele on asetatud võrkdiafragma. Kõrge sulamistemperatuuri tõttu (800 °C) ei kasutata elektrolüüsimiseks puhast naatriumkloriidi, vaid kergemini sulavat segu NaCl + 25% NaF + 12% KCl, mille



Joon. 22. Tööstuslik elektrolüüsivann sulatatud naatriumkloriidi elektrolüüsimiseks

elektrolüüs toimub temperatuuril 610...650 °C. Tekkiv metalliline naatrium koguneb rõngaskatoodi ülemise osa juurde ja suundub sealt toru kaudu kogumisanumasse. Vastavalt protsessi kulgemisele lisatakse elektrolüüsivanni naatriumkloriidi. Anoodi kohale on paigutatud kuppel, mille kaudu väljub elektrolüüsi teine produkt — anoodil eralduv gaasiline kloor.

Füüsikalised omadused. Õhuga mitte kokkupuutuv naatrium on tugeva metalliläikega hõbevalge aine. Ta on veest kergem (tihedus 0,97) ja nii pehme, et teda saab noaga lõigata. Naatriumi sulamistemperatuur on 98 °C, keemistemperatuur 890 °C.

Keemilised omadused. Naatrium on väga reageerimisvõimeline aine. Õhu käes oksüdeerub ta kiiresti, kusjuures tema pind kattub oksüdeerumisproduktide kobeda kihiga. Seepärast hoitakse teda tavaliselt petrooleumis. Soojendamisel õhu käes süttib naatrium kergesti põlema. Kui ta seejärel asetatakse hapnikusse, siis jätkab ta põlemist, tekitades paksu valget sööbivat suitsu, mis koosneb tahkete oksüdeerumisproduktide osakestest. Hapnikuliia tingimustes tekib naatriumi põlemisel naatriumperoksiid Na_2O_2:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2.$$

Normaalset oksüdeerumisprodukti — naatriumoksiidi Na_2O — võib saada Na_2O_2 edasisel töötlemisel.

Naatrium reageerib intensiivselt veega, ujudes seejuures tema pinnal (joon. 23). Tekkiv vesinik eraldub; lahusesse jääb naatriumhüdroksiid NaOH:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Kloori atmosfääris, milles leidub veidi niiskust, süttib naatrium põlema:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl.$$

Naatriumi ja väävlipulbri segu hõõrumisel ühinevad naatrium ja väävel plahvatusega, tekitades naatriumsulfiidi Na_2S:

$$2Na + S = Na_2S.$$

Naatriumi soojendamisel vesiniku atmosfääris tekib naatriumhüdriid NaH, milles vesinik on negatiivselt ühevalentne.

Hapetest tõrjub naatrium vesiniku välja, näiteks

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2.$$

See reaktsioon kulgeb väga intensiivselt.

Kasutamine. Metallilist naatriumi kasutatakse üsna laialdaselt. Ta on tooraineks naatriumperoksiidi ja teiste naatriumi ühendite tootmisel. Naatriumi rakendatakse ka orgaaniliste ainete, näiteks kautšuki sünteesimisel. Laboratooriumides kõrvaldatakse naatriumi abil viimaseid vee jälgi mõningatest orgaanilistest lahustitest. Naatriumiamalgaami (naatriumi Na ja elavhõbeda Hg sulamit) kasutatakse mõnikord redutseerijana. Lennukimootorites tarvitatakse naatriumi klappide jahutamiseks. Õõnsasse klappi paigutatud naatrium sulab mootori töötamisel, masina põrutused loksutavad vedelat naatriumi kinnises õõnsuses ja soodustavad sel teel soojuse ärakandumist klapi kuumadelt seintelt.

Naatriumi ühendid. Naatriumoksiid Na_2O on valge tahke aine, mille reageerimisel veega tekib naatriumhüdroksiid NaOH:

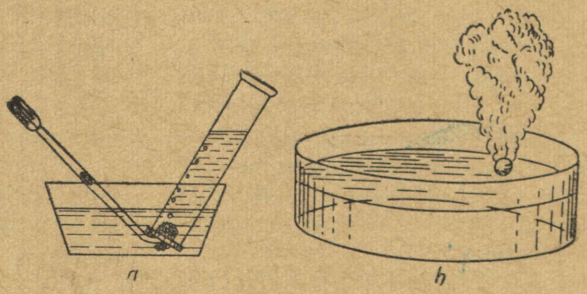
$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Naatriumhüdroksiid NaOH on alus. Järelikult on naatriumoksiid Na_2O aluseline oksiid.

Naatriumperoksiidi Na_2O_2 (struktuurivalem Na—O—O—Na) saadakse naatriumi põletamisel alumiiniumist anumates. Reaktsiooni võrrand on toodud eespool. Madalal temperatuuril reageerib naatriumperoksiid veega, tekitades vesinikperoksiidi ja naatriumhüdroksiidi:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2.$$

Sellel reaktsioonil põhineb Na_2O_2 kasutamine mitmesuguste materjalide pleegitamiseks.



Joon. 23. Naatriumi ja vee vastastikune toime:
a — vesiniku kogumine; *b* — vee lagunemine

Naatriumperoksiid reageerib süsihappegaasiga:

$$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2.$$

Selle reaktsiooni tõttu kasutatakse Na_2O_2 gaasimaskides ja allveelaevades.

Naatriumperoksiidi, kloorlubja ja mõningate teiste ainete segu nimetatakse tehnikas *oksüliidiks*. Vee toimel sellesse segusse eraldub hapnik.

Naatriumhüdroksiid (seebikivi) NaOH on värvuseta, läbipaistmatu kristalne mass, mille tihedus on 2,3 ja sulamistemperatuur 318 °C. Et NaOH on väga hügroskoopne aine, siis muutub ta niiskes õhus vedelaks.

Vees lahustub naatriumhüdroksiid hästi, kusjuures mitmesuguse koostisega hüdraatide tekkimise tõttu eraldub suurel hulgal soojust. Kui õhus leidub CO_2, siis kattub naatriumhüdroksiid valge soodakoorikuga (Na_2CO_3), mis kaitseb teda CO_2 edasise mõju eest:

$$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O.$$

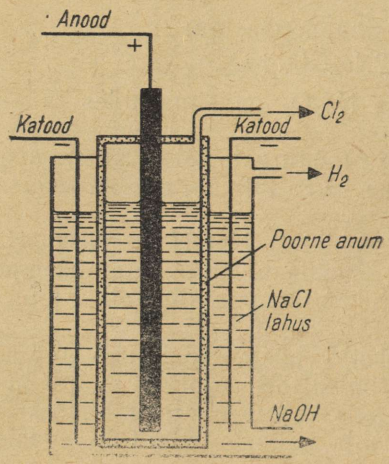
Naatriumhüdroksiid ja selle kontsentreeritud lahused lagundavad loomse ja taimse päritoluga kudesid ja materjale. Töötamisel tahke naatriumhüdroksiidiga ja selle kontsentreeritud lahustega tuleb seetõttu olla väga ettevaatlik. Eriti tuleb hoida silmi.

Kui silma satub kas või väikegi kübe mingit leelist (NaOH, KOH jne.), *rääkimata suuremast tükikesest, samuti kui silma satub mõni piisk leelise lahust, tuleb need viivitamatult silmast kõrvaldada, pestes viimast suure hulga külma veega. Pärast seda võib silma pesta boorhappe* (H_3BO_3) *lahja lahusega ja uuesti loputada veega.*

Naatriumhüdroksiid on üks tähtsamaid põhi-keemiatööstuse produkte. Suurel hulgal tarvitatakse teda naftatööstuses bensiini ja petrooleumi puhastamiseks. Seebivabrikutes keedetakse tema abil seepi. Suurtes kogustes kulub naatriumhüdroksiidi koduse majapidamise ja mitmesuguste tööstusettevõtete vajaduste rahuldamiseks. Naatriumhüdroksiid kuulub laboratoorses praktikas kõige rohkem tarvitatavate keemiliste reaktiivide hulka.

Käesoleval ajal saadakse naatriumhüdroksiidi naatriumkloriidi vesilahuse elektrolüüsimise teel. Protsessi teostatakse asbestdiafragmadega varustatud elektrolüüsivannis, kus katoodiks on raudvõrk, anoodiks tehisgrafiidist elektroodid (joon. 24).

Elektrolüüsi protsess kulgeb katkestamatult. Anoodiruumi lisatakse pidevalt naatriumkloriidi kontsentreeritud lahust, katoodiruumist aga väljub lahus, mis sisaldab tekkinud naatriumhüdroksiidi ja kasutamata jäänud naatriumkloriidi. Protsessi kiirendamiseks hoitakse lahuse temperatuur elektrolüüsivannis 70...90 °C kõrgusel. NaOH ja NaCl sisaldava lahuse aurustamisel kristalliseerub vähem lahustuv NaCl, mis eraldatakse ja suunatakse uuesti



Joon. 24. Naatriumhüdroksiidi saamise seadme skeem

elektrolüüsimisele. Et saada tahket naatriumhüdroksiidi, aurustatakse järelejäänud lahus kuivaks. Valmisprodukti hoitakse kinnijoodetud raudsilindrites.

Suure tähtsusega on mitmesugused naatriumi soolad. Nende hulgas seisab esikohal naatriumkloriid, millest andsime ülevaate peatükis «Halogeenid».

Naatriumsulfaati Na_2SO_4 leidub suurel hulgal Kaspia mere Kara-Bogazi lahes, kus ta esineb kristallhüdraadina, mille koostis on $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Seda ühendit kasutatakse glaubrisoola nime all meditsiinis, klaasi tootmisel, paberitööstuses ja teistes tööstusharudes, ultramariini valmistamisel jne.

Naatriumkarbonaat Na_2CO_3 esineb kas veevaba ühendina (kaltsineeritud sooda) või kristallhüdraadina $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (kristallsooda), mis mõlemad on väga suure tööstusliku tähtsusega. Soodat kasutatakse laialdaselt metallurgia-, tekstiili-, paberi-, nafta-, laki- ja värvi- ning toiduainete tööstuses, seebi ja klaasi tootmisel, vee pehmendamisel jne. Naatriumvesinikkarbonaati ($NaHCO_3$) tuntakse «söögisooda» nimetuse all. Teda kasutatakse meditsiinis maomahla soolhappe neutraliseerimiseks, kurgu loputamiseks ja teisteks otstarveteks.

Naatriumi ühendeid vajavad elusorganismid, eriti loomorganismid. Naatriumi bioloogilised funktsioonid inimese ainevahetuses on väga mitmesugused. Inimese organism vajab keedusoola aastas 5...10 kg.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada leelismetallide aatomite ehitusest, neist tekkivatest ioonidest ning nende valentsist. 2. Jutustada naatriumi a) levikust looduses, b) saamisest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) kasutamisest, f) bioloogilisest tähtsusest. 3. Mida on teada a) naatriumperoksiidi, b) naatriumoksiidi, c) naatriumhüdroksiidi koostisest, ehitusest, saamisest, kasutamisest ja omadustest? 4. Nimetada tähtsamaid naatriumi soolasid, tuua

nende valemid, jutustada nende kasutamisest ja omadustest. 5. Arvutada, kui palju naatriumhüdroksiidi tekib 3 g-aatomi naatriumi reageerimisel vajaliku hulga veega. 6. Kui palju naatriumkloriidi tekib 2,3 g naatriumi reageerimisel vajaliku hulga klooriga? 7. Kui palju tuleb võtta glaubrisoola ja kui palju vett, et saada 1,5 kg naatriumsulfaadi Na_2SO_4 2%-list lahust? 8. Missuguse molaarse kontsentratsiooniga lahus saadakse 1,004 g NaOH lahustamisel 250 g vees?

§ 21. KAALIUM JA SELLE ÜHENDID. LIITIUM, RUBIIDIUM JA TSEESIUM

Kaalium. Kaaliumi keemiline sümbol on K (valemites lugeda «kaalium»), aatommass ümardatult 39, tuumalaeng 19^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 1.

Levik looduses. Kaaliumi ühendid on looduses vähem levinud kui naatriumi ühendid. Samuti nagu naatrium esineb kaalium mitmesugustes mineraalides ja silikaadituupi kivimites (vt. räni). Kivisoolaladem ete ülemistes kihtides leidub mõnikord kaaliumi kaaliumkloriidina KCl (mineraal sülviini näol) või kaksiksooladena, milles kaalium esineb koos naatriumiga (näiteks mineraal sülviniit $NaCl \cdot KCl$), magneesiumiga ja teiste metallidega. Suuri, tööstusliku tähtsusega kaaliumisoolade lademeid on aga seni avastatud vähe. Nõukogude Liidus on tähtsaimad kaaliumi soolade leiukohad Solikamskis, Põhja-Uraalis, Orenburgi oblastis, Baškiiri ANSV-s, Kasahhi NSV-s ja Valgevene NSV-s.

Saamine ja omadused. Metallilist kaaliumi saadakse samuti nagu naatriumigi sulatatud soolade, näiteks KCl elektrolüüsimisel. Kaalium on nii välimuselt kui ka omadustelt väga sarnane naatriumiga. Ta on hõbevalge, tugeva metalliläikega, väga pehme, kerge (tihedus 0,86), sulab kergesti (sulamistemperatuur 62,3 °C) ja keeb võrdlemisi madalal temperatuuril (760 °C).

Keemiliselt on kaalium aktiivsem kui naatrium. Niiskes õhus oksüdeerub ta kiiremini, muundudes hüdroksiidiks KOH ja seejärel karbonaadiks K_2CO_3. Sel põhjusel hoitakse teda petrooleumis. Veega reageerib kaalium intensiivsemalt kui naatrium (joon. 25), tõrjudes samuti nagu viimanegi veest vesinikku välja:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2.$$

Vesinik süttib seejuures põlema.

Õhu käes soojendamisel muundub kaalium kergesti kaaliumperoksiidiks K_2O_2 (põlemisreaktsioon). Ta ühineb otseselt (eriti soojendamisel) halogeenidega, väävliga ja teiste mittemetallidega. Vesinikuga moodustab kaalium hüdriidi KH. Elavhõbedaga annab ta amalgaami.



Joon. 25. Kaaliumi ja vee vastastikune toime



Joon. 26. Kaaliumi soolade mõju taimede kasvule:
a — mullas puuduvad kaaliumi soolad; *b* — muld sisaldab kaaliumi soolasid

Kasutamine. Metallilist kaaliumi kasutatakse väga piiratud ulatuses. Tema sulamit naatriumiga tarvitatakse soojuskandjana tuumareaktorites.

Kaaliumoksiid K_2O, kaaliumhüdroksiid KOH ja paljud kaaliumi soolad, nagu KCl, KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3 jt. on väga sarnased vastavate naatriumi ühenditega. Peaaegu kõik kaaliumi soolad lahustuvad hästi vees. Lenduvad kaaliumi soolad värvivad põleti värvuseta leegi violetseks (naatriumi soolad värvivad selle kollaseks).

Kaaliumi bioloogiline tähtsus. Kaalium on üks taimedele vajalikke elemente. Ta soodustab taimede kasvu (joon. 26). Kuigi muld sisaldab kaaliumi, on enamik selle looduslikest ühenditest (silikaadid) vees lahustumatud ning seetõttu taimedele kättesaamatud. Pealegi viiakse kaaliumi igal aastal põldudelt ära koos seal kasvatatavate taimede, eeskätt tehniliste kultuuride (lina, kanep, päevalill) ja juurviljade saagiga. Mulla viljakuse säilitamiseks tuleb järelikult kasutada kaaliumi sisaldavaid väetisi.

Kaaliumväetistena kasutatakse sülviini KCl, sülviniiti $KCl \cdot NaCl$ ja harilikku puutuhka, mis peale kaaliumi sisaldab veel fosforit ja teisi taimedele vajalikke elemente. Head kaaliumväetised on ka kaaliumnitraat (kaaliumsalpeeter) KNO_3 ja kaaliumsulfaat K_2SO_4. Solikamski karnalliitidest $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ toodetakse samuti kaaliumväetisi.

Umbes 90% kõigist kaevandatavatest kaaliumi sooladest läheb põldude väetamiseks.

Liitium, rubiidium ja tseesium. Levik looduses. Liitiumi Li, rubiidiumi Rb ja tseesiumi Cs leidub looduses palju vähem kui

naatriumi ja kaaliumi. Liitiumi esineb seejuures sagedamini kui rubiidiumi ja tseesiumi, kuid liitiumimineraalide suuri kogumikke leidub siiski harva. Väga väikestes hulkades võib liitiumi avastada paljude mineraalallikate vees, mullas ning mõningate taimede — peedi, tubaka, humala ja teiste tuhas.

Rubiidiumi ja tseesiumi leidub ainult väikeste (protsendi murdosi mitte ületavate) lisanditena mõnes liitiumi- ja kaaliumimineraalis.

Omadused ja kasutamine. Liitium, rubiidium ja tseesium sarnanevad välimuselt naatriumi ja kaaliumiga. Nende metallide tähtsamad füüsikalised konstandid on toodud tabelis 4.

Liitiumi, rubiidiumi ja tseesiumi keemilised omadused ning ühendid on analoogilised naatriumi ja kaaliumi keemiliste omaduste ning ühenditega. Suurim praktiline tähtsus on vaadeldavatest metallidest liitiumil, kuid naatriumi ja kaaliumi ühenditega võrreldes kasutatakse liitiumi ühendeid siiski väga vähe. Mõnda liitiumi soola, näiteks LiCl ja Li_2CO_3 rakendatakse meditsiinis. Tseesiumi kasutatakse infrapunaste kiirte suhtes tundlike elementide valmistamiseks. Tseesiumi sulameid naatriumi ja kaaliumiga kasutatakse viimaste õhu jälgede kõrvaldamiseks vaakuumitorudest ja kõrgvaakuumi loomiseks raadiolampides.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada kaaliumi a) levikust looduses, b) saamisest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) bioloogilisest tähtsusest, f) kasutamisest. 2. Nimetada tähtsamaid kaaliumi ühendeid, tuua nende valemid, jutustada nende omadustest ja kasutamisest. 3. Loetleda tähtsamaid looduslikke kaaliumi ühendeid ja kaaliumväetisi. 4. Jutustada liitiumi, rubiidiumi ja tseesiumi levikust looduses. 5. Missugused füüsikalised omadused on liitiumil, rubiidiumil ja tseesiumil? 6. Jutustada liitiumi, rubiidiumi ja tseesiumi keemilistest omadustest. 7. Kus kasutatakse liitiumi, rubiidiumi ja tseesiumi? 8. Missugustega järgmistest ainetest reageerib kaaliumhüdroksiid (kirjutada reaktsioonide võrrandid): a) H_2SO_4, b) HNO_3, c) $Ba(OH)_2$, d) CaO, e) CO_2? 9. Kui palju süsinikdioksiidi CO_2 absorbeerib KOH lahus, kui seejuures tekib 0,1 mooli kaaliumkarbonaati? 10. Kaaliumi ja vee vastastikuse toime tulemusel eraldub 0,25 g vesinikku. Kui palju tekib seejuures KOH? Kui palju kaaliumi võtab reaktsioonist osa? 11. Määrata 14,9 g kaaliumkloriidist ja 200 g veest saadava lahuse protsentuaalne kontsentratsioon.

§ 22. LEELISMETALLIDE VÕRDLEV ISELOOMUSTUS

Kõik leelismetallid, kui nad ei puutu kokku õhuga, on tugeva metalliläikega hõbevalged ained. Nad on pehmed ja võrdlemisi väikese tihedusega, sulavad kergesti ja juhivad hästi soojust ning elektrit. Leelismetallid lahustuvad elavhõbedas ja vedelas ammoniaagis. Igaüks neist annab põleti värvuseta leegile iseloomuliku värvuse (vt. tabel 4). Puhtaid leelismetalle saadakse vastavate sulatatud soolade elektrolüüsimise teel. Leelismetallid on äärmiselt reageerimisvõimelised. Kõigis ühendites on neil ainult positiivne valents (+1).

Tabel 4

Leelismetallide võrdlev iseloomustus

Keemiline sümbol	Aatommass (ümardatult)	Aatomituuma laeng	Tihedus	Sulamistemperatuur °C	Keemistemperatuur °C	Leegi värvus	Suhtumine soojendamisse õhu käes	Oksüdeerumisvõime	Hüdroksiidide lahustuvus vees
Li	7	3	0,53	186	1136	Karmiinpunane	Süttivad soojendamisel	Kasvab ↓	Kasvab ↓
Na	23	11	0,97	98	890	Erekollane			
K	39	19	0,86	63	770	Roosakasvioletne	Süttivad toatemperatuuril		
Rb	85	37	1,5	39	680				
Cs	133	55	1,9	28	67				

Õhu käes kattuvad Na ja K (väiksemal määral ka Li) värsked lõikepinnad kiiresti oksüdeerumisproduktide kobeda kihiga. Seepärast ei tohi leelismetallid õhuga kokku puutuda ja neid hoitakse petrooleumis (oma kerguse tõttu tõuseb liitium petrooleumi pinnale), parafiinis, vahas jne. Tseesiumi hoitakse vaakuumis.

Veega reageerivad leelismetallid intensiivselt skeemi

$$2R + 2H_2O = 2ROH + H_2$$

järgi. Samuti reageerivad nad halogeenidega, väävliga ja teiste mittemetallidega. Niiskes klooris süttivad nad põlema.

Leelismetallide soojendamisel vesinikus tekivad hüdriidid (RH), milles vesinik on negatiivselt laetud elemendiks. Leelismetallide hüdriidid on tahked kristallained. Keemilistelt omadustelt on nad tüüpilised soolad. Seda näitab muuhulgas vesiniku eraldumine anoodil sulatatud liitiumhüdriidi LiH elektrolüüsi protsessis.

Leelismetallide oksiidide üldvalem on R_2O. Tegelikult tekib ainult liitiumoksiid Li_2O metalli ja hapniku otsesel vastastikusel toimel. Teiste leelismetallide analoogilisi oksiide saadakse kaudsel teel. Nende metallide reageerimisel hapnikuga tekivad peroksiidid, näiteks

$$2Na + O_2 = Na_2O_2.$$

Leelismetallide oksiidid on aluseliste omadustega tahked ained, mis veega reageerides tekitavad leelisi:

$$R_2O + H_2O = 2ROH.$$

Leelismetallide hüdroksiidide üldvalem on ROH. Need on vees hästi lahustuvad tahked ained. Nad on väga tugevad leelised, mis kergesti dissotsieeruvad vastavalt skeemile

$$ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-.$$

Leelismetallide võimest tekitada tugevaid leelisi tuleneb nende üldnimetus. Peaaegu kõik leelismetallide soolad lahustuvad hästi vees. Erandi moodustavad LiCl, Li_2CO_3 ja veel mõned teised soolad.

Et elementidel Li, Na, K, Rb ja Cs on lihtainetena palju ühiseid omadusi ning ka nende ühendid on üksteisega sarnased, siis on need elemendid koondatud ühte loomulikku rühma, mida nimetatakse leelismetallide rühmaks.

Suure sarnasuse kõrval aga esineb leelismetallide omadustes ka erinevusi. See on tingitud nende erinevatest aatommassidest ja aatomituumade laengutest, järelikult ka elektronikihtide erinevatest arvudest nende aatomite elektronkatetes. Seoses aatommassi ja elektronikihtide arvu suurenemisega muutuvad seaduspäraselt leelismetallide füüsikalised ja keemilised omadused. Elektronikihtide arvu suurenemine põhjustab valentselektronide kaugenemist tuumast, mille tagajärjel tuuma külgetõmbejõud elektronide suhtes väheneb. Seetõttu on kõige aktiivsem leelismetall tseesium, mille valentselektroni side tuumaga on kõige nõrgem.

Nagu nähtub tabelist 4, võib leelismetallide rühmas täheldada metalliliste omaduste kasvu liitiumist tseesiumi suunas. Selles suunas kasvab ka nende elementide redutseerimisvõime: mida suurem on aatommass ja tuuma laeng, seda intensiivsemalt oksüdeerub vastav metall. Nõnda süttivad liitium ja naatrium õhu käes alles soojendamisel, tseesium aga süttib iseenesest, ilma soojendamiseta. Samas suunas kasvab metallide aktiivsus reageerimisel veega: liitium ja naatrium lagundavad vett küll intensiivselt, kuid selle reaktsiooniga ei kaasne plahvatust; reaktsiooni tulemusel eralduv vesinik ei sütti iseenesest. Alates kaaliumist kulgevad analoogilised reaktsioonid plahvatusega, kusjuures eralduv vesinik süttib momentaanselt põlema.

Leelismetallide hüdroksiidide lahustuvus vees ja dissotsiatsiooniaste kasvab samuti näidatud suunas. Seega on kõige nõrgem leelis liitiumhüdroksiid LiOH ja kõige tugevam leelis tseesiumhüdroksiid CsOH. Aatomi ehituse teooria seisukohalt on see nähtus seletatav aatomite raadiuste suurenemisega: mida kaugemal asetseb hüdroksüüli hapnik leelismetalli aatomi tuumast, seda väiksema jõuga suudab tuum teda kinni hoida ja seda kergemini toimub dissotsiatsioon, s. t. seda suuremal arvul sisaldab leelise lahus hüdroksiidioone.

Leelismetallide füüsikaliste omaduste seaduspärane muutumine väljendub nende tiheduse järkjärgulises suurenemises ning keemis- ja sulamistemperatuuri järkjärgulises languses. Nõnda on liitium kõige kergem, tseesium aga kõige kergemini sulav metall (vt. tabel 4).

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Kõrvutada leelismetallide füüsikalisi omadusi. 2. Jutustada leelismetallide ühistest keemilistest omadustest. 3. Millega on seletatav leelismetallide keemilise aktiivsuse kasvamine aatomituuma laengu suurenemisel? 4. Missugused on leelismetallide oksiidide ja hüdroksiidide tüübid? 5. Millega on seletatav leelismetallide hüdroksiidide kui leeliste tugevuse suurenemine nende hüdroksiidide molekulmassi kasvamisel? 6. Millest on tingitud leelismetallide aatomite omaduste erinevus?

X PEATÜKK

D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus ja keemiliste elementide perioodilisuse süsteem

Keemia ajaloos oli silmapaistvaks sündmuseks perioodilisusseaduse avastamine ja selle alusel keemiliste elementide esimese loomuliku klassifikatsiooni — perioodilisuse süsteemi loomine. Seda tegi 1869. aastal geniaalne vene teadlane D. I. Mendelejev. Perioodilisusseadus on üks tähtsamaid keemia seadusi.

Dmitri Ivanovitš Mendelejev sündis Tobolski linnas 27. jaanuaril (8. veebruaril u. k. j.) 1834. aastal. Gümnaasiumis õppides tundis Mendelejev erilist huvi loodusteaduste vastu. Pärast Tobolski gümnaasiumi lõpetamist jätkas Mendelejev hariduse omandamist Peterburi Pedagoogilises Instituudis. Mendelejev oli väga töökas ja armastas teadust ning tal olid ka erakordselt suured



anded. Juba üliõpilaspõlves kirjutas ta kaks teaduslikku tööd mineraloogia alal. Tol perioodil kujunes kindlaks tema kui juurdleva looduseuurija tulevikutee. Mendelejevit veetles keemia ja ta pühendas palju aega töödele keemia laboratooriumis. Instituudi lõpetas Mendelejev 1855. aastal kuldmedaliga; tervislikel põhjustel oli ta ajutiseks sunnitud elama asuma lõunasse — algul Krimmi ja hiljem Odessasse, kus ta oli gümnaasiumi õpetajaks. Kahe aasta pärast pöördus ta tagasi Peterburi ja hakkas ülikoolis lugema orgaanilist keemiat, jätkates samal ajal edukalt teaduslikku uurimistööd. 1860. aastal võttis Mendelejev aktiivselt osa rahvusvahelisest keemikute kongressist Karlsruhes. 1861. aastal, pärast Venemaale tagasipöördumist, jätkas ta ülikoolis loengute pidamist ja avaldas teose «Orgaaniline keemia», mis oli esimene venekeelne orgaanilise keemia õpik. Selle õpiku eest autasustati Mendelejevit Peterburi Teaduste Akadeemia preemiaga. 1865. aastal kaitses Mendelejev väitekirja keemiadoktori kraadi saamiseks ja ta kinnitati Peterburi Ülikooli tehnilise keemia professoriks. 1867. aastal sai temast anorgaanilise keemia professor. Üldistades oma kogemusi teaduslikku uurimise ja pedagoogilise töö alal, asus Mendelejev 1868. aastal «Keemia aluste» koostamisele. Kirjutades seda teaduslikku teost, mis veel tänapäevalgi pole kaotanud oma tähtsust, avastas Mendelejev keemiliste elementide perioodilisuse seaduse. Samal aastal asutati Mendelejevi aktiivsel osavõtul Vene Keemiaselts (praegu D. I. Mendelejevi nimeline Üleliiduline Keemia Selts).

1880. aastal esitasid tuntuimad vene teadlased Mendelejevi kandidatuuri Peterburi Teaduste Akadeemia liikme kohale, kuid selle ettepaneku lükkas tagasi Akadeemia liikmete tagurlik enamus. 1890. aastal pidi Mendelejev Peterburi Ülikoolist lahkuma, sest haridusminister polnud rahul sellega, et Mendelejev tahtis talle üle anda üliõpilaste poolt esitatud märgukirja.

1893. aastast alates oli Mendelejev Mõõtude ja Kaalude Peapalati juhatajaks. Ta suri 20. jaanuaril (2. veebruaril u. k. j.) 1907. aastal. Mendelejevi tööd metroloogia * alal olid ettevalmistuseks meetermõõdustiku kehtestamisele Venemaal.

Mendelejevi suurimaks teeneks tuleb pidada keemiliste elementide perioodilisuse seaduse avastamist. Selle seaduse avastamisest teatas ta esmakordselt Vene Keemiaseltsi istungil 6. (18.) märtsil 1869.

Oma klassikalises teoses «Keemia alused» käsitles Mendelejev esimest korda anorgaanilist (üld-) keemiat perioodilisuse seaduse alusel. Kogu kaasaegne õpetus ainest, selle ehitusest ja arenemisest põhjeneb keemiliste elementide perioodilisuse seadusel.

Mendelejevi teaduslik tegevus, mis oli seotud tema pedagoogilise ja ühiskondliku tegevusega, oli väga mitmekülgne. Mendelejevi sulest ilmus üle 400 raamatu ja artikli, mis käsitlesid mitmesuguseid küsimusi teaduse, tehnika, tööstuse, põllumajanduse ja pedagoogika alal. Oma pedagoogilist tegevust nimetas Mendelejev kodumaa teenimiseks.

Teadlasena oli Mendelejev materialist, ta pooldas seisukohta, et inimene on suuteline tunnetama looduse seadusi ja kasutama neid vastavalt oma huvidele ja vajadustele.

Mendelejev oli oma aja eesrindlik ühiskonnategelane, ta võitles ägedalt Venemaa majandusliku ja kultuurilise sõltumatuse eest.

Paljudes tööstust käsitlevates teostes arendas Mendelejev mõtet kodumaa maapõuevarade ulatuslikust kasutamisest ning Venemaal keemiatööstuse, eeskätt sooda, väävelhappe ja mineraalväetiste tööstuse loomisest.

Keemiatööstuse kõrval pühendas Mendelejev palju tähelepanu ka teistele tööstusharudele, eriti nafta-, söe- ja metallurgiatööstusele.

Kaukaasias ja mujal toodetava nafta uurimise tulemusena esitas Mendelejev

---

* Metroloogia on õpetus mõõtudest. Metroloogia alale kuuluvad mõõtühikute kehtestamise, etaloonide loomise, mõõtude ja mõõteriistade kontrollimise küsimused.

meetodi nafta pidevaks ümbertöötamiseks. 1887. aastal avaldas ta hüpoteesi nafta tekkimise kohta. Aruandes Donetsi kivisöe uurimise kohta väljendas ta esmakordselt kivisöe maa-aluse gaasistamise ideed. Oma ringsõidul 1889. aastal Uraalis uuris ta kivisöelademete maa-alust põlemist. Nende uurimistööde tulemusena tegi ta rea praktilisi ettepanekuid selle kohta, kuidas juhtida söelademete maa-alust põlemisprotsessi ning saada sel teel väärtuslikke produkte.

Mendelejev propageeris hapniku rakendamist metallurgiatööstuses.

Mendelejev oli üks moodsa agrokeemia rajajaid. Tema isiklike agrotehniliste katsetega põhjendatud seisukohad maaharimise, põlluheina kasvatamise, niisutamise ja keemiliste väetiste kasutamise küsimustes pole kaotanud oma tähtsust ka praegusel ajal.

Seoses gaaside uurimisega teostas Mendelejev rea uurimistöid meteoroloogia ja lennuasjanduse alal. 1887. aasta augustis tõusis ta aerostaadil ilma piloodita õhku, et vaadelda päikesevarjutust ja uurida atmosfääri kõrgemaid kihte.

Arvurikaste reiside kõrval Venemaal külastas Mendelejev ka mitmeid Euroopa ja Ameerika maid, et tutvuda nende tööstusega ning maavarade leiukohtadega ja uurida nende teadust ning majandust.

Väga suurt tähelepanu osutas Mendelejev rahvahariduse küsimustele. Mendelejev mõistis, et tema unistus Venemaa tööstuslikust tõusust tema loodusvarade ratsionaalse kasutamise alusel võib teostuda ainult seoses rahvahariduse levikuga.

Mendelejevi poolt seatud ülesandeid ei olnud võimalik lahendada revolutsioonieelse Venemaa tingimustes. Tema unistused täitusid alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni. Nõukogude rahvas austab suure teadlase-patrioodi mälestust.

§ 23. PERIOODILISUSSEADUS

Peatumata keemiliste elementide klassifikatsiooni loomise ajaloo juures, märgime ainult, et paljude teadlaste püüded sel alal ei andnud tulemusi. Ebaõnnestumise põhjuseks oli asjaolu, et elemente ja üksteisega sarnaste elementide rühmi vaadeldi mitte seoses teistega, vaid üksteisest eraldatult.

Erinevalt teistest teadlastest oli D. I. Mendelejev kindlalt veendunud, et keemiliste elementide vahel valitseb neid kõiki ühtseks tervikuks ühendav seos. Elementide omaduste sarnasuse ja erinevuse uurimisel jõudis Mendelejev järeldusele, et need omadused olenevad aatommassist, mis jääb alati ühesuguseks, vaatamata sellele, missugusesse keemilisse ühendisse aatom kuulub. Sel põhjusel võttis Mendelejev elementide klassifikatsiooni aluseks aatommassi.

Asetades kõik tol ajal tuntud elemendid (63) vesinikust kuni uraanini üksteise järele aatommasside kasvu järjekorda ning võrreldes lihtainete omadusi ja elementide ühendite vorme ja omadusi, avastas Mendelejev, et elementide omadused muutuvad seaduspäraselt.

Et tutvuda selle seaduspärasusega, paigutame esimesed 18 elementi (vesinikust argoonini) aatommasside kasvu järjekorda (tabel 5).

Jättes algul vesiniku kõrvale, vaatleme sellele järgnevaid elemente (aatommassid on antud sulgudes ümardatult).

Tabel 5

Esimesed 18 keemilist elementi aatommasside kasvu järjekorras

Elemendi sümbol	*H*	*He*	**Li**	**Be**	B	C	N	O	F	*Ne*	**Na**	**Mg**	**Al**	Si	P	S	Cl	*Ar*
Aatommass	1,0	4,0	6,9	9,0	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	20,2	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9
Nimetus	Vesinik	Heelium	Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neoon	Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
Periood	I periood		II periood								III periood							

Kõige rasvasemas kirjas on laotud metallide sümbolid, vähem rasvases kirjas niisuguste metallide sümbolid, millel on ka mittemetallide omadusi, harilikus kirjas mittemetallide sümbolid, kursiivkirjas (kaldkirjas) inertgaaside sümbolid, kirjutuskirjas vesiniku sümbol. Aatommassid on antud ümardatult (esimese kohani pärast koma).

Heelium He (4). Inertgaas. Ei moodusta ühendeid. Valents on null.

Liitium Li (7). Ühevalentne metall. Moodustab oksiidi Li_2O. Reageerib veega, tõrjudes sellest välja vesiniku ja tekitades leelise LiOH.

Berüllium Be (9). Kahevalentne metall. Moodustab oksiidi BeO. Pulbrina reageerib veega, kuigi väga aeglaselt, tekitades hüdroksiidi $Be(OH)_2$, mis peaaegu ei lahustu vees.

Boor B (11). Kolmevalentne mittemetall. Booroksiid B_2O_3 on anhüdriid, mis vastab väga nõrgale boorhappele H_3BO_3.

Süsinik C (12) on mittemetall. Ta ei asenda hapetes vesinikku. Moodustab süsinikdioksiidi (süsihappeanhüdriidi) CO_2 ja nõrga süsihappe H_2CO_3, milles tal on kõrgeim valents hapniku suhtes, nimelt neli; vesiniku suhtes on ta samuti neljavalentne (CH_4).

Lämmastik N (14) on tüüpiline mittemetall. Tekitab kõige tugevamate hapete hulka kuuluva lämmastikhappe HNO_3, milles tema valents on viis; sellele happele vastav anhüdriid on dilämmastikpentoksiid N_2O_5. Vesinikuga moodustab lämmastik ammoniaagi NH_3, milles ta on kolmevalentne.

Hapnik O (16) on tüüpiline mittemetall. Moodustab vee H_2O, milles hapniku valents on kaks.

Fluor F (19) on mittemetallidest kõige aktiivsem. Moodustab vesinikuga vesinikfluoriidi HF, mille vesilahus on hape. Metallidega ühinedes tekitab fluor soolasid.

Neoon Ne (20) on inertgaas. Sarnaneb heeliumiga.

Vaadeldes elemente liitiumist kuni neoonini, näeme, et aatommassi kasvamisel nende omadused muutuvad. Kui liitiumil on tüüpilise metalli omadused, siis igal järgmisel elemendil nõrgenevad metallilised ja tugevnevad mittemetallilised omadused kuni fluorini, mis on kõige tüüpilisem mittemetall. Elementide valents hapniku suhtes kasvab liitiumist lämmastikuni iga järgmise elemendi juures ühe võrra, valents vesiniku suhtes aga kahaneb süsinikust fluorini analoogiliselt ühe võrra. Fluorile järgneb inertgaas neoon, mis sarnaneb heeliumiga.

Vaatleme neoonile järgnevate elementide omadusi.

Naatrium Na (23) on ühevalentne, liitiumiga sarnanev aktiivne metall, mis reageerib intensiivselt veega, tõrjudes sellest välja vesiniku ja tekitades vees hästi lahustuva leelise NaOH.

Magneesium Mg (24) on kahevalentne, berülliumiga sarnanev metall, mis reageerib veega ainult soojendamisel. Moodustab magneesiumoksiidi MgO ja magneesiumhüdroksiidi $Mg(OH)_2$.

Alumiinium Al (27) on kolmevalentne. Lihtainena on ta metall. Tema hüdroksiid $Al(OH)_3$ moodustab lahustuvaid soolasid nii hapetega kui ka leelistega.

Räni Si (28) on neljavalentne, süsinikuga sarnanev mittemetall. Moodustab ränidioksiidi (ränihappeanhüdriidi) SiO_2, mis vastab ränihappele H_2SiO_3. Vesiniku suhtes on ta neljavalentne (SiH_4).

Fosfor P (31) on mittemetall, mis keemilistelt omadustelt meenutab lämmastikku. Moodustab difosforpentoksiidi (fosforhappeanhüdriidi) P_2O_5, milles ta on viievalentne. Vesinikuga moodustab fosfor fosfiini PH_3, milles ta on kolmevalentne.

Väävel S (32) on hapnikuga sarnanev mittemetall. Moodustab vääveltrioksiidi (väävelhappeanhüdriidi) SO_3, milles ta on kuuevalentne. Vesinikuga moodustab väävel vesiniksulfiidi H_2S, milles ta on kahevalentne.

Kloor Cl (35,5) on aktiivne mittemetall, mis sarnaneb fluoriga. Kõrgeimas oksiidis Cl_2O_7 on kloor seitsmevalentne. Vesinikuga moodustab vesinikkloriidi HCl, mille vesilahus on hape. Metallidega ühinedes tekitab kloor soolasid.

Argoon Ar (40) on inertgaas, mis sarnaneb heeliumi ja neooniga.

Seega kordavad elementide omadused naatriumist kuni argoonini peaaegu täielikult elementide omadusi liitiumist kuni neoonini. Iga kaheksanda elemendi järel kohtame eelmise kaheksa elemendiga sarnaseid elemente.

Aatommasside suuruse järgi üksteise kõrvale asetatud elementide omadused muutuvad järjekindlalt ja perioodiliselt. Selle elementide omaduste muutumise perioodilisuse avastas D. I. Mendelejev. Ta sõnastas perioodilisusseaduse järgmiselt: *lihtainete omadused, samuti ka elementide ühendite vormid ja omadused on perioodilises sõltuvuses elementide aatommasside suurusest.*

Perioodilisus ei väljendu ainult selles, et teatava arvu elementide järel omadused korduvad (esinevad uuesti leelismetallide, halogeenide ja teiste omadused), vaid ka selles, et elementide omaduste muutumine, alates ühevalentsest leelismetallist ning lõpetades halogeeni ja inertgaasiga, toimub kindlas ja alati ühesuguses järjekorras.

§ 24. KEEMILISTE ELEMENTIDE PERIOODILISUSE SÜSTEEM

Järjekindlalt muutuvate omadustega elementide rida leelismetallist kuni halogeenini nimetas Mendelejev perioodideks. Kahes vaadeldud perioodis — leelismetall liitiumist kuni halogeen fluori ja inertgaas neoonini ning leelismetall naatriumist kuni halogeen kloori ja inertgaas argoonini — on kummaski 8 elementi. Mendelejev nimetas neid väikesteks perioodideks.

Asetame nende kahe perioodi elemendid üksteise alla (tabel 6).

Tabel 6

Teise ja kolmanda perioodi elemendid

Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neoon
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
7	9	11	12	14	16	19	20
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—	—

Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
23	24	27	28	31	32	35,5	39
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—

Järgmises kahes suures perioodis on kummaski 18 elementi, kolmas suur periood sisaldab 32 elementi ja viimases, lõpetamata perioodis on teada 17 elementi.

Suured perioodid samuti nagu väikesed ka perioodid algavad liitiumi ja naatriumiga sarnanevate leelismetallidega, kuid edaspidi toimub elementide metalliliste omaduste nõrgenemine pikkamööda, mille tagajärjel mittemetallid paiknevad alles perioodi lõpus. Suured perioodid lõpevad samuti nagu väikesed ka perioodid inertgaasidega. Järelikult erinevad suured perioodid väikestest mitte ainult elementide suurema arvu poolest, vaid ka selle poolest, et neis on enamik elemente metallid.

Suurtes perioodides võib tähele panna veel ühte seaduspärasust, mille alusel saab iga suure perioodi jagada kaheks osaks, mis vastavad väikestele perioodidele. See seaduspärasus hõlmab elementide valentsi nende kõrgeimates oksiidides. Igas suures perioodis kasvab see valents järjekindlalt ühest seitsmeni, edasi tuleb kolm üksteisega väga sarnast elementi, seejärel langeb valents uuesti üheni, tõuseb seitsmeni ja muutub siis nulliks (vt. Mendelejevi tabel). Seetõttu avaneb võimalus asetada suurte perioodide elemendid vastava valentsiga väikeste perioodide elementide alla, nii et tekivad ühesuguse valentsiga elementide püstread (rühmad). Jagades elemendid perioodideks ja asetades ühe perioodi teise alla nii, et sarnase valentsiga elemendid sattusid üksteise alla, koostas Mendelejev tabeli, mille ta nimetas keemiliste elementide perioodilisuse süsteemiks.

Hiljem täiendati seda tabelit uute, pärast Mendelejevit avastatud elementidega.

Perioodilisuse süsteem koosneb seitsmest perioodist, millest kolm esimest (I, II, III) on väikesed ja neli ülejäänut (IV, V, VI,

VII) suured perioodid. Esimeses perioodis on ainult kaks elementi (vesinik ja heelium) ja see periood moodustab esimese rea, seitsmes periood pole täielik ja moodustab viimase rea. Tabelis on kokku kümme rida; iga väike periood hõlmab ühe rea, iga suur periood aga kaks rida. Iga elemendi sümboli juurde on märgitud elemendi aatommass ja number, mis näitab elemendi järjekorda tabelis (nn. järjenumber).

Tabeli kaheksandas reas järgnevad lantaanile 14 elementi, mida nimetatakse lantaniididekseks. Neid lantaaniga sarnanevaid elemente leidub looduses harva. Mendelejev nimetas neid haruldasteks muldelementideks. Kaasaegses perioodilisuse süsteemi tabelis paigutatakse need elemendid eraldi allapoole, kusjuures lantaani ruudus märgitakse ainult ära nende asetus.

Elemendid jagunevad üheksaks rühmaks, mis paiknevad tabeli püstlahtrites. Iga rühm sisaldab ühesuguse valentsiga elemente. Esimest kaheksat rühma tähistatakse rooma numbritega I ... VIII. Viimase rühma moodustavad inertgaasid, mille valents on null. Seepärast tähistatakse seda rühma nulliga ja nimetatakse nullrühmaks.

Elementide sümboleid ei asetata tabelis ruutude keskele, vaid nihutatakse kas vasakule või paremale. Seda tehakse selleks, et väikeste ja suurte perioodide omadustelt (mitte üksnes valentsi poolest) sarnased elemendid satuksid üksteise alla. Kõik rühmad, välja arvatud kaheksas rühm ja nullrühm, jagunevad seejuures alarühmadeks, millest igaüks sisaldab omavahel kõige sarnasemaid elemente.

Seda alarühma, millesse kuuluvad nii väikeste kui ka suurte perioodide elemendid, nimetatakse pea-alarühmaks. Kõrvalalarühmaks nimetatakse seda alarühma, mis koosneb ainult suurte perioodide elementidest.

Sellise asetuse puhul on näiteks seitsmendas rühmas kõik halogeenid üksteise all ja moodustavad pea-alarühma; metallid mangaan, tehneetsium ja reenium moodustavad kõrvalalarühma. Esimeses rühmas moodustavad pea-alarühma leelismetallid liitium, naatrium, kaalium, rubiidium, tseesium ja frantsium; vask, hõbe ja kuld asetsevad kõrvalalarühmas.

Igas alarühmas toimub elemendi aatommassi suurenemisel metalliliste omaduste tugevnemine (ja mittemetalliliste omaduste nõrgenemine). Leelismetallide metallilised omadused näiteks tugevnevad liitiumist naatriumi suunas ja edasi allapoole. Kõige aktiivsem metall on järelikult frantsium (nr. 87). Kui aga vaadelda halogeene, siis selgub, et kõige aktiivsem mittemetall on fluor (nr. 9), sest fluorist allapoole toimub alarühmas mittemetalliliste omaduste nõrgenemine.

Tabeli allossa on paigutatud soolasid moodustavate oksiidide tüübid, mis iseloomustavad iga rühma. Esimese rühma elementidele vastavad R_2O tüüpi kõrgeimad oksiidid, teise rühma elemen-

tidele RO tüüpi, kolmanda rühma elementidele R_2O_3 tüüpi jne. Seega näitab rühma number selle rühma elementide suurimat valentsi ühendites hapnikuga, välja arvatud mõned vähesed erandid. Rühmade iseloomustamiseks võib kasutada ka valentsi vesiniku suhtes. Esimeses, teises ja kolmandas rühmas võrdub elementide valents vesiniku suhtes rühma numbriga. Nimetatud rühmade elemendid on peaaegu eranditult metallid. IV, V, VI ja VII rühma mittemetallid moodustavad vesinikuga iseloomulikke ühendeid, mille tüübid on samuti toodud tabeli allosas. Me näeme, et samal ajal kui I...VII rühmas elementide valents hapniku suhtes pidevalt suureneb, väheneb IV...VII rühmas valents vesiniku suhtes (IV rühmas on see neli). Tuleb märkida, et mõlema valentsi summa on IV...VII rühma elementidel kaheksa. Teades ühte neist valentsidest, saame seega kergesti leida teise. Näiteks väävli valents vesiniku suhtes on kaks, järelikult on väävli kõrgeim valents hapniku suhtes kuus (8—2=6).

Tabeli VIII rühm erineb teistest. Suurte perioodide igas paarisreas kuulub sellesse rühma kolm üksteisega sarnast elementi. Nende elementide kõrgeim valents hapniku suhtes peaks olema kaheksa. Tegelikult aga on ainult mõningate VIII rühma elementide puhul saadud RO_4 tüüpi oksiide.

Üheksas rühm ehk nullrühm sisaldab, nagu eespool mainitud, inertgaase.

Elementide järjestuses aatommasside suuruse järgi perioodilisuse süsteemis esineb mõningaid erandeid: telluur Te (aatommass 127,6) seisab joodi I ees (aatommass 126,9); koobalt Co (aatommass 58,93) eelneb niklile (aatommass 58,71) ja argoon Ar (aatommass 39,9) kaaliumile K (aatommass 39,1). Elementide asend perioodilisuse süsteemis ei vasta iga kord ka nende valentsile. Nii asetseb vask esimeses rühmas, kuigi tema kõrgeim valents hapniku suhtes on kolm.

Mendelejev asetas nimetatud elemendid vastavasse kohta nende sarnasuse tõttu teiste samasse rühma kuuluvate elementidega. Nii sarnaneb jood omadustelt broomi ja teiste halogeenidega, mis põhjustaski tema asetamise VII rühma. Telluur sarnaneb VI rühma elementidega ja kuulub järelikult sellesse rühma. Edaspidi näeme, et aatomituuma ehituse teooria seisukohast on nimetatud elementide asend perioodilisuse süsteemis rangelt põhjendatud.

Perioodilisuse süsteemi tähtsus. D. I. Mendelejevi ennustused selle süsteemi põhjal. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteem, mis kujutab näitlikult perioodilisusseadust, on keemiliste elementide esimene loomulik klassifikatsioon. See klassifikatsioon näitab, et elementide omadused pole juhuslikud, vaid seaduspärased ja tingitud elementide asendist perioodilisuse süsteemis.

Elementi on võimalik iseloomustada tema asendi järgi perioodilisuse süsteemis. Püüame näiteks iseloomustada elementi, mille

järjenumber on 12. Alustame aatommassi arvutamisest, eeldades, et see võrdub kirjeldatavat elementi ümbritsevate elementide aatommasside aritmeetilise keskmisega. Tema «naabrite» aatommassid on järgmised: Be — 9,01, Na — 22,99, Al — 26,98 ja Ca — 40,08. Leiame aritmeetilise keskmise:

$$\frac{9{,}01+22{,}99+26{,}98+40{,}08}{4}=24{,}76.$$

Tabeli 12. ruutu täitva magneesiumi aatommass on 24,31, mis on lähedane arvutatud aatommassile.

Arvutades eespool nimetatud elementide keskmise sulamistemperatuuri (Na 98 °C, Al 657 °C, Ca 800 °C, Be 1280 °C), saame

$$\frac{98+657+800+1280}{4}=708\ ^{\circ}\mathrm{C},$$

mis ligikaudu ühtib magneesiumi sulamistemperatuuriga (650 °C).

Vaatleme nüüd kirjeldatava elemendi keemilisi omadusi. See element asetseb horisontaalreas naatriumi ja alumiiniumi vahel. Naatrium on tüüpiline metall, alumiinium aga nõrgalt väljenduvate metalliliste omadustega metall. Järelikult peab element nr. 12 olema vähem aktiivne metall kui naatrium ja aktiivsem kui alumiinium. Kirjeldatav element asetseb ühes rühmas temast ülalpool oleva berülliumiga ja allpool oleva kaltsiumiga. Nagu teada, on berüllium nõrkade aluseliste omadustega metall, kaltsium aga tüüpiline metall. Esitatud arutlusest võib järeldada, et element nr. 12 on küllalt aktiivne metall, millel puuduvad mittemetallilised omadused. Tõepoolest: magneesium on füüsikalistelt ja keemilistelt omadustelt metall; ta lagundab vett nagu naatrium, kuid ainult soojendamisel. Magneesiumhüdroksiid $Mg(OH)_2$ on alus.

Ajal, mil Mendelejev koostas avastatud perioodilisusseaduse alusel oma tabeli, paljusid elemente veel ei tuntud. Rea kaalutluste alusel jõudis Mendelejev järeldusele, et looduses peab leiduma senitundmatuid elemente, ja jättis nende jaoks perioodilisuse süsteemi tühjad kohad. Kolme sellise elemendi omadusi ennustas ta nende asendi järgi tabelis. Ühte neist elementidest nimetas Mendelejev ekabooriks, sest see pidi omadustelt sarnanema booriga, teisi nimetas ta ekaalumiiniumiks ja ekasiliitsiumiks. Juba Mendelejevi eluajal avastati kõik need kolm elementi. Esimesena avastati gallium, mille omadused osutusid niisugusteks, nagu oli ennustatud ekaalumiiniumile. Siis avastati skandium, millel olid ekaboori omadused, ning lõpuks germaanium, mis omadustelt ühtis ekasiliitsiumiga.

Mendelejevi ennustuste täpsus pani imestama kõiki tema kaasaegseid. Nad jõudsid veendumusele, et perioodilisuse süsteem pole mitte ainult elementide õnnestunud klassifikatsioon, vaid sel on ka suur teaduslik tähtsus.

Perioodilisuse süsteemi abil parandas Mendelejev mõningate elementide aatommasse, mis olid määratud valesti või ebatäpselt.

Samuti võimaldas perioodilisuse süsteem täpsustada valentsi. Nii peeti berülliumi varem kolmevalentseks, tema oksiidi tähistati valemiga Be_2O_3 ja aatommassiks loeti 13,5. Mendelejev tegi kindlaks, et berüllium peab asetsema teises rühmas magneesiumi kohal, mistõttu tema valents peab olema 2 ja aatommass 9. See väide leidis katselist kinnitust.

Perioodilisusseadus ja elementide perioodilisuse süsteem näitavad tänapäevani teed, mida mööda peab kulgema keemia areng. Ilma nendeta oleks olnud võimatu arendada aatomi ehituse teooriat, samuti oleks olnud raske avastada uusi elemente ja luua vahendeid elementide kunstlikuks muundamiseks.

Mendelejevi seadus ja elementide süsteem moodustab kaasaegse keemia teoreetilise aluse. Mendelejevi seadusel on suur tähtsus mitte üksnes keemias, vaid ka füüsikas, metallurgias ja teistes teadusharudes, samuti praktilises elus.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Sõnastada Mendelejevi perioodilisusseadus. 2. Mida kujutab keemiliste elementide perioodilisuse süsteem? 3. Mida nimetatakse a) perioodiks, b) reaks, c) rühmaks, d) alarühmaks? 4. Kuidas muutuvad elementide omadused a) perioodi, b) rea, c) rühma, d) alarühma piirides? 5. Mille poolest erinevad suured perioodid väikestest? 6. Missuguseid alarühmi nimetatakse pea-alarühmadeks ja missuguseid kõrvalalarühmadeks? 7. Missugused elemendid kuuluvad nullrühma? 8. Kuidas saab määrata elemendi valentsi tema koha järgi perioodilisuse süsteemis? 9. Kus asetsevad perioodilisuse süsteemis kõige tüüpilisemad metallid ja kus kõige tüüpilisemad mittemetallid? 10. Kirjutada nende elementide kõrgeimate oksiidide valemid, mille olemasolu ennustas Mendelejev ja mis avastati tema eluajal. 11. Missuguste valemitega tähistatakse nende elementide kõrgeimaid oksiide, mille järjenumbrid on 25, 50 ja 74? 12. Kirjutada nende elementide vesinikuühendite valemid, mille järjenumbrid on 15, 33, 52 ja 53. 13. Missuguseid elemente nimetatakse lantaniidideks? 14. Mis tähtsus on D. I. Mendelejevi elementide perioodilisuse süsteemil?

§ 25. PERIOODILISUSSEADUS JA AATOMI EHITUS

Elemendi järjenumber. XX sajandi algul tehti katseliselt kindlaks, et elemendi number perioodilisuse süsteemis (järjenumber) võrdub arvuliselt elemendi aatomi tuumalaenguga. Fosfori järjenumber näiteks on 15 ja fosfori aatomi tuumalaeng on samuti 15.

Elemendi järjenumber võrdub tema aatomi tuuma positiivsete laengute arvuga, järelikult ka elektronide arvuga elektronkattes.

Kõik elemendid, alates vesinikust (mille tuumalaeng on 1), võib asetada ritta tuumalaengute kasvamise järjekorras. Selles reas on iga elemendi tuumalaeng ühe võrra suurem eelmise elemendi tuumalaengust. Selline elementide järjekord ühtib täielikult elementide järjekorraga perioodilisuse süsteemis.

Seega tuleb tuumalaengut lugeda põhiliseks suuruseks, mis iseloomustab elementi ja määrab tema koha perioodilisuse süsteemis.

Aatomi ehituse elektroniteooria ja perioodilisusseaduse edasine areng. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteem osutus

elementide aatomite ehituse piltlikuks väljenduseks ning perioodilisusseadus omandas sügavama mõtte ja uue sõnastuse: *lihtainete omadused, samuti ka elementide ühendite vormid ja omadused on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuumalaengute suurusest.*

Perioodilisusseadus näitas, et keemiliste elementide omaduste seaduspärane korduvus on tingitud nende aatomite ehituse seaduspärasest korduvusest, elementide omaduste erinevus aga nende aatomite ehituse erinevusest. Toome näiteid ja võrdlusi.

1. Ühte loomulikku rühma koondatud ja omadustelt lähedaste elementide aatomitel on väliskihis ühesugune arv elektrone. Näiteks on kõigi halogeenide aatomite väliskihis seitse elektroni.

2. Ühte loomulikku rühma (Mendelejevi tabelis alarühma) koondatud elementide omaduste erinevus on tingitud nende aatomite elektronikihtide erinevast arvust. Näiteks on fluori aatomil kaks, kloori aatomil kolm, broomi aatomil neli ja joodi aatomil viis elektronikihti.

3. Elementide asetsemine erinevates perioodides on tingitud nende aatomite elektronikihtide erinevast arvust, nagu seda näeme halogeenide puhul: fluor asetseb teises, kloor kolmandas, broom neljandas ja jood viiendas perioodis.

4. Elemendi aatomi elektronikihtide arv vastab selle perioodi numbrile, kuhu kuulub element perioodilisuse süsteemis. Näitena võib jälle nimetada halogeene.

5. Elemendi aatomi valentselektronide arv vastab selle rühma numbrile, kuhu kuulub element perioodilisuse süsteemis. Pea-alarühma kuuluvate elementide aatomitel on kõik valentselektronid väliskihis; kõrvalalarühma ja kaheksandasse rühma kuuluvate elementide aatomitel on osa valentselektrone sügavamal asetsevas kihis. Nii näiteks kuulub kloor seitsmenda rühma pea-alarühma; tema aatomi väliskihi elektronide arv on seitse, mis vastab rühma numbrile; kloori suurim valents hapniku suhtes on seitse. Mangaan kuulub samuti seitsmendasse rühma, kuid selle kõrvalalarühma; mangaani suurim valents hapniku suhtes on samuti seitse, mis vastab rühma numbrile, kuid need seitse valentselektroni asetsevad kahes kihis: kaks väliskihis ja viis sügavamal olevas kihis. Seega väljendab rühma number Mendelejevi tabelis antud rühma kuuluvate elementide kõrgeimat positiivset valentsi; ta võrdub aatomi valentselektronide arvuga, I...VII rühma pea-alarühma elementidel aga ühtlasi ka aatomi väliskihi elektronide arvuga.

6. Kõigi rühmade (välja arvatud nullrühm) elementide aatomid võivad elektrone ära anda, omades seega positiivset valentsi. On teada, et elektrone võivad endaga liita ainult niisugused aatomid, millel on väliskihis vähemalt neli elektroni (vesinik moodustab erandi). Järelikult võivad endaga elektrone liita, s. t. omada negatiivset valentsi, IV...VII rühma pea-alarühma kuuluvate

elementide aatomid. Kui liitå sellise elemendi suurim valents hapniku suhtes (s. t. positiivne valents) valentsiga vesiniku suhtes (s. t. negatiivse valentsiga), siis võrdub saadav summa kaheksaga, sest aatomi poolt omandatavate elektronide arv peab väliselektronide arvu täiendama kaheksani, et tekitada püsivat kaheksaelektronilist väliskihti.

Seoses perioodilisuse süsteemi uue põhjendusega on seletatavad kõik «kõrvalekaldumised» sellest süsteemist. Nii näiteks on telluuri tuumalaeng 52, joodi tuumalaeng aga 53. Seepärast peab telluur asetsema perioodilisuse süsteemis joodist eespool, olgugi et tal on suurem aatommass.

§ 26. RADIOAKTIIVSUS

Radioaktiivsuse avastamine. Kaasaegne aatomi ehituse teooria tekkis radioaktiivsuse avastamise tulemusena.

Radioaktiivsuseks nimetatakse mõningate ainete võimet saata endast pidevalt välja erilisi kiiri.

Radioaktiivsuse avastas prantsuse füüsik Becquerel 1896. aastal uraani ja selle ühendite uurimisel. Uraanist väljusid erilised nähtamatud kiired, mille mõjul fotoplaat tumenes, kuigi ta oli harilike valguskiirte eest kaitstud tumeda paberiga.

Marie Sklodowska-Curie, kes jätkas Becquereli katseid, leidis, et looduslik uraanimaak mõjustab fotoplaati tunduvalt tugevamini kui puhas uraanoksiid, kuigi viimane sisaldab rohkem uraani. Sel põhjusel jõudis Marie Sklodowska-Curie järeldusele, et uraanimineraalid peavad sisaldama mingit teist elementi, mis on radioaktiivsem kui uraan. Koos oma abikaasa Pierre Curie'ga hakkas ta töötlema uraanimaagi jäätmeid, millest uraan oli eraldatud. Visa tööd, mis kestis ligikaudu aasta, kroonis hiilgav edu. Curie'd eraldasid uraanimaagist uue elemendi, mille nad nimetasid raadiumiks. Peale selle avastati maagis veel teine senitundmatu element, mis nimetati polooniumiks. Mõlemad avastatud elemendid osutusid väga radioaktiivseteks. Raadiumi radioaktiivsus ületab uraani radioaktiivsuse mitu miljonit korda.

Raadium. Raadiumi keemiline sümbol on Ra, aatommass ümardatult 226. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis asetseb raadium teise rühma pea-alarühmas ja sarnaneb keemilistelt omadustelt baariumiga.

Looduses leidub raadiumi väga vähesel hulgal mõningates mineraalides ja mineraalallikates. Kõige rikkam on raadiumi poolest uraanipigimaak, mis sisaldab ühe tonni kohta maksimaalselt kaks grammi raadiumi.

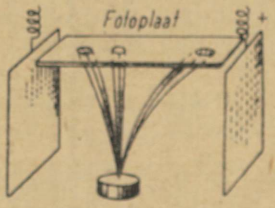
Raadiumi eraldamine looduslikest uraanimaakidest on tehniliselt väga keerukas. Harilikult saadakse raadiumi raadiumkloriidi $RaCl_2$ või raadiumbromiidi $RaBr_2$ kujul.

Raadium on pehme hõbevalge metall, mida iseloomustab väga suur keemiline aktiivsus. Raadiumi tähelepanuväärseim omadus aga on tema äärmiselt tugev radioaktiivsus. On kindlaks tehtud, et raadium kiirgab pidevalt väga suurel hulgal energiat. Raadiumi soolad helendavad pimeduses. Raadiumi kiirte mõjul hakkavad helendama ka paljud teised ained. Sellel põhineb pimeduses helendavate segude valmistamine. Inimese organismile mõjuvad radioaktiivse kiirguse suuremad annused kahjulikult. Seetõttu tuleb radioaktiivsete ainetega töötamisel rakendada erilisi ettevaatusabinõusid. Raadiumi kiired hävitavad baktereid ja lagundavad organismi kudesid. Viimase omaduse tõttu rakendatakse raadiumi pahaloomuliste kasvajate ravimiseks: radioaktiivne kiirgus, mis suunatakse ainult haigestunud koele, hävitab kasvaja; terved koed jäävad seejuures puutumata.

Radioaktiivsete ainete kiired. Radioaktiivsuse uurimisel selgus, et radioaktiivsetest ainetest väljuvad mitut liiki kiired ja et neid kiiri neelab plii. Kui paigutada pliist kapslisse, mille kaanes on väike ava, veidi raadiumi soola, siis väljub avast kitsas kiirtekimp, kõik külgmised kiired aga neelab plii. Kapsli ava kohale asetatud fotoplaadile tekib sel juhul tume täpp.

Kui aga asetada kapsel tugevasse elektrivälja, siis tekivad tumedad täpid fotoplaadil kolmes kohas.

See näitab, et kiirgus laguneb kolmeks koostisosaks, mida nimetatakse alfa-, beeta- ja gammakiirteks (joon. 27). Alfakiired, mis kujutavad endast heeliumi aatomite tuumasid, hälbivad negatiivse pooluse suunas, olles seega laetud positiivselt. Beetakiired, mis kujutavad endast elektrone, hälbivad tugevasti positiivse pooluse suunas ja kannavad järelikult negatiivset laengut. Mittehälbivad neutraalsed gammakiired sarnanevad röntgenikiirtega.



Joon. 27. Raadiumi kiirte jagunemine elektriväljas

Radioaktiivne lagunemine. Keemiliselt puhtast raadiumist väljuvad ainult alfa- ja gammakiired.

Peale nimetatud kiirte eraldub raadiumist inertgaas radoon Rn, mille aatommass on 222. Nagu teada, on raadiumi Ra aatommass 226 ja heeliumi He aatommass 4. Seega laguneb raadium heeliumiks ja radooniks:

$$\underset{226}{Ra} = \underset{4}{He} + \underset{222}{Rn}.$$

Raadiumi lagunemine on eksotermiline protsess. Seda saab kergesti katseliselt tõestada. On kindlaks tehtud, et 1 g raadiumist eraldub tunnis 568,5 J energiat.

Radioaktiivse lagunemise uurimine on näidanud, et radoon laguneb edasi heeliumiks ja nn. raadiumiks A, mis omakorda laguneb järk-järgult reaks radioaktiivseteks elementideks. Kõigi nende muundumiste lõpp-produkt on püsiv mitteradioaktiivne plii.

Radioaktiivne lagunemine erineb tavalistest keemilistest protsessidest. Ta toimub pidevalt ja iseenesest. Radioaktiivse lagunemise kiirus on igal radioaktiivsel elemendil alati ühesugune. Aega, mille vältel laguneb pool radioaktiivse elemendi esialgsest hulgast, nimetatakse poolestusajaks. Raadiumi poolestusaeg näiteks on 1580 aastat, radooni poolestusaeg 3,85 ööpäeva ja raadiumi A poolestusaeg kõigest 3,05 minutit. Elementide radioaktiivsuse uurimise põhjal jõuti järeldusele, et raadium ise on uraani lagunemise produkt. Uraani poolestusaeg on 4,5 miljardit aastat.

Isotoobid. Veel hiljuti (kuni käesoleva sajandi esimese veerandi keskpaigani) arvati, et looduses leidub niisama palju erinevaid aatomiliike, kui palju on keemilisi elemente. Kuid rida avastusi füüsika alal kummutas selle arvamuse. Selgus, et ühe ja sama elemendi aatomid, millel on ühesugune tuumalaeng (see on tingitud prootonite võrdsest arvust nende tuumades), võivad üksteisest erineda tuumades sisalduvate neutronite arvult. Seda nähtust nimetatakse elementide isotoopiaks.

Isotoopideks nimetatakse ühe ja sama elemendi teisendeid, millel on erinevad aatommassid.

Ühesuguse tuumalaengu tõttu asetsevad kõik ühe ja sama elemendi isotoobid perioodilisuse süsteemis ühel ja samal kohal. Sellest tuleneb ka nende nimetus (kreeka keeles *isos* — sama, *topos* — koht). Et elemendi kõigi isotoopide aatomid sisaldavad võrdsel arvul elektrone ja nende elektronkatte ehitus on ühesugune, siis on isotoopidel tavaliselt identsed keemilised omadused.

Elemendi isotoope tähistatakse elemendi sümboliga, mille juurde vasakule üles märgitakse isotoobi massiarv ja vasakule alla elemendi järjenumber. Sümbol $^{35}_{17}Cl$ näiteks tähistab kloori isotoopi, mille massiarv on 35, ja sümbol $^{37}_{17}Cl$ kloori isotoopi, mille massiarv on 37. Käesoleval ajal on kindlaks tehtud, et peaaegu kõigil elementidel on isotoobid.

Seoses isotoopia avastamisega täpsustati keemilise elemendi mõistet. Aatomi ehituse teooria seisukohalt *nimetatakse keemiliseks elemendiks aatomiliiki, mida iseloomustab ühesugune tuumalaeng.*

See, mida nimetatakse elemendi aatommassiks, on tema isotoopide massiarvude keskmine väärtus. Viimase arvutamisel tuleb võtta isotoopide massiarvud sellises protsentuaalses vahekorras, nagu vastavad isotoobid esinevad looduses. Kloor näiteks koosneb

alati 75,4% isotoobist $^{35}_{17}Cl$ ja 24,6% isotoobist $^{73}_{17}Cl$. Tema aatommass on 35,45. Raual on tuntud neli isotoopi, mille massiarvud on 54, 56, 57 ja 58. Raua aatommass on 55,85 (ümardatult).

Elementide perioodilisuse süsteemis esitatud harilikud aatommassid (endise terminoloogia järgi aatomkaalud) väljendavad keskmisi suurusi ega vasta ühelegi kindlale aatomiliigile. Massiarv aga näitab elemendi teatava kindla isotoobi massi süsinikuühikutes. Massiarve kasutatakse tuumafüüsikas (aatomifüüsikas), aatommasse harilikus keemias.

Isotoopia avastamine võimaldas seletada, miks mõned elemendid seisavad perioodilisuse süsteemis kohal, mis ei vasta nende aatommassile. Sellised elemendid on näiteks Ar ja K, Co ja Ni, Te ja I. Iga elemendi aatommassile esitatud paarides avaldab otsustavat mõju üksikute isotoopide protsentuaalne sisaldus elemendis kui tervikus. Näitena toome argooni (aatommass 39,9) ja kaaliumi (aatommass 39,1), millest kummalgi on kolm isotoopi. Viimaste hulka aatomite arvu järgi väljendavad suhted 5 ^{36}Ar:1 ^{35}Ar:1580 ^{40}Ar ja 7820 ^{39}K:1 ^{40}K:580 ^{41}K. Argoonis on tugevas ülekaalus raske isotoop, kaaliumis aga kerge. Seetõttu ongi argoonil suurem aatommass kui kaaliumil.

Vesiniku isotoobid. 1933. aastal avastati vesiniku isotoop, mille massiarv on 2, ja eraldati nn. raske vesi, mis sisaldab rasket vesinikku ehk deuteeriumi. Rasket vesinikku tähistatakse sümboliga D (erinevalt kergest vesinikust H). Raske vee keemiline valem on D_2O. Raske vesi erineb füüsikalistelt omadustelt harilikust, kergest veest:

	H_2O	D_2O
Tihedus temperatuuril 20 °C	0,9982	1,1059
Suurima tiheduse temperatuur °C	4	11,8
Keemistemperatuur °C	100	101,42
Sulamistemperatuur °C	0	3,82

Keemilised reaktsioonid kulgevad raske vee puhul märksa aeglasemalt kui kerge vee puhul. Raske vesi lahustab halvemini soolasid ega soodusta loom- ja taimorganismide elutegevust.

Harilik vesi sisaldab rasket vett väga vähe — umbes 0,002%. Raske vee eraldamine põhineb sellel, et ta hüdrolüüsub raskemini kui kerge vesi. Rasket vett kasutatakse aatomitööstuses.

Looduses esinev ja laboratoorselt ning tööstuslikes tingimustes toodetav vesinik on kahe isotoobi — prootiumi ja deuteeriumi segu. Prootiumiks nimetatakse kerget vesinikku, mille aatomituuma moodustab üks prooton; prootiumi sümbol on H ja massiarv 1. Deuteeriumi D aatomituuma moodustavad üks prooton ja üks neutron; deuteeriumi massiarv on 2. Üliraske vesinik triitium on vesiniku kolmandaks isotoobiks. Triitiumi aatomituuma moodustavad üks prooton ja kaks neutronit ja tema massiarv on 3. Triitiumi saadakse ainult kunstlikul teel; looduses teda ei leidu.

Triitium ja deuteerium võtavad osa vesinikupommis toimuvatest protsessidest.

Kunstlik radioaktiivsus. Silmapaistvad prantsuse teadlased Irène Curie ja Frédéric Joliot-Curie avastasid 1934. aastal kunstliku radioaktiivsuse, s. t. võimaluse saada radioaktiivseid elemente tuumareaktsioonide teostamise teel.

Tuumareaktsioonideks nimetatakse aatomituumade lagunemist ja omavahelist vastastikust toimet, mille tulemusel tekivad uued tuumad. Tuumaprotsessi näitena võib nimetada heeliumituumade tekkimist vesinikutuumadest mitme üksteisele järgneva reaktsiooni tulemusel. Et selliste protsessidega kaasneb kolossaalse soojusenergia eraldumine, siis nimetatakse neid termotuumaprotsessideks.

Kunstliku radioaktiivsuse avastamine hoogustas määratult teaduse ja tehnika arenemist. Tänapäeval rakendatakse radioaktiivseid isotoope kõige mitmekesisemates tööstusharudes, põllumajanduses, arstiteaduses jne.

Radioaktiivse kiirguse kasutamine põhineb selle kiirguse suurel läbitungivusel ja võimalusel teda kergesti avastada vastavate riistade või fotoplaadi abil. Fotoplaadi nendesse kohtadesse, mida on mõjustanud radioaktiivsed kiired, tekivad plaadi ilmutamisel mustad laigud. Järelikult on radioaktiivsus just nagu «märgiks», mis võimaldab eristada radioaktiivseid isotoope mitteradioaktiivsetest. Sel põhjusel nimetatakse radioaktiivsete isotoopide aatomeid märgitud aatomiteks.

Radioaktiivne kiirgus võimaldab selgitada ainete ehitust palju kiiremini kui röntgeniaparaat, ja ka seal, kus röntgeniaparaati pole võimalik kasutada.

Radioaktiivse kiirguse abil saab näiteks metallesemetes kindlaks teha sisemisi vigu — pragusid masinaosades, defekte keevitusõmblustes, õhumulle metallivalus, samuti mõõta mitmesuguste materjalide paksust ja tugevust. Pinnasepumpades määratakse sel meetodil pulbi (s. t. pinnase ja vee segu) pinnasesisaldust. Meetod seisab selles, et ühele poole uuritavat objekti paigutatakse radioaktiivne aine ja teisele poole fotoplaat või eriline mõõteriist.

Laialdaselt kasutatakse kunstlikke radioaktiivseid isotoope bioloogias. Märgitud aatomite abil on võimalik jälgida elusorganismides toimuvat ainevahetust. Fosfori, väävli ja teiste elementide radioaktiivsete isotoopide viimisel taimede toitekeskkonda näiteks õnnestus selgitada, kui suure kiirusega liiguvad taimedes toitained, kuidas omastavad taimed süsihappegaasi ja vaba lämmastikku. Et selgitada naatriumi osa inimorganismi ainevahetuse protsessis, lisati sissevõetavale keedusoolale väike annus naatriumkloriidi, mis sisaldas naatriumi radioaktiivset isotoopi. Praegusel ajal ravitakse naatriumi radioaktiivse isotoobi abil mõningaid südame ja veresoonestiku haigusi. Joodi radioaktiivset isotoopi kasutatakse kilpnäärme haiguste diagnoosimisel, fosfori radioaktiivse isotoobi abil aga ravitakse vere- ja nahahaigusi. Koobalti radioaktiivne isotoop võib asendada raadiumi pahaloomuliste kasvajate ravimisel.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mida nimetatakse elemendi järjenumbriks? 2. Mis määrab kaasaegse teaduse vaatekohalt elemendi keemilisi omadusi? 3. Esitada perioodilisusseaduse kaasaegne sõnastus. 4. Kuidas muutuvad elementide omadused perioodides ja rühmades aatomi ehituse teooria seisukohalt? 5. Mida nimetatakse radioaktiivsuseks? Missugust osa etendas teaduses radioaktiivsuse avastamine? 6. Jutustada raadiumi a) avastamisest, b) levikust looduses, c) saamisest, d) omadustest, e) kasutamisest, f) lagunemisest. 7. Mida kujutab enesest radioaktiivne kiirgus a) koostiselt, b) omadustelt? 8. Mille poolest erineb radioaktiivne lagunemine harilikest keemilistest protsessidest? 9. Mida nimetatakse poolestusajaks? 10. Mida nimetatakse a) isotoopideks, b) keemiliseks elemendiks, c) prootoniks, d) neutroniks, e) isotoobi massiarvuks, f) elemendi aatommassiks? 11. Kuidas arvutatakse keemiliste elementide aatommasse? Tuua näide. 12. Mis on kunstlik radioaktiivsus? Missuguste teadlaste nimega on seotud selle nähtuse avastamine? 13. Missuguseid reaktsioone nimetatakse tuumareaktsioonideks? Tuua näide. Mille poolest need reaktsioonid erinevad harilikest keemilistest reaktsioonidest? 14. Mille poolest erineb looduslik radioaktiivsus kunstlikust? 15. Missugune on kunstliku radioaktiivsuse tähtsus kaasajal? 16. Mis on radioaktiivsed isotoobid ja kus neid kasutatakse? 17. Miks nimetatakse radioaktiivsete isotoopide aatomeid märgitud aatomiteks?

XI PEATÜKK

Väävel ja selle ühendid

Perioodilisuse süsteemi kuuenda rühma mittemetallide üldiseloomustus. Perioodilisuse süsteemi VI rühma elemendid jagunevad kaheks alarühmaks. Pea-alarühma moodustavad hapnik, väävel, seleen, telluur ja poloonium. Kõrvalalarühma kuuluvad kroom, molübdeen, volfram ja uraan.

Pea-alarühma elementide aatomitel on väliskihis kuus elektroni, mistõttu neil elementidel on ülekaalus mittemetallilised omadused. Nende suurim positiivne valents on kuus (hapnik välja arvatud), negatiivne valents aga kaks (hapnik kaasa arvatud). Vastavas horisontaalreas paremal pool asetseva halogeeniga võrreldes on iga selle alarühma element vähem aktiivne mittemetall. Tema aatomid liidavad enesega elektrone raskemini kui samasse ritta kuuluva halogeeni aatomid.

Poloonium on radioaktiivne element.

§ 27. VÄÄVEL. VESINIKSULFIID

Väävel. Väävli ladinakeelne nimetus on *Sulfur*, sellest tulenev keemiline sümbol S (valemites lugeda «ess»), aatommass ümardatult 32, tuumalaeng 16^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 6. Perioodilisuse süsteemis kuulub väävel kolmandasse ritta.

L e v i k l o o d u s e s. Väävel on looduses laialdaselt levinud element. Teda leidub nii vabas olekus kui ka mitmesuguste ühendite kujul. Puhast (ehedat) väävlit leidub soontena kivimites. Mõnes kohas moodustab ta maa-aluseid lademeid või tekitab maapinnal künkaid. Mõnikord leitakse läbipaistvaid väävli kristalle, mis enamasti on kobarateks kokku kasvanud, moodustades nõndanimetatud druuse.

Nõukogude Liidus on väävli leiukohti Turkmeeni NSV-s Karakumi kõrbes, Usbeki NSV-s, Kaukaasias, Volga ääres, Kamtšatkal ja mujal.

Suur tähtsus on väävli looduslikel ühenditel metallidega, mida nende iseloomuliku metalliläike tõttu mõnikord nimetatakse läikudeks. Paljud neist on väärtuslikud maagid. Galeniidist (pliiläigust) PbS näiteks saadakse pliid.

Väävlit leidub sageli väävelhappe soolade kujul. Nii kuulub mineraal kipsi koostisse kaltsiumsulfaat $CaSO_4$. Magneesiumsulfaati $MgSO_4$ sisaldub lahustunult merevees. Suures koguses naatriumsulfaati Na_2SO_4 leidub Kaspia mere Kara-Bogazi lahes.

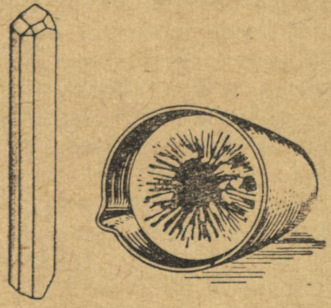
Väävel kuulub mõningate loomsete ja taimsete valkude koostisse. Väävlit sisaldavate valkude lagunemisel eraldub väävel vesiniksulfiidina.

S a a m i n e j a p u h a s t a m i n e. Väävel eraldatakse kivimitest ja muldsetest lisanditest sulatamise teel. Sulatamisel saadud väävel, mida nimetatakse pankväävliks, sisaldab harilikult veel palju lisandeid. Väävlit puhastatakse destilleerimise teel. Selleks paigutatakse väävel retortidesse ja soojendatakse. Tekkiv väävliaur juhitakse kivist kambritesse, kus ta järsult jahtudes muutub pulbriks, mida nimetatakse «väävliõieks». Hiljem, kui kamber soojeneb, tekib aurust vedel väävel, mis juhitakse vormidesse, kus ta hangub kangideks. Sellist väävlit nimetatakse kangväävliks. Keemiliselt puhast väävlit saadakse ümberkristalliseerimisel lahusest süsinikdisulfiidis.

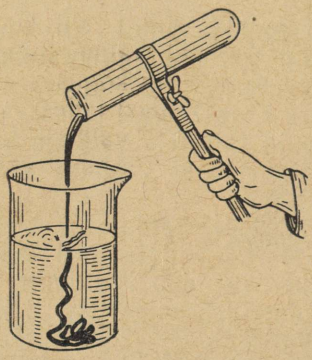
O m a d u s e d. Väävel esineb mitme allotroopse teisendina. Neist on kõige rohkem uuritud kahte kristalset teisendit — rombilist ja monokliinset väävlit ja amorfset teisendit — plastilist väävlit. Kõige püsivam on rombiline väävel (joon. 28). Looduslik väävel esineb selle teisendina. Rombilise väävli kristallid on kollase värvusega ja kujutavad enesest oktaeedreid, mille tipud ja servad on sageli just nagu ära lõigatud (rombilise väävli nimetus tuleneb sellest, et oktaeedri läbilõige on rombikujuline). Rombiline väävel sulab ligikaudu temperatuuril 113 °C ja tema tihedus on 2,07. Ta ei lahustu vees, kuid lahustub süsinikdisulfiidis CS_2, benseenis C_6H_6, bensiinis, petrooleumis ja mõnes teises vedelikus. Soojust ja elektrit juhib väävel halvasti. Sula väävli aeglasel jahtumisel tekivad monokliinse (prismaatilise) väävli pikad nõeljad kristallid (joon. 29). See väävli teisend on püsiv ainult temperatuuril üle 96 °C. Ta lahustub samuti süsinikdisulfiidis ning tema tihedus



Joon. 28. Rombiline väävel: vasakul skeem, paremal kristall



Joon. 29. Monokliinne väävel: vasakul skeem, paremal tiigel kristallidega



Joon. 30. Plastilise väävli saamine

on 1,96 ja sulamistemperatuur ligikaudu 119 °C. Kui väävlit soojendada peaaegu keemiseni (444,6 °C) ja valada peene joana külma vette, siis tekib plastiline väävel (joon. 30). See on pehme poolläbipaistev pruuni värvusega mass, mis on nii plastiline, et teda saab venitada pikkadeks niitideks ja talle saab anda igasugust muud kuju. Süsinikdisulfiidis plastiline väävel täielikult ei lahustu. Seismisel muutub ta pikkamööda rombiliseks väävliks.

Rombilise ja monokliinse väävli molekulide atomaarne koostis on ühesugune; seda väljendatakse valemiga S_8. Nende teisendite omaduste erinevus on tingitud kristallide erinevast struktuurist. Väävli soojendamisel väheneb aatomite arv molekulides ning väävliauru molekulid koosnevad temperatuuril üle 1700 °C ühestainsast aatomist. Keemilistelt omadustelt on väävel tüüpiline mittemetall. Tal on suur sugulus metallidega. Paljudega neist ühineb ta vahetult, näiteks tsingi, raua, vase, elavhõbeda ja teistega. Väävel reageerib ka mittemetallidega, nagu vesiniku, kloori, fosfori ja teistega.

Kasutamine. Väävlit kasutatakse väga laialdaselt. Põllumajanduses rakendatakse teda taimehaiguste ja -kahjurite tõrjeks. Selleks tolmutatakse põlde ja istandusi väävliga. Tööstuses kasutatakse väävlit väävelhappe, süsinikdisulfiidi, musta püssirohu ja tuletikkude tootmisel ning kummi vulkaniseerimisel. Toorkautšuk muutub kõrgel temperatuuril kleepuvaks, madalal temperatuuril aga murduvaks. Vulkaniseerimiseks nimetatakse kautšuki ja väävli või väävliühendite segu kuumutamist, mille tulemusel saadakse kummi. Arstiteaduses kasutatakse väävlisalve mitmesuguste haiguste, peamiselt nahahaiguste raviks. Väävel kuulub paljude meditsiiniliste preparaatide, nagu sulfidiini, sulfasooli, disulfaani ja teiste koostisse. Laialdast kasutamist leiab väävel veterinaarias.

Vesiniksulfiid (väävelvesinik). Koostis ja saamine. Vesiniksulfiidi koostist väljendab valem H_2S. Tema struktuurivalem on H — S — H. Selles ühendis on väävel negatiivselt kahevalentne.

Vesiniksulfiid tekib väävli vahetul ühinemisel vesinikuga temperatuuril umbes 350 °C. Laboratooriumis saadakse vesiniksulfiidi

tavaliselt lahjendatud hapete (sool- või väävelhappe) toimel raudsulfiidisse:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Vesiniksulfiidi saamiseks mainitud menetlusel kasutatakse enamasti Kippi aparaati.

Omadused. Vesiniksulfiid on värvuseta, õhust veidi raskem, iseloomuliku mädamunalõhnaga gaas. Vesiniksulfiid on väga mürgine. Viibimine vesiniksulfiidi sisaldavas õhus tekitab peavalu, pööritust ja iiveldust; tunduv vesiniksulfiidi sisaldus sissehingatavas õhus põhjustab surma. Mürgistusoht on eriti suur sellepärast, et vesiniksulfiidi kestval sissehingamisel ei tunne inimene enam selle lõhna. Vesiniksulfiidimürgistuse puhul tuleb sisse hingata vähesel hulgal kloori (võib nuusutada äädikhappega niisutatud riiet, millesse on mähitud kloorlubja tükikesi).

Vesiniksulfiidi põlemisel õhu täielikul juurdepääsul tekivad vääveldioksiid ja veeaur:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Kui alandada põleva vesiniksulfiidi leegi temperatuuri, viies sellesse näiteks külma portselankausi, siis tekib kausile kollane väävlikirme. Vesiniksulfiid ei põle sel juhul täielikult:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Vesiniksulfiidi ja õhu või hapniku segu süütamisel tekib plahvatus.

Vesiniksulfiid lahustub vees. Temperatuuril 20 °C lahustub ühes mahuosas vees umbes kolm mahuosa vesiniksulfiidi. Seejuures tekkiv lahus, mida nimetatakse vesiniksulfiidiveeks, värvib sinise lakmuspaberi punaseks. Mõned aktiivsed metallid, näiteks magneesium jt. tõrjuvad sellest lahusest välja vesinikku. Kõik see viitab asjaolule, et vesiniksulfiidi lahusel on happe omadused.

Vesiniksulfiidhape ja selle soolad. Vesiniksulfiidhapet tähistatakse valemiga H_2S. See on nõrk ja ebapüsiv hape. Seismisel muutub läbipaistev lahus häguseks, sest vesiniksulfiidi oksüdeerumisel õhuhapniku toimel eraldub väävel.

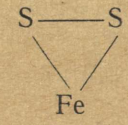
Vesiniksulfiidhape on kahealuseline hape, mis moodustab lihtsoolasid ja happelisi soolasid. Vesiniksulfiidhappe lihtsoolasid nimetatakse sulfiidideks. Nii näiteks on FeS raudsulfiid. Paljude metallide sulfiide võib saada vesiniksulfiidi või vesiniksulfiidhappe toimel vastavate soolade lahustesse:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

Kõiki sulfiide, näiteks FeS, ZnS ja HgS, mis tekivad metalli ja väävli vahetul ühinemisel, tuleb lugeda vesiniksulfiidhappe sooladeks.

Vesiniksulfiidhappe happelisi soolasid nimetatakse vesiniksulfiidideks. Näiteks on KHS kaaliumvesiniksulfiid.

Väävli lahustumisel sulfiidide vesilahustes tekivad polüsulfiidid. Püriit FeS_2 on looduslik polüsulfiid. Tema struktuurivalem on



Küsimusi ja ülesandeid. 1. Näidata väävli koht perioodilisuse süsteemis ja kujutada skemaatiliselt tema aatomi ehitust. 2. Missugune on väävli valents ühendites a) vesinikuga, b) metallidega, c) hapnikuga? 3. Jutustada väävli levikust looduses. 4. Jutustada väävli a) füüsikalistest, b) keemilistest omadustest. 5. Missugused on väävli allotroopsed teisendid ja mille poolest need erinevad üksteisest? Missugune on neist kõige püsivam? 6. Kus kasutatakse väävlit? 7. Jutustada vesiniksulfiidi a) koostisest, b) saamisviisidest, c) füüsikalistest ja keemilistest omadustest. d) kasutamisest. 8. Kuidas nimetatakse vesiniksulfiidhappe a) lihtsoolasid, b) happelisi soolasid? Tuua näiteid. 9. Kus kasutatakse sulfiide?

§ 28. NELJAVALENTSE VÄÄVLI ÜHENDID

Vääveldioksiid. Koostis ja saamine. Vääveldioksiidi koostist väljendab valem SO_2. Tema struktuurivalem on O=S=O. Väävel on siin positiivselt neljavalentne. Vääveldioksiid tekib väävli põlemisel õhus või hapnikus. Et väävel süttiks, tuleb teda soojendada. Ta süttib temperatuuril umbes 360 °C ja põleb violetse leegiga, levitades tekkiva vääveldioksiidi teravat lõhna:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Lisandina tekib valge auru näol teatav hulk vääveltrioksiidi.

Tööstuslikes tingimustes saadakse vääveldioksiidi sulfiidsete maakide, peamiselt püriidi FeS_2 särdamisel (s. t. põletamisel õhuvoolus):

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Suurel hulgal toodetakse vääveldioksiidi mõningate tööstusettevõtete, näiteks vasesulatustehaste heitgaasidest.

Omadused ja kasutamine. Vääveldioksiid on värvuseta, terava lõhnaga mürgine gaas, mis on õhust üle kahe korra raskem. See gaas ärritab tugevasti hingamisteede limaskestasid, samuti mõjub ta kahjulikult silmadele. Taimed hävivad vääveldioksiidi atmosfääris. Vääveldioksiid veeldub kergesti: harilikul atmosfäärirõhul ja jahutamisel temperatuurini —10 °C muutub ta värvuseta vedelikuks, mille aurustamisel saadakse väga madalat temperatuuri (kuni —50 °C). Temperatuuril —72,7 °C vääveldioksiid tahkub.

Vääveldioksiid ei põle ega soodusta põlemist. Pisikud ja putukad hävivad vääveldioksiidi atmosfääris. Sellepärast kasutatakse vääveldioksiidi desinfitseerimiseks (s. t. pisikute hävitamiseks) ja desinsekteerimiseks (s. t. putukate hävitamiseks). Et vääveldioksiid hävitab hallitust, siis suitsutatakse temaga niiskeid ruume ja

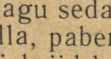
taarat, mis on määratud viinamarjaveini, marinaadi, keedise ning teiste puu- ja aedviljasaaduste hoidmiseks. Kuiva puu- ja aedvilja töödeldakse sageli vääveldioksiidiga, et neid kaitsta putukate vastu.

Vääveldioksiid valastab paljusid värvaineid. Erinevalt kloorist ei lagunda vääveldioksiid värvainet, vaid moodustab sellega ebapüsiva värvuseta ühendi, mille lagundamise teel on mõnel juhul võimalik värvainet taastada. Ühtlasi ei lagunda SO_2 valastatavat materjali, nagu seda teeb kloor. Sel põhjusel kasutatakse SO_2 toorsiidi, puuvilla, paberimassi ja õlgede pleegitamiseks.

Vääveldioksiid lahustub hästi vees. Ühes mahuosas vees lahustub temperatuuril 20 °C umbes 40 mahuosa vääveldioksiidi, mis osaliselt reageerib veega, tekitades väävlishappe (vääveldioksiid on väävlishappe anhüdriid):

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Väävlishape. Väävlishappe molekulaarvalem on H_2SO_3 ja struk-



tuurivalem. Väävel on väävlishappes positiivselt neljavalentne.

Väävlishape on ebapüsiv aine. Teda saab vesilahusest eraldada ainult madalal temperatuuril kristallhüdraadi kujul. Juba toatemperatuuril laguneb väävlishape veeks ja vääveldioksiidiks:

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2.$$

Väävlishappe molekulide ebapüsivusel põhineb vääveldioksiidi laboratoorne saamine. Selleks toimitakse väävelhappega mingisse väävlishappe soolasse või selle kontsentreeritud lahusesse. Seejuures tekib esmalt väävlishape, mille edasisel lagunemisel eraldub vääveldioksiid:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3,$$
$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2.$$

Reaktsiooni summaarne võrrand on järgmine:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow.$$

Väävlishappe vesilahus lõhnab tugevasti vääveldioksiidi järele. Selle lahuse keetmisel eraldub kogu vääveldioksiid.

Väävlishape on keskmise tugevusega hape. Vahetult reageerivad selle happega ainult aktiivsed metallid.

Väävlishappe soolad. Väävlishape on kahealuseline hape, mis moodustab lihtsoolasid ja happelisi soolasid. Väävlishappe lihtsoolasid nimetatakse sulfititeks ja happelisi soolasid vesiniksulfititeks. Nii näiteks on Na_2SO_3 naatriumsulfit ja $NaHSO_3$ naatriumvesiniksulfit. Nagu väävlishape ise, nii ka selle soolad oksüdeerivad kergesti õhuhapniku toimel:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4,$$
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4.$$

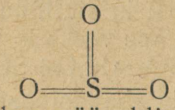
Vesiniksulfitid lahustuvad hästi vees. Sulfititest lahustuvad vees ainult naatriumi ja kaaliumi soolad ning mõned teised.

Väävlishapet ja mõningaid selle soolasid kasutatakse tööstuses. Naatriumvesiniksulfitit $NaHSO_3$ tarvitatakse tekstiilitööstuses kloori kõrvaldamiseks pleegitatud riidest. Kaltsiumvesiniksulfitit $Ca(HSO_3)_2$ kasutatakse paberi tootmise protsessis tselluloosi saamiseks puidust. Väävlishappe lahuse abil konserveeritakse (sulfiteeritakse) puu- ja aedvilju ning nendest valmistatavaid tooteid.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada vääveldioksiidi a) koostisest, b) saamisviisidest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) kasutamisest. 2. Mille poolest erineb vääveldioksiid pleegitajana kloorist? 3. Mida nimetatakse a) desinfitseerimiseks, b) desinsekteerimiseks? 4. Jutustada väävlishappe omadustest. Missugune on tema aluselisus? 5. Kuidas nimetatakse väävlishappe a) lihtsoolasid, b) happelisi soolasid? Tuua näiteid. 6. Loetleda väävlishappe tähtsamaid soolasid ja jutustada nende kasutamisest. 7. Missugune on kaltsiumvesiniksulfiti molekulaar- ja struktuurivalem? Missuguses tööstusharus seda ainet kasutatakse?

§ 29. KUUEVALENTSE VÄÄVLI ÜHENDID

Vääveltrioksiid. Koostis ja saamine. Vääveltrioksiidi koostist väljendab valem SO_3. Väävel on selles ühendis positiivselt kuuevalentne. Vääveltrioksiidi struktuurivalem on



Vääveltrioksiidi saadakse vääveldioksiidi oksüdeerimisel õhuhapnikuga temperatuuril umbes 450 °C katalüsaatori (näiteks vanaadiumoksiidi) manulusel. Katalüsaatorita toimub see protsess tavalistes tingimustes väga aeglaselt, temperatuuril üle 450 °C aga kulgeb vastassuunaline reaktsioon, s. t. vääveltrioksiid laguneb vääveldioksiidiks ja hapnikuks. Seega on vääveldioksiidi oksüdeerumine pöörduv protsess:

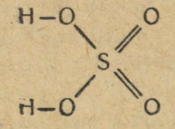
$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

Omadused. Vääveltrioksiid on värvuseta vedelik, mis tahkub temperatuuril umbes 17 °C kristalseks läbipaistvaks massiks ja keeb temperatuuril 44,8 °C.

Vääveltrioksiid on väävelhappe anhüdriid. Veega ühineb ta väga intensiivselt, kusjuures eraldub tunduv hulk soojust:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Väävelhape. Väävelhappe molekulaarvalem on H_2SO_4 ja struktuurivalem



Väävel on väävelhappes positiivselt kuuevalentne.

Omadused. Puhas väävelhape on värvuseta, raske õlitaoline vedelik, mis kristalliseerub temperatuuril 10,5 °C. Müügil olev kontsentreeritud väävelhape, mille tihedus on 1,84, sisaldab umbes 96% H_2SO_4. Puhas sajaprotsendiline väävelhape ehk nn. monohüdraat keeb temperatuuril 339 °C. Väävelhappes võib lahustuda võrdlemisi suurel hulgal vääveltrioksiidi. Väävelhapet, mis sisaldab lahustunud vääveltrioksiidi, nimetatakse oleumiks.

Kontsentreeritud väävelhape tekitab nahale sattudes raskeid põletushaavu. Sellepärast tuleb kontsentreeritud väävelhappega töötamisel olla väga ettevaatlik.

Väga iseloomulik on väävelhappe suhtumine veesse. Väävelhape seguneb veega igas vahekorras, kusjuures hüdraatide ($H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ jt.) tekkimise tõttu eraldub suurel hulgal soojust. Vette valatult vajub kontsentreeritud väävelhape oma suurema tiheduse tõttu põhja, segunedes järk-järgult veega. Vedelik soojeneb seejuures enam-vähem ühtlaselt ning vee suure soojusmahtuvuse tõttu mitte liiga tugevasti. Kui aga valada vett kontsentreeritud väävelhappesse, siis tungib vesi kui kergem vedelik happesse ainult teatava väikese sügavuseni. Sel juhul ei levi soojus ühtlaselt kogu vedelikus, vaid koondub kohta, kus vesi seguneb happega. Selle tulemusel võib lahuse temperatuur selles kohas tõusta keemispunktini ning tekkiv aur võib happe laiali pritsida.

Kontsentreeritud väävelhappe lahjendamisel veega tuleb hapet pikkamööda ja pidevalt segades valada külma vette. Keelatud on valada vett kontsentreeritud väävelhappesse.

Väävelhappel on võime tugevasti neelata veeauru. Seetõttu kasutatakse väävelhapet gaaside kuivatamiseks. Anum, milles saadakse gaasi, ühendatakse sel otstarbel anumaga, milles on kontsentreeritud väävelhape. Gaas tungib mullidena läbi happe ja vabaneb seejuures veest. Tööstuslikes tingimustes kasutatakse gaaside kuivatamiseks erilise ehitusega torne, milles gaasi piserdatakse väävelhappega.

Süsivesikute klassi kuuluvad orgaanilised ained, näiteks peedisuhkur $C_{12}H_{22}O_{11}$ ja teised, söestuvad kontsentreeritud väävelhappe toimel. Süsivesikute molekulides on vesinik ja hapnik samasuguses vahekorras kui vee molekulides. Väävelhape võtab süsivesikuilt ära vee koostisse kuuluvad elemendid ja süsinik eraldub söe kujul.

Väävelhape kuulub tugevate hapete hulka. Vesilahuses on tal kõik hapete iseloomulikud omadused: ta värvib lakmuse punaseks ning tekitab metallide, metalloksiidide, aluste ja sooladega reageerides soolasid.

Väävelhappe toime metallidesse sõltub tema kontsentratsioonist, temperatuurist ja metalli loomusest. Kontsentreeritud väävelhape lahustab soojendatult peaaegu kõiki metalle, välja arvatud

kuld, plaatina ja mõned teised, tekitades vastavaid soolasid. Vesinikku aga seejuures ei eraldu. Nii näiteks tekivad vase ja kontsentreeritud väävelhappe soojendamisel vääveldioksiid, vesi ja vasksulfaat:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

Kontsentreeritud väävelhappe ja tsingi vastastikusel toimel tekivad sõltuvalt reaktsiooni tingimustest mitmesugused ained: vesiniksulfiid, vääveldioksiid või vaba väävel. Kontsentreeritud väävelhappe selline toime metallidesse on tingitud tema oksüdeerimisvõimest: vastava metalli soola tekitades väävelhape ise redutseerub.

Kontsentreeritud väävelhape võib oksüdeerida ka mittemetalle, näiteks süsinikku. Kontsentreeritud väävelhappe ja söe vastastikusel toimel tekivad süsinikdioksiid, vääveldioksiid ja vesi:

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

Kontsentreeritud väävelhape ei toimi rauasse, mistõttu teda hoitakse ja transporditakse raudtaaras.

Lahjendatud väävelhape reageerib paljude metallidega, kusjuures eraldub vaba vesinik. Vasesse, hõbedasse ja kullasse lahjendatud väävelhape ei toimi. Ta ei lahusta ka pliid, sest metalli pind kattub sel juhul raskesti lahustuvast pliisulfaadist $PbSO_4$ kaitsekihiga.

K a s u t a m i n e. Tootmise mahult on väävelhape tähtsamaid keemiatööstuse produkte, oma suureulatusliku ja mitmekesise kasutamise poolest aga seisab ta esikohal. Väävelhapet vajatakse mineraalhapete, soolade ja mineraalväetiste tootmisel, mis moodustab niinimetatud põhi-keemiatööstuse. Toodetava väävelhappe hulga järgi saab seetõttu otsustada keemiatööstuse arengu üldtaseme üle. Väävelhapet kasutatakse ka teistes rahvamajandusharudes: metallurgias värviliste metallide saamisel; masinaehituses metallide söövitamisel; naftatööstuses bensiini, petrooleumi ja määrdeõlide puhastamisel; tehiskiudainete, plastmasside, värvainete, farmatseutiliste preparaatide ja parfümeeriatoodete valmistamisel; tekstiili- ja nahatööstuses; toiduainete tööstuses siirupi saamisel; mürkkemikaalide tootmisel ja paljudes teistes tööstusharudes.

T o o t m i n e. Käesoleval ajal saadakse väävelhapet tööstuses vääveldioksiidi oksüdeerimisel. Seda protsessi teostatakse kahel viisil: kontaktmenetlusel ja nitroosimenetlusel.

Kontaktmenetlus. Väävelhappe saamine kontaktmenetlusel põhineb vääveldioksiidi SO_2 oksüdeerumisel õhuhapniku toimel vääveltrioksiidiks SO_3:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 195{,}6 \text{ kJ}$$

ning kontsentreeritud väävelhappe võimel lahustada endas vääveltrioksiidi ja muunduda seejuures oleumiks. Oleumi edasisel veega lahjendamisel võib saada väävelhapet igas soovitavas kontsentratsioonis.

Mainitud menetlust nimetatakse kontaktmenetluseks sellepärast,

et vääveltrioksiidi tekkimine vääveldioksiidi SO_2 ja õhuhapniku O_2 vastastikusel reageerimisel toimub kokkupuutumise ehk kontakti tõttu katalüsaatori pinnaga. Aparaati, milles asetseb katalüsaator ja milles toimub katalüütiline protsess, nimetatakse kontaktiaparaadiks.

Vajalik tingimus vääveldioksiidi edukaks oksüdeerumiseks kontaktiaparaadis on gaasisegu puhtus. Isegi äärmiselt väike hulk lisandeid võib katalüsaatori «mürgistada». Sel põhjusel puhastatakse kontaktiaparaati juhitavat vääveldioksiidi ja õhu segu põhjalikult mitmes eriseadmes. Sellisteks seadmeteks on filtrid, pesemis- ja kuivatustornid jne.

Joonisel 31 on skemaatiliselt kujutatud kontaktmenetlusel väävelhappe tootmise kõige olulisemad etapid. Skeemist nähtub, et väävelhappe tootmine algab vääveldioksiidi saamisega püriidisärdamisahjus. Sellesse ahju laaditakse ülalt püriiti FeS_2, millele alt juhitakse vastu õhku. Sellise «vastuvoolusüsteemi» kasutamine tagab püriidi parima segunemise õhuga ja seetõttu protsessi kõige efektiivsema kulgemise. Püriidi muundumist vääveldioksiidiks väljendab võrrand

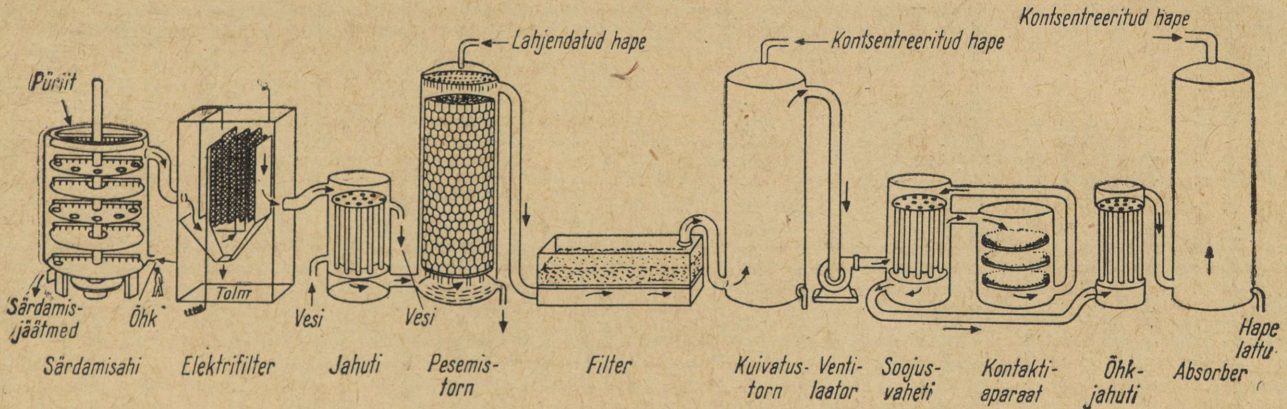
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Raud(III)oksiid Fe_2O_3 kõrvaldatakse ahjust särdamisjäätmetena. Särdamisahjust väljuv kuum vääveldioksiidi ja õhu segu, mis sisaldab mitmesuguseid lisandeid, läheb elektrifiltrisse, kus ta vabaneb tolmust. Elektrifiltrist suubub gaaside segu pesemistorni, millesse ülalt piserdatakse lahjendatud väävelhapet. Pesemistorn on seest täidetud keraamilisest materjalist silindriliste torukestega. Täidise kasutamine suurendab tunduvalt torni sisepinda, mille tagajärjel altpoolt tõusev gaasisegu on kauemini kontaktis ülalt pikkamööda allavoolava lahjendatud väävelhappega. Väävelhape reageerib gaasisegus leiduvate lisanditega ja viib viimased endaga kaasa.

Pesemistornist läheb niiske gaasisegu kuivatustorni, mis erineb pesemistornist ainult selle poolest, et siin kasutatakse lahjendatud väävelhappe asemel kontsentreeritud hapet. Puhastatud ja kuivatatud gaasisegu juhitakse kontaktiaparaati, kus sõelataolistel riiulitel asetseb katalüsaator. Temperatuur hoitakse kontaktiaparaadis umbes 450 °C kõrgusel. Sellest temperatuurist allpool oksüdeerub vääveldioksiid väga aeglaselt, ülalpool aga intensiivistub vastassuunaline reaktsioon — vääveltrioksiidi lagunemine vääveldioksiidiks ja hapnikuks.

Kontaktiaparaadis toimuv protsess on eksotermiline. Vääveldioksiidi oksüdeerumisel eralduvat soojust kasutatakse kontaktiaparaati suubuva vääveldioksiidi ja õhu segu eelsoojendamiseks.

Kontaktiaparaadis tekkinud vääveltrioksiid juhitakse soojusvahetisse, sealt jahutisse ja viimasest absorberisse, kus ta lahustub vastuvoolavas kontsentreeritud väävelhappes. Sel teel saadakse oleum.



Joon. 31. Väävelhappe tootmine kontaktmenetlusel (skeem)

Väävelhappe saamise nitroosimenetlus on keerukas ja seda me siin ei kirjelda.

Viimasel ajal arendatakse peamiselt kontaktmenetlust, mis võimaldab saada kõige kontsentreeritumat ja puhtamat väävelhapet.

Väävelhappe soolad. Väävelhape on kahealuseline hape, mis moodustab lihtsoolasid ja happelisi soolasid. Väävelhappe lihtsoolasid nimetatakse sulfaatideks ja happelisi soolasid vesiniksulfaatideks. Nii näiteks on Na_2SO_4 naatriumsulfaat ja $NaHSO_4$ naatriumvesiniksulfaat. Lihtsoolade ja happeliste soolade tekkimine sõltub reaktsiooni tingimustest ja reageerivate ainete hulkadest.

Enamik väävelhappe soolasid lahustub kaunis hästi vees; erandi moodustavad baariumi, plii ja mõningate teiste metallide soolad. Baariumsulfaat $BaSO_4$ ei lahustu ka hapetes. Sellel põhineb sulfaatioonile SO_4^{2-} iseloomulik reaktsioon, mis võimaldab otsustada, kas lahus sisaldab seda iooni või mitte. Reaktsiooni teostamiseks valatakse uuritavasse lahusesse baariumkloriidi $BaCl_2$ või mõne teise baariumisoola lahust. Kui seejuures tekib valge peenekristalliline sade, mis ei lahustu hapetes, siis sisaldab lahus iooni $SO^{+\infty-}$ Väävelhappe ja baariumkloriidi lahuse vastastikusel toimel näiteks tekivad baariumsulfaat ja soolhape:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl,$$

$$2H^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4 + 2H^+ + 2Cl^-,$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Märgime järgmisi väävelhappe soolasid.

Naatriumsulfaat Na_2SO_4 leiab kasutamist sooda ja klaasi tootmisel; tema kristallhüdraati $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ tarvitatakse meditsiinis glaubrisoola nimetuse all.

Magneesiumsulfaat $MgSO_4$ on looduses laialdaselt levinud; teda leidub merevees, mille tõttu viimasel on mõru maitse. Tema kristallhüdraati $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kasutatakse mõrusoola nimetuse all ravimina.

Kaltsiumsulfaadi $CaSO_4$ sisaldumisest vees on tingitud viimase karedus. Looduses leidub kaltsiumsulfaati kahe mineraalina. Need on anhüdriit $CaSO_4$ ja kips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Põletatud kipsi nimetatakse ehituskipsiks. Tema segu veega kõvastub kiiresti, muundudes uuesti dihüdraadiks $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Hüdratatsiooniga kaasneb mahu suurenemine. Põletatud kipsi kasutatakse kipsmähiste (kirurgias), kujude ja mitmesuguste esemete jäljendite valmistamise materjalina, sideainena jne.

Vaskvitrioli $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (sinised kristallid) tarvitatakse põllumajanduses taimehaiguste ja -kahjurite tõrjeks, värvainete tööstuses siniste värvainete tootmiseks, tekstiilitööstuses riide peitsimiseks enne värvimist. Halli pulbritaolist monohüdraati $CuSO_4 \cdot H_2O$ kasutatakse seemnevilja kuivpuhtimiseks nõgihaiguse vastu.

Raudvitriol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (helerohelised kristallid) leiab

kasutamist fotograafias, värvimisel, tindi tootmisel ning taime- ja puidukahjurite vastu võitlemisel.

Tsinkvitrioliga $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (värvuseta kristallid) immutatakse raudteeliipreid, vaiu, telefoniposte jne. kaitseks mädanemise vastu.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada vääveltrioksiidi a) koostisest ja ehitusest, b) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, c) saamisest. 2. Jutustada väävelhappe a) koostisest ja ehitusest, b) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, c) suhtumisest veesse. 3. Kuidas teha kindlaks, et lahus sisaldab väävelhapet? 4. Jutustada erineva kontsentratsiooniga väävelhappe toimest metallidesse. 5. Nimetada väävelhappe omadusi, a) mis on ühised kõigile hapetele, b) mis on omased ainult väävelhappele. 6. Jutustada väävelhappe tootmisest kontaktmeetodil. 7. Kus kasutatakse väävelhapet? Mis tähtsus on tal rahvamajanduses? 8. Kuidas nimetatakse väävelhappe a) lihtsoolasid, b) happelisi soolasid? Tuua näiteid. 9. Kirjutada a) vaskvitrioli, b) raudvitrioli, c) tsinkvitrioli valem. Kus neid aineid kasutatakse? 10. Missuguseid ioone moodustab väävel (näidata koostis, laengu suurus ja märk)?

XII PEATÜKK

Lämmastik, fosfor ja nende ühendid

Lämmastiku rühma elementide üldiseloomustus. Elementide perioodilisuse süsteemi viienda rühma pea-alarühma moodustavad lämmastik, fosfor, arseen, antimon ja vismut; seda alarühma nimetatakse üldiselt lämmastiku alarühmaks. Lämmastiku alarühma elementide aatomite väliskihis on viis elektroni, millest on tingitud nende elementide mittemetalliliste omaduste ülekaal. Nende suurim positiivne valents on viis, mis vastab rühma numbrile perioodilisuse süsteemis. Lämmastiku alarühma elementide negatiivne valents on kolm. Mendelejevi süsteemis asetsevad selle alarühma elemendid halogeenidest ja hapniku rühmast vasakul pool. Sellega on seletatav, et nende keemiline sugulus vesiniku ja metallidega on väiksem, s. t. nende mittemetallilised omadused on nõrgemad kui halogeenidel ja hapniku rühma elementidel.

§ 30. LÄMMASTIK JA ÕHK

Lämmastik. Lämmastiku ladinakeelne nimetus on *Nitrogenium*, sellest tulenev keemiline sümbol N (valemites lugeda «enn»), aatommass 14, tuumalaeng 7+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 5.

Levik looduses. Lämmastikku leidub looduses nii vabalt kui ka seotult, s. t. mitmesuguste ühendite kujul. Õhk sisaldab vaba lämmastikku segatult teiste gaasidega (78 mahuprotsenti). Seotult leidub lämmastikku peamiselt lämmastikhappe sooladena mullas. Peale selle sisaldavad lämmastikku taim- ja loomorganismide valgud. Lõpuks kuulub lämmastik mõningate juhuslikult õhku sattunud gaaside, nagu ammoniaagi, lämmastikoksiidide ja teiste ainete koostisse.

Saamine. Tööstuslikes tingimustes saadakse lämmastikku vedelast õhust, mille koostisainetest kõige enne aurustub lämmastik. Teda hoitakse terasballoonides.

Laboratoorsetes tingimustes võib puhast lämmastikku saada mitmest ühendist, näiteks ammooniumnitritist NH_4NO_2 (soojendamisel):

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Märkus. Ammooniumnitrit on lämmastikushappe HNO_2 ja ammooniumiks nimetatava ühevalentse rühma NH_4+ sool. Soolade molekulides esineb see rühm nagu ühevalentne metall.

Omadused. Lämmastik N_2 on õhust veidi kergem, värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas. Vees lahustub ta väga vähesel määral (100 mahuosas vees lahustub temperatuuril 20 °C ainult 1,54 mahuosa lämmastikku). Vedel lämmastik keeb temperatuuril —195,8 °C ja tahkub temperatuuril —210 °C lumetaoliseks massiks. Keemilistelt omadustelt on lämmastik inertne. Soojendamisel ühineb ta magneesiumi, kaltsiumi ja teiste metallidega. Väga kõrgel temperatuuril ühineb lämmastik vahetult hapniku ja vesinikuga.

Lämmastik ei kõlba hingamiseks; kõik elusorganismid hukkuvad lämmastiku atmosfääris.* Ühtlasi aga etendab lämmastik elusloouduses äärmiselt tähtsat osa, sest ta kuulub kõigi loom- ja taimorganismide valkainete koostisse.

Kasutamine. Õhust saadavat lämmastikku kasutatakse keemiatööstuses peamiselt ammoniaagi, lämmastikhappe ja nende derivaatide tootmisel. Elektrotehnikas täidetakse lämmastikuga teatavat liiki elektrilampe. Mustas metallurgias küllastatakse temaga kõrgel rõhul terasesemete pinda. Asoteeritud terasel on väga suur kõvadus.

Õhk. Koostis ja omadused. Õhu koostise tegi esimesena kindlaks A. Lavoisier (tabel 7).

Tabel 7

Õhu koostis

Koostisosa	Sisaldus %	
	mahu järgi	massi järgi
Lämmastik . . .	78,10	75,51
Hapnik	20,93	23,15
Inertgaasid . . .	0,94	1,29

Süsihappegaas — sajandikest kuni ühe protsendini
Veeaur — kümnendikest kuni mõne protsendini

Kõigist õhu koostisosadest on lämmastik, hapnik ja inertgaasid põhilised ained, mille hulk õhus on püsiv. Õhus sisalduva süsihappegaasi ja eriti veeauru hulk võib tunduvalt kõikuda. Õhk, millest on kõrvaldatud tolm, süsihappegaas ja veeaur, on värvuseta. Üks liiter õhku kaalub 1,293 g. Õhk on 14,44 korda vesinikust raskem. Temperatuuril —140 °C ja rõhul ligikaudu 3600 kN/m² muutub õhk sinakaks vedelikuks, mille tihedus on umbes 0,5 ja keemistemperatuur rõhul 110 kN/m² ligikaudu —190 °C [vedela õhu keemistemperatuur asetseb hapniku keemistemperatuuri (—183 °C) ja lämmastiku keemistemperatuuri (—195,8 °C) vahel].

* Sellest tulenebki lämmastiku eestikeelne nimetus. — *Tõlk.*

Vedelat õhku hoitakse nõndanimetatud Dewari anumates, mille kahekordsete seinte vahelt on õhk välja pumbatud. Anuma seinte vaheline vaakuum on suurepärane isolaator. Seinte hõbetatud sisepind peegeldab hästi soojus- ja valguskiiri.

Ainete omadused muutuvad vedelas õhus järsult. Kummi näiteks muutub purunevaks nagu klaas, elavhõbe aga kõvaks ja taotavaks.

Vedelat õhku kasutatakse jahutamise otstarbel, lõhkeainete valmistamisel jne. Vedela õhu aeglasel aurustumisel lendub esmalt madalama keemistemperatuuriga lämmastik ja vedelik rikastub hapnikuga. Vedela õhu lahutamisel koostisosadeks põhinebki nimetatud gaaside tootmine.

T ä h t s u s. Õhu hapnik on vajalik hingamiseks, põlemiseks ja teisteks looduses toimuvateks oksüdeerumisprotsessideks. Oksüdeerumisel vabaneb ainetes sisalduv energia. Hapniku puudus või üleküllus õhus häirib elusorganismi normaalset talitlust.

Õhu lämmastik vähendab organismis hapniku toime aktiivsust. Lämmastik on valkainete ehitamiseks vajalik materjal, valkained aga moodustavad elusloodu se aluse.

Süsihappegaasi (süsinikdioksiidi) vajavad taimed oma kudede ehitamiseks. Süsihappegaasi hulk õhus kõigub sajandikest kuni ühe protsendini. Metsade ja põldude õhus on süsihappegaasi umbes 0,03%, linnade õhus kuni 0,04%. Eluruumides ei ületa süsihappegaasi hulk tavaliselt 0,5%. Kui aga tema sisaldus tõuseb 1%-ni, muutub hingamine raskeks, ilmneb üldine väsimustunne (loidus) ja apaatia ning väheneb töövõime (eriti vaimse töö võime). Sageli hakkab pea valutama. Et eluruumidesse ei koguneks liigselt süsihappegaasi, tuleb neid õhustada.

Veeauru sisaldus õhus on väga muutlik. See sõltub koha geograafilisest asendist, kõrgusest, aasta- ja ööpäeva-ajast, temperatuurist ja teistest teguritest.

Tööstuspiirkondades, kus töödeldakse sulfiidseid maake, leidub õhus vääveldioksiidi ja vesiniksulfiidi. Nafta- ja kivisöerajoonides sisaldab õhk metaani ja teisi gaase.

Atmosfäär takistab maakera jahtumist. Selle tagajärjel on maakera pinna keskmine temperatuur umbes +15 °C. Atmosfäär kaitseb maakera ka mitmesuguste kosmiliste kiirte vastu, mis hävitavad elusorganisme.

Õhk on keemiatööstusele ammendamatu väärtusega tooraine. Temast saadakse hapnikku, lämmastikku, süsinikdioksiidi ja inertgaase (peamiselt argooni ja neooni).

Inertgaasid. Õhus on heeliumi, neooni, argooni, krüptooni, ksenooni ja radooni kokku umbes üks mahuprotsent. Kõige rohkem sisaldab õhk argooni, mis moodustab 99,47% kogu inertgaaside hulgast. Heeliumi ja radooni on leitud peale õhu ka mõningatest mineraalidest ja mineraalvetest. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis moodustavad need elemendid nullrühma. Nende ise-

loomulikuks tunnuseks on see, et nad ei võta osa ühestki keemilisest reaktsioonist. *

Kõik inertgaasid on värvuseta, lõhnata ja maitseta. Nende lahustuvus vees kasvab järjenumbri suurenemisel.

Kõige rohkem kasutatakse tehnikas heeliumi. Teda tarvitatakse madalate temperatuuride saamisel, lõhkeainete tootmisel ja hoidmisel. Heeliumi atmosfääris lõhkeaine ei plahvata, sest heeliumi soojusmahtuvus on väga suur ja lõhkeaine soojeneb temas ühtlaselt. Tuukritele antakse hingamiseks hapniku ja heeliumi segu, mis võimaldab neil pikemat aega vee all viibida. Heeliumiga täidetakse aerostaate.

Argooni (sageli segatult õhuga) kasutatakse elektrihõõglampide täitmiseks. Argooni atmosfääris on välditud hõõgniidi oksüdeerumine ja seega kiire läbipõlemine. Argooniga täidetud torusid kasutatakse kõrgsagedustehnikas, reklaamiasjanduses jne. Töötavate argoontorude valgus on sinine.

Neooni kasutatakse neoontorudes, mis annavad punast valgust. Et neoonvalgus on kaugele nähtav isegi udus, siis kasutatakse neoonlampe tuletornides, lennuväljadel jne. Niisugustes valgusallikates (nn. huumlampides ja -torudes) ei helenda metallniit, vaid gaas ise, mida läbib elektrivool.

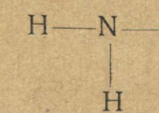
Radooni kasutatakse meditsiinis (radoonivannid jne.).

Võimsates kunstliku valguse allikates on viimastel aastatel hakatud kasutama ksenooni. Ksenooniga täidetud elektrilampe nimetatakse kunstlikuks päikeseks.

§ 31. LÄMMASTIKU ÜHENDID VESINIKUGA

Lämmastik moodustab vesinikuga mitu ühendit, millest kõige tähtsam on ammoniaak.

Ammoniaak. Koostis. Ammoniaagi molekulaarvalem on NH_3 ja struktuurivalem



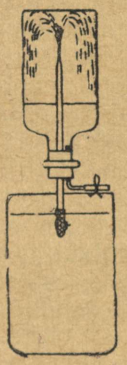
Omadused. Ammoniaak on värvuseta, õhust peaaegu kaks korda kergem, iseloomuliku terava lõhnaga mürgine gaas. Ta ärritab tugevasti hingamisteede ja silmade limaskesti. Ammoniaagi kontsentratsioon õhus 0,35... 0,7 g/l on elukardetav. Temperatuuril —33,4 °C ja harilikul rõhul ammoniaak veeldub. Vedelat ammoniaaki hoitakse terasballoonides rõhul 600... 800 kN/m². Leelis-

* Viimasel ajal on siiski läinud korda saada mõningate inertgaaside (Xe, Kr, Rn) ühendeid. Kõige rohkem on saadud ksenooni ühendeid (XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3 jt.). Heeliumi, neooni ja argooni ühendeid pole veel suudetud saada. — *Tõlk*

metallid (ka mõned teised metallid), samuti paljud mittemetallid lahustuvad hästi vedelas ammoniaagis. Leelismetallide lahustel vedelas ammoniaagis on sinine värvus ja nad juhivad hästi elektrit.

Ammoniaak lahustub hästi vees. Tavalistes tingimustes lahustub ühes mahuosas vees 700 mahuosa ammoniaaki, kusjuures lahusel on leelise omadused. Et demonstreerida ammoniaagi lahustuvust vees ja tekkiva lahuse leeliselisust, selleks pistame ammoniaagiga täidetud anumast väljuva toru otsa nõusse, kuhu on valatud punase lakmusega värvitud vett. Vesi neelab ahnelt ammoniaaki ja purskub sinise joana ammoniaagianumasse (joon. 32).

Ammoniaagi kontsentreeritud vesilahus, mille tihedus on 0,91, sisaldab 25% ammoniaaki. Arstiteaduses ja koduses majapidamises kasutatavat 10%-list lahust nimetatakse nuuskpiirituseks. Juba tavalistes tingimustes eraldub nuuskpiiritusest ammoniaaki (sellest ongi tingitud tema lõhn). Mürgisuse tõttu ei tohi ammoniaaki pikemat aega sisse hingata. Suurel hulgal sissehingatuna võib ta tekitada ägeda mürgistuse.



Joon. 32. Ammoniaagi lahustumine vees

Ammoniaak reageerib keemiliselt paljude ainetega. Õhus põlemisel kustub tema leek kiiresti. Hapniku joas põleb ammoniaak kollakasrohelise leegiga, tekitades lämmastikku ja vett (joon. 33):

$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O.$$

Katalüsaatori (plaatina, plaatina ja roodiumi sulami vms.) manulusel tekib ammoniaagi põlemisel lämmastikoksiid:

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O.$$

See protsess on käesoleval ajal lämmastikhappe saamise tööstusliku meetluse aluseks.

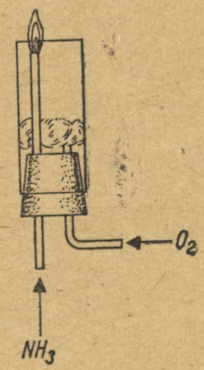
Ammoniaagi ja õhu kuiv segu võib plahvatada.

Ammoniaak reageerib vahetult halogeenidega. Madalal temperatuuril klooriga reageerides näiteks tekitab ta plahvatusohtliku lämmastikkloriidi NCl_3. Hapetega moodustab ammoniaak ammooniumi soolasid.

Inimorganismis kuulub ammoniaak valguvahetuse produktide hulka. Ka taimede ainevahetuses etendab ta tähtsat osa.

S a a m i n e. Laboratooriumis saadakse ammoniaaki ammooniumkloriidi soojendamisel kaltsiumhüdroksiidiga. Reaktsiooni väljendab võrrand

$$2NH_4Cl+Ca(OH)_2=2NH_3+CaCl_2+2H_2O.$$



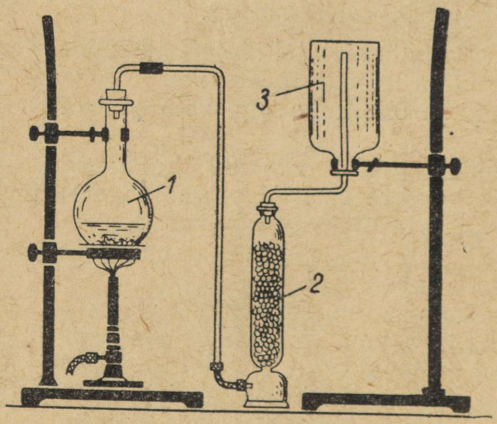
Joon. 33. Ammoniaagi põlemine hapnikus

Katse teostamiseks segatakse portselanuhmris hoolikalt võrdsetes ruumalades ammooniumkloriidi NH_4Cl ja kaltsiumhüdroksiidi $Ca(OH)_2$. Segu puistatakse kolbi (joon. 34) ja soojendatakse kergelt. Eralduv ammoniaak kogutakse pärast kuivatamist kummuli pööratud anumasse (ammoniaak on õhust kergem).

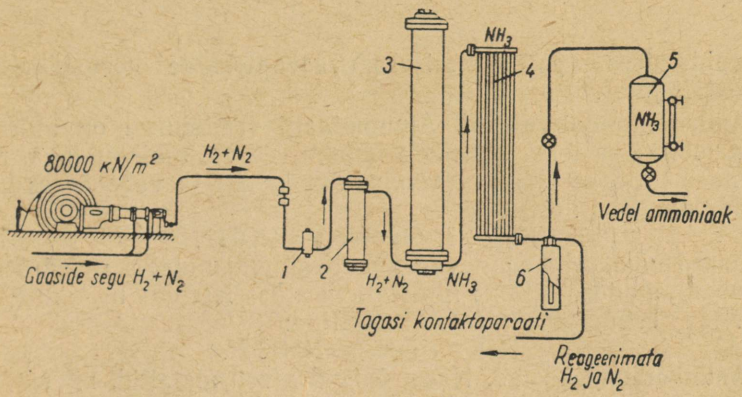
Ammoniaagi saamise vanimaks tööstuslikuks menetluseks on tema eraldamine kivisöe koksistamisel tekkivatest gaasidest. Nendest gaasidest absorbeerib pesemistornis ammoniaagi kas vesi või väävelhape. Viimasel juhul saadakse vahetult ammooniumsulfaati.

Käesoleval ajal on tähtsaimaks ammoniaagi saamise menetluseks süntees lämmastikust ja vesinikust. See protsess kulgeb kõrgel rõhul ja temperatuuril katalüsaatori manulusel erilises kontaktiaparaadis (sünteesikolonnis). Joonisel 35 on skemaatiliselt kujutatud sünteetilise ammoniaagi tootmine rõhul 80 000 kN/m² ja temperatuuril umbes 500 °C.

Gaaside segu, mis koosneb kolmest mahuosast vesinikust ja ühest mahuosast lämmastikust, juhitakse kompressorisse, kus ta surutakse kokku rõhuni 80 000 kN/m². Enne kontaktiaparaati jõudmist läbib lämmastiku ja vesiniku segu õlieraldi, milles ta vabaneb õlipiiskadest, ja kuumutatud sütt sisaldava filtri. Puhas segu suubub kontaktiaparaati, kus on katalüsaator: alumiiniumoksiidi ja teiste metallide oksiide sisaldav raud. Temperatuur hoitakse kontaktiaparaadis umbes 500 °C kõrgusel. Et ammoniaagi tekkimise reaktsiooniga kaasneb soojuse eraldumine, siis on lämmastiku ja vesiniku segu tarvis soojendada ainult enne süsteemi käikulask-



Joon. 34. Ammoniaagi saamine:
1 — kolb ammooniumkloriidi ja kaltsiumhüdroksiidi seguga; *2* — kuivatuskolonn; *3* — anum ammoniaagi kogumiseks



Joon. 35. Sünteetilise ammoniaagi tootmise skeem:
1 — õlieraldi; *2* — filter; *3* — kontaktiaparaat; *4* — jahuti; *5* — kogumispaak; *6* — reservuaar vedela ammoniaagi ning reageerimata H_2 ja N_2 jaoks

mist. Selleks on kontaktiaparaadis elektrivooluga köetav traatspiraal. Kontaktiaparaadis toimub ammoniaagi tekkimise protsess:

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

Et see protsess on pöörduv, siis sisaldab kontaktiaparaadist väljuv gaaside segu kõigest umbes 20...30% ammoniaaki, kuna ülejäänud osa koosneb reageerimata lämmastikust ja vesinikust. Edasi läheb gaaside segu (NH_3, N_2 ja H_2) torujahutisse, milles kokkusurutud ammoniaak veeldub. Reageerimata lämmastik ja vesinik suunatakse tagasi kontaktiaparaati.

Vedelat ammoniaaki lastakse perioodiliselt kõrgrõhureservuaarist (88 000 kN/m²) madalamal rõhul (4000 kN/m²) töötavasse kogumispaaki. Viimane on varustatud mõõtetoruga, mis näitab vedela ammoniaagi taseme kõrgust. Kogumispaagist lastakse vedel ammoniaak balloonidesse, mis saadetakse lattu või otse tööstusettevõtetesse.

Ammoniaagi süntees elementidest on atmosfääri lämmastiku sidumise põhiliseks meetodiks. Vesinikku saadakse vee elektrolüüsimise teel, samuti koksi- ja maagaasidest.

Kasutamine. Kaasaegses keemiatööstuses on ammoniaak lähteaineks lämmastikhappe, nitraatide, ammooniumi soolade, lämmastikväetiste, paljude lõhkeainete, värvainete, farmatseutiliste preparaatide jne. tootmisel. Teda rakendatakse külmutusseadmetes, tehisjää tootmisel ja allmaa-ehitustöödel (pinnase külmutamiseks). Vedel ammoniaak on hea väetis. Ammoniaaki kasutatakse ka terase asoteerimiseks: soojendamisel temperatuurini 500 °C ammoniaagi atmosfääris küllastub terase pinnakiht 0,2...0,4 mm sügavuseni lämmastikuga.

Ammoniaagi vesilahuseid kasutatakse mitmesugustes keemiatööstuse harudes, meditsiinis, keemialaboratooriumides ja koduses

majapidamises (pesupesemiseks, rasvaplekkide kõrvaldamiseks rõivastelt jne.).

Ammooniumhüdroksiid. Ammoniaagi vesilahusel on aluseline reaktsioon. Osa tema molekule ühineb vee vesinikioonidega, moodustades liitioone NH_4^+ (ammooniumioone) ja vabastades hüdroksiidioone OH^-:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Viimased omakorda ühinevad ammooniumioonidega, moodustades ammooniumhüdroksiidiks nimetatava aluse NH_4OH molekule, milles NH_4^+ esineb ühevalentse metallina:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH.$$

Ammooniumi soolad. Nagu ühevalentsed metallid, nii moodustab ka ammoonium happejääkidega soolasid:

Kaaliumi soolad		Ammooniumi soolad	
KCl	— kaaliumkloriid	NH_4Cl	— ammooniumkloriid
KNO_3	— kaaliumnitraat	NH_4NO_3	— ammooniumnitraat
K_2SO_4	— kaaliumsulfaat	$(NH_4)_2SO_4$	— ammooniumsulfaat

Ammooniumi sooladeks nimetatakse liitaineid, mille molekulid koosnevad ühevalentsest ammooniumrühmast NH_4 ja happejäägist.

Ammooniumi soolad tekivad

a) ammoniaagi vesilahuse reageerimisel hapetega (neutralisatsioonireaktsioon):

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O;$$

b) ammoniaagi ja hapete vastastikusel toimel:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Ammooniumi soolad lahustuvad kergesti vees, kusjuures nad dissotsieeruvad ioonideks:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-.$$

Leelise toimel ammooniumi soola vesilahusesse eraldub ammoniaak:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3.$$

Kui seejuures lahust soojendada, siis ammoniaak lendub. Selle üle saab otsustada lõhna ja niiske fenoolftaleiinpaberi värvuse järgi. Et kindlaks teha, kas uuritav lahus sisaldab ammooniumioone, tuleb niisiis lahusele lisada leelist ja soojendada.

Kuivad ammooniumi soolad lagunevad soojendamisel kergesti ammoniaagiks ja happeks. Kui tekkiv hape on lenduv, siis eraldub ta koos ammoniaagiga ja moodustab sellega uuesti soola:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

See reaktsioon põhjustab katseklaasi külma seina kattumist valge kirmega, kui temas soojendada kuiva ammooniumkloriidi.

Ammooniumnitraat NH_4NO_3 esineb väga hügroskoopsete värvuseta kristallidena, mis lahustuvad vees. Teda kasutatakse väetisena ja ta kuulub lõhkeainete (ammonaalide) koostisse.

Ammooniumkloriid NH_4Cl (tehniline nimetus — salmiak) esineb värvuseta, mõru maitsega kristallidena. Teda kasutatakse kuivade galvaanielementide tootmisel, arstiteaduses, laboratooriumides, värvimisel, sitsi trükkimisel, metallide tinatamisel ja jootmisel jne.

Ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$ esineb värvuseta kristallidena. Teda kasutatakse väetisena.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Näidata lämmastiku koht perioodilisuse süsteemis ja kujutada skemaatiliselt tema aatomi ehitust. 2. Jutustada lämmastiku levikust looduses. 3. Missugune tähtsus on lämmastikul loomade ja taimede elus? 4. Kuidas saadakse ja kus kasutatakse lämmastikku? 5. Loetleda lämmastiku a) füüsikalisi, b) keemilisi omadusi. 6. Missugune on lämmastiku tähtsaim ühend vesinikuga ja kui suur on selles lämmastiku valents? 7. Jutustada ammoniaagi a) füüsikalistest, b) keemilistest omadustest. 8. Näidata ammoniaagi laboratoorse saamise viise ja tuua vastavate reaktsioonide võrrandid. 9. Mitu grammi ammooniumkloriidi tuleb võtta ammoniaagi saamiseks, kui teiseks reageerivaks komponendiks on 28 g kaltsiumoksiidi? 10. Mitu grammi kaltsiumhüdroksiidi tuleb võtta ammoniaagi saamiseks 10,7 g ammooniumkloriidist? 11. Jutustada ammoniaagi tootmisest. 12. Mida nimetatakse ammooniumiks? 13. Kirjutada võrrandid, mis vastavad ammoniaagi reageerimisele a) soolhappega, b) lämmastikhappega, c) väävelhappega, d) süsihappega, e) fosforhappega. Anda nende reaktsioonide käigus tekkivate ainete nimetused. 14. Missuguseid aineid nimetatakse ammooniumi sooladeks? Tuua näiteid. 15. Kirjutada võrrandid, mis vastavad ammooniumhüdroksiidi ja a) soolhappe, b) lämmastikhappe, c) väävelhappe, d) süsihappe, e) fosforhappe vahelisele neutralisatsioonireaktsioonile. 16. Kuidas teha kindlaks ammooniumi soola sisaldumist lahuses? 17. Kirjutada võrrandid, mis vastavad lämmastiku järkjärgulisele muundumisele a) ammooniumfosfaadiks, b) ammooniumsulfaadiks.

§ 32. LÄMMASTIKU ÜHENDID HAPNIKUGA

Lämmastik moodustab mitu oksiidi, millest kõige tähtsamad on lämmastikoksiid NO ja lämmastikdioksiid NO_2.

Lämmastikoksiid. Lämmastik moodustab hapnikuga vahetult lämmastikoksiidi ainult temperatuuril üle 1000 °C:

$$N_2 + O_2 = 2NO.$$

Temperatuuri tõusmisel kasvab selle reaktsiooni kiirus ja temperatuuril umbes 3000 °C toimub reaktsioon peaaegu momentaanselt. Sellega on seletatav lämmastikoksiidi tekkimine õhus äikese ajal.

Laboratooriumis saadakse lämmastikoksiidi tavaliselt lahjendatud lämmastikhappe ja vase vastastikusel toimel.

Lämmastikoksiid NO on värvuseta gaas, mis säilib ainult hapniku puudumisel. Õhus värvub ta pruuniks, sest tekib lämmastikdioksiid:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Lämmastikoksiid lahustub vees vähesel määral ega reageeri veega. Ta kuulub indiferentsete oksiidide hulka.

Lämmastikdioksiid. Lämmastikdioksiid NO_2 tekib kontsentreeritud lämmastikhappe lagunemisel:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2.$$

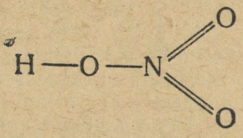
Lämmastikoksiid on pruun, omapärase lõhnaga, tugevasti hingamisteid ärritav mürgine gaas. Õhust on ta veidi raskem. Lämmastikdioksiidi ja vee vastastikusel toimel tekivad lämmastikhape HNO_3 ja lämmastikoksiid NO:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Kui reaktsioon toimub hapniku manulusel, siis oksüdeerib viimane lämmastikoksiidi NO lämmastikdioksiidiks NO_2 ja reaktsiooni produktiks on ainult lämmastikhape:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Lämmastikhape. Lämmastikhappe molekulaarvalem on HNO_3 ja struktuurivalem



S a a m i n e. Laboratooriumis saadakse lämmastikhapet väävelhappe ja lämmastikhappesoola, näiteks kaaliumnitraadi vastastikusel toimel (joon. 36):

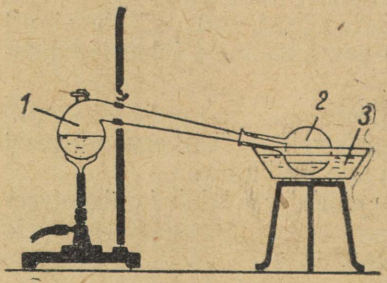
$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Reaktsiooni teostatakse nõrgal soojendamisel. Tugev soojendamine põhjustab tekkiva lämmastikhappe lagunemist.

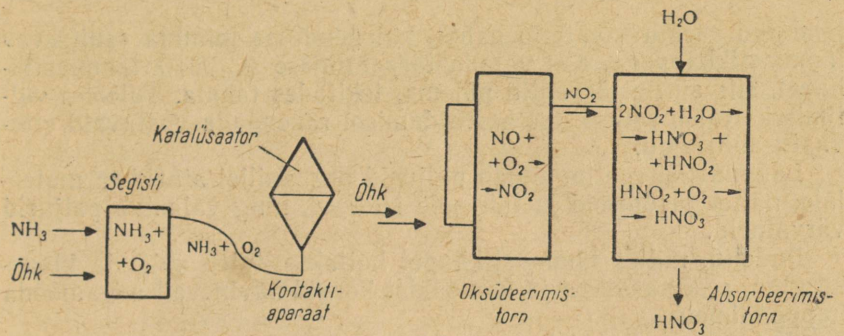
Lämmastikhappe tööstuslik tootmine põhineb ammoniaagi oksüdeerimisel õhuhapnikuga katalüsaatori (plaatina, plaatina ja roodiumi sulami vms.) manulusel temperatuuril 750 °C (joon. 37). Algul tekib seejuures lämmastikoksiid:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Lämmastikoksiid muundub õhuhapnikuga ühinedes lämmastikdioksiidiks (reaktsiooni võrrand on toodud eespool). Viimase reageerimisel veega tekib lämmastikhape (reaktsiooni võrrand on samuti toodud eespool). Sel viisil saadakse 45 ... 60-protsendilist lämmastikhapet, mida destilleerimine kontsentreeritud väävelhappe manulusel võimaldab kontsentreerida 96 ... 98 protsendini.



Joon. 36. Lämmastikhappe saamine: *1* — retort, milles tekib lämmastikhape; *2* — kolb, millesse koguneb lämmastikhape; *3* — anum külma veega



Joon. 37. Lämmastikhappe tööstusliku tootmise skeem

Kirjeldatud menetlus võeti tööstuses kasutusele XX sajandi esimesel veerandil; varem toodeti lämmastikhapet ainult väävelhappe ja salpeetri vahetusreaktsiooni baasil.

Omadused. Puhas lämmastikhape on omapärase lõhnaga värvuseta vedelik, mille tihedus on 1,52 ja keemistemperatuur 86 °C. Keetmisel hape laguneb:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Tekkiv lämmastikdioksiid NO_2 lahustub osalt veel mittelagunenud happes, värvides selle kollaseks või punakaspruuniks, osalt eraldub «suitsuna». Sel põhjusel nimetatakse sellist hapet «suitsevaks».

Lämmastikhape laguneb ka valguse toimel. Seepärast tuleb teda hoida jahedas ja pimedas ruumis. Temperatuuril —41 °C tahkub lämmastikhape värvuseta, mõnikord kollakateks kristallideks. Veega seguneb ta igasuguses vahekorras. Lämmastikhape on väga hügroskoopne. Müügil on harilikult 68%-line hape, mille tihedus on 1,4 ja mis keeb temperatuuril 120,5 °C. Müüakse ka 96 ... 98% HNO_3 sisaldavat suitsevat hapet.

Kontsentreeritud lämmastikhapet tuleb käsitseda väga ettevaatlikult. Rõivaid ja jalatseid «põletab» ta täielikult. Kui lämmastikhapet satub kätele või mujale keha pinnale, tuleb vastavat kohta pesta esmalt suure hulga veega, siis sooda lahja lahusega ja uuesti veega. Eriti tuleb hoiduda, et lämmastikhapet ei satuks silma.

Lämmastikhape on üks tugevamaid oksüdeerijaid. Paljud mittemetallid oksüdeeruvad lämmastikhappe toimel, muundudes hapeteks. Väävel näiteks muundub väävelhappeks, kui teda keeta koos lämmastikhappega; fosfor muundub samadel tingimustel fosforhappeks. Kuuma lämmastikhappesse pistetud hõõguv süsi süttib heledalt põlema ja jätkab põlemist, kusjuures eraldub lämmastikdioksiidi. Sageli vabaneb aine reageerimisel lämmastikhappega nii palju soojust, et aine süttib iseendast. Süttida võivad näiteks soo-

jendatud saepuru, vatt ja paber, kui nendesse toimida «suitseva» lämmastikhappega. Kui valada tärpentinisse ($C_{10}H_{16}$) lämmastikhapet, siis süttib tärpentin põlema, tekitades tahma. Tuleohu vältimiseks tuleb selle katse korraldamisel rakendada vastavaid ettevaatusabinõusid.

Lämmastikhape lagundab paljusid orgaanilisi aineid ja materjale, näiteks loomseid ja taimseid kudesid, ning valastab paljusid värvaineid.

Pudelid, milles lämmastikhapet hoitakse, tuleb sulgeda klaaskorgiga, sest harilikud ja kautšukist korgid hävinevad aegamööda happe toimel.

Toime metallidesse. Lämmastikhappe ja metallide vastastikune toime põhineb happe suurel oksüdeerimisvõimel ning sõltub happe kontsentratsioonist, metalli loomusest ja temperatuurist. Lämmastikhape oksüdeerib peaaegu kõiki metalle, välja arvatud plaatina, kuld ja mõned teised. Seejuures tekivad vastavad nitraadid. Et nitraadid lahustuvad vees, siis kasutatakse lämmastikhapet nende metallide lahustamiseks, millesse teised happed ei toimi. Sellised metallid on vask, hõbe ja plii. Metallidega reageerides redutseerub kontsentreeritud lämmastikhape kuni lämmastikdioksiidini, lahjendatud lämmastikhape aga tavaliselt kuni lämmastikoksiidini. Peale selle võivad tekkida ka teised redutseerumisproduktid (dilämmastikoksiid N_2O, ammoniaak). Vase ja kontsentreeritud lämmastikhappe vastastikust toimet näiteks väljendab võrrand

$$Cu+4HNO_3=Cu(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2.$$

Lahjendatud lämmastikhape aga reageerib vasega teisiti:

$$3Cu+8HNO_3=3Cu(NO_3)_2+4H_2O+2NO.$$

Kontsentreeritud lämmastikhape ei reageeri tavalistes tingimustes raua, alumiiniumi ja mõne teise metalliga. Nähtavasti kattub metalli pind sel juhul lahustumatust oksiidist kaitsekihiga.

Lämmastikhappe oksüdeerimisvõime suureneb soolhappe manulusel. Ühest mahuosast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest mahuosast kontsentreeritud soolhappest koosnevat segu nimetatakse kuningveeks. Kuningvesi lahustab mõningaid metalle, mida lämmastikhape ei lahusta, nende hulgas ka «metallide kuningat» — kulda.

Lämmastikhappe (nii kontsentreeritud kui ka lahjendatud happe) ning metallide vastastikusel toimel vesinikku ei eraldu.

Lämmastikhape on väga tugev hape; vesilahuses dissotsieerub ta vastavalt võrrandile

$$HNO_3=H^+ + NO_3^-.$$

Lämmastikhape nagu kõik teisedki happed reageerib aluseliste oksiididega, alustega ja sooladega. Näiteks:

$$CuO+2HNO_3=Cu(NO_3)_2+H_2O,$$
$$Cu(OH)_2+2HNO_3=Cu(NO_3)_2+2H_2O.$$

Lämmastikhappe soolad. Lämmastikhape moodustab ainult lihtsoolasid, mida nimetatakse nitraatideks. Kaalium-, naatrium-, kaltsium- ja ammooniumnitraati nimetatakse ka salpeetriteks. Kõik lämmastikhappe soolad lahustuvad kergesti vees, kristalliseeruvad hästi ja on tavalistes tingimustes püsivad.

Lämmastikhappe soolad lagunevad kuumutamisel üle sulamistemperatuuri (mõned juba varem). Lagunemisproduktide keemiline koostis sõltub metalli loomusest. Vask- ja pliinitraadi kuumutamisel näiteks tekivad metalloksiid, lämmastikdioksiid ja hapnik:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2.$$

Naatrium- ja kaaliumnitraadi kuumutamisel eraldub hapnik ja tekib lämmastikushappe sool:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Et kaaliumnitraat eraldab lagunemisel hapnikku, siis kasutatakse teda musta püssirohu tootmisel. Must püssirohi on segu, mis sisaldab 75% kaaliumnitraati KNO_3, 15% sütt C ja 10% väävlit S. Püssirohu põlemisel tekivad süsinikdioksiid, lämmastik ja teised gaasid, mille maht on palju suurem põleva püssirohu mahust. Sellega ongi seletatav püssirohu plahvatusjõud. Tahked põlemisproduktid (kaaliumsulfiid ja teised) moodustavad püssiraua siseseinale õhukese tahmakirme. Palju sajandeid kasutati musta püssirohtu sõjaasjanduses. Praegusel ajal kasutatakse musta püssirohtu ainult laskmisel jahipüssist.

Lämmastikhappe ja selle soolade kasutamine. Lämmastikhape on tähtsaim lämmastiku ühend. Teda tarvitatakse mineraalväetiste, orgaaniliste värvainete, tehissiidi, plastmasside, filmilintide ja tselluloidlakkide tootmisel, samuti väävelhappe tootmisel nitroosimenetlusel ja lämmastikhappe soolade saamisel. Lämmastikhape on vajalik tunnelite, kanalite ja paisude ehitamisel ning mujal kasutatavate lõhkeainete tootmiseks.

Lämmastikhappe kasutamise valdkond laieneb pidevalt, mis põhjustab ka tema tootmise kasvu. Toodangu mahult seisab lämmastikhape väävelhappe järel teisel kohal.

Lämmastikhappe soolasid, eriti NH_4NO_3 ja $Ca(NO_3)_2$ kasutatakse laialdaselt väetistena. Ammooniumnitraadi NH_4NO_3 segu alumiiniumipulbriga ning söega kasutatakse lõhkeainena ammonaali nimetuse all. Ammonaali tarvitamine lõhkeainena põhineb sellel, et ammooniumnitraadi molekulid on ebapüsivad ja lagunevad kergesti, tekitades lämmastikku, hapnikku ja veeauru:

$$2NH_4NO_3 = 2N_2 + 4H_2O + O_2.$$

Eralduv hapnik oksüdeerib alumiiniumi ja sütt. Plahvatust põhjustab tahke aine momentaanne muundumine kuumadeks gaasideks ja aurudeks.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missugune on lämmastiku valents ühendites hapnikuga? 2. Jutustada lämmastikoksiidi koostisest, saamisest ja omadustest. 3. Kuidas saadakse lämmastikdioksiidi? 4. Loetleda lämmastikdioksiidi omadusi. 5. Väljendada võrrandiga protsessi, mis toimub lämmastikdioksiidi lahustumi-

sel vees. 6. Jutustada lämmastikhappe koostisest, ehitusest ja füüsikalistest omadustest. 7. Missugused keemilised protsessid toimuvad lämmastikhappe saamisel ammoniaagist? Väljendada neid protsesse vastavate võrranditega. 8. Kuidas saadakse ammoniaagist lämmastikhapet? 9. Kuidas saadakse lämmastikhapet laboratoorsetes tingimustes? Tuua vastava reaktsiooni võrrand ja reaktsiooni teostamise tingimused. 10. Loetleda lämmastikhappe keemilisi omadusi. 11. Millega on seletatav lämmastikhappe suur oksüdeerimisvõime? Tuua selle võime kohta näiteid. 12. Missugune iseärasus on lämmastikhappe toimel metallidesse? 13. Missugused gaasid eralduvad, kui vasesse toimib a) kontsentreeritud, b) lahjendatud lämmastikhape? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid. 14. Mis on kuningvesi? Milleks seda tarvitatakse? 15. Jutustada lämmastikhappe kasutamisest ja tähtsusest rahvamajanduses. 16. Kuidas nimetatakse lämmastikhappe soolasid? Tuua näiteid. 17. Tuua salpeetriteks nimetatavate nitraatide valemid ja nimetused. Jutustada nende kasutamisest. 18. Kirjutada pliinitraadi soojendamisel toimuva reaktsiooni võrrand. 19. Kumb väetis on rikkam lämmastiku poolest, kas kaaliumsalpeeter või kaltsiumsalpeeter? 20. Põllu hektarile tuleb anda 10 kg lämmastikku. Kui palju kulub selleks a) 90%-list kaaliumsalpeetrit, b) 100%-list ammooniumsalpeetrit?

Lämmastiku ringkäik looduses. Looduses toimub pidev lämmastiku ringkäik. Elektrilahendused äikese ajal tekitavad atmosfääris lämmastikoksiide, mille lahustumisel vihmavees moodustub lämmastikhape. Mulda sattudes reageerib lämmastikhape selles leiduvate sooladega, mille tulemusel tekivad nitraadid. Taimed kasutavad neid soolasid vesilahuste näol valkude ja teiste ainete sünteesimiseks. Vaba lämmastikku taimed ei omasta.

Taimede ja loomade elutegevuse protsessides muunduvad valgud pidevalt. Valkude lagunemise produktid eralduvad organismidest ja kanduvad tagasi mulda, kus nad uuesti muunduvad nitraatideks. Taimede ja loomade jäänuste lagunemisel pöördub lämmastik tagasi atmosfääri.

Mullas elutsevad mitmesugused bakterid, mis võtavad osa lämmastiku ringkäigust looduses. Ühed neist, näiteks mügarbakterid liblikõieliste taimede juurtel, rikastavad mulda lämmastiku ühenditega, teised aga vähendavad lämmastiku hulka mullas. Looduslikes tingimustes on need kaks protsessi teineteisega tasakaalus ja taimed saavad mullast vajalikul hulgal lämmastikhappe soolasid.

Inimese tegevus häirib lämmastiku loomulikku ringkäiku looduses. Maad harides ja kultuurtaimi kasvatades viib inimene koos saagiga põllult ära ka lämmastikku. Peale selle võib ebaõige maaharimine põhjustada mulda lämmastikuga rikastavate bakterite elutegevuse häireid. Lämmastiku hulk mullas väheneb. Lämmastiku puudus pidurdab taimede kasvu, põhjustab lehtede mahavarisemist ja teisi protsesse, mis takistavad taimede normaalset arenemist. Kirjeldatud nähtuste vältimiseks tuleb mulda viia lämmastikku orgaaniliste väetiste ja mineraalväetiste näol ning künda sisse lämmastikurikkaid liblikõielisi taimi (haljasväetis) (joon. 38).

Tuleb märkida, et mulla liiga suure lämmastikusisalduse korral aeglustub teraviljade küpsemine, vili lamandub põllul ja suhkrupeetide suhkrusisaldus väheneb. Seetõttu tuleb põldudele väetisi anda ainult sellisel hulgal, mis vastab agronoomiateaduse nõuetele.



Joon. 38. Lämmastiku mõju kaera kasvamisele: *a* ja *b* — mulda on viidud kaaliumi (*a*) ja fosforit (*b*), kuid mitte lämmastikku; *c* ja *d* — on lisatud ka seotud lämmastikku

Tähtsaim looduslik allikas, millest saadakse lämmastikku tema ühendite tootmiseks, on käesoleval ajal õhk.

Küsimusi. 1. Missugune on lämmastiku bioloogiline tähtsus? 2. Jutustada lämmastiku ringkäigust looduses.

§ 33. FOSFOR JA SELLE ÜHENDID

Fosfor. Fosfori keemiline sümbol on P (valemites lugeda «pee»), aatommass ümardatult 31, tuumalaeng 15^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 5. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis asetseb fosfor viiendas rühmas ja kolmandas perioodis. Fosfori aatomite väliskihis on viis elektroni, mistõttu fosfori suurim positiivne valents on viis ja negatiivne valents kolm.

Levik looduses. Vabas olekus fosforit looduses ei leidu. Fosfori ühendid aga on laialt levinud. Fosfor nagu lämmastikki kuulub loomade ja taimede valkude koostisse. Taimed sisaldavad fosforit peamiselt seemnetes. Loomadel kuulub fosfor luuüdi, vere, närvi- ja lihaskoe koostisse. Inimese ja selgroogsete loomade luustik ja hambad koosnevad peamiselt kaltsiumfosfaadist $Ca_3(PO_4)_2$. Looduses moodustab see sool mineraalide fosforiidi ja apatiidi lademeid. Apatiidid sisaldavad peale soola $Ca_3(PO_4)_2$ veel fluori (fluorapatiidid) või kloori (kloorapatiidid) ja lisanditena ka teisi elemente. Apatiitide värvus võib olla roheline, sinakasroheline, hall, pruun jne. Nõukogude Liidule kuuluvad maailma võimsai-

mad apatiidilademed, mis asuvad Koola poolsaarel Hibiini mägedes. Fosforiitide lademeid leidub Nõukogude Liidus mitmel pool, näiteks Kasahstanis. *

Saamine ja omadused. Fosfor esineb mitme allotroopse teisendina, millest tähtsamad on valge ja punane fosfor.

Valget fosforit saadakse looduslikust kaltsiumfosfaadist, kuumutades seda segatult liiva (SiO_2) ja söega (C) erilises elektriahjus. Protsess kulgeb temperatuuril umbes 1500 °C ja seda väljendab summaarselt võrrand

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P.$$

Vaba fosfor eraldub auruna, kondenseerub vee all olevas vastuvõtjas, suubub paaki ja suunatakse puhastamisele.

Punane fosfor tekib valge fosfori soojendamisel õhu juurdepääsuta temperatuuril 280 . . . 340 °C.

Valge fosfor on kristallaine, mille tihedus on 1,82. Puhtal kujul on ta värvuseta, läbipaistev ja pehme nagu vaha. Seismisel kaotab ta oma läbipaistvuse, muutub kõvemaks ja kollaseks. Valge fosfor sulab temperatuuril 44 °C ja keeb temperatuuril umbes 281 °C. Tema aurul on küüslaugulõhn. Õhu käes oksüdeerub valge fosfor väga kiiresti, muundudes esmalt difosfortrioksiidiks P_2O_3 ja siis difosforpentoksiidiks P_2O_5. Seejuures vabanev energia muundub valguseks. Sel põhjusel helendabki fosfor pimeduses. Sellest tuleneb ka tema nimetus (kreeka keeles *fos* — valgus, *foros* — kandja).

Niiskes õhus süttib valge fosfor juba temperatuuril 30 °C, kuivas õhus temperatuuril 40 °C. Peenestatult süttib ta momentaanselt. Valge fosfor on tuleohtlik. Et vältida valge fosfori oksüdeerumist, hoitakse teda vees, milles ta peaaegu sugugi ei lahustu. Fosfor lahustub süsinikdisulfiidis, bensiinis ja mõnes teises vedelikus.

Valge fosfor on väga tugev mürk. Ta mõjub surmavalt juba väga väikese annusena. Sulast fosforist tingitud põletushaavad on väga valusad ja ohtlikud, sest nendega kaasneb organismi mürgistus. Esmaabiks tuleb sellised põletushaavad kinni siduda vaskvitrioli ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 5%-lises lahuses niisutatud sidemega. Fosforimürgistuse korral kasutatakse esmaabivahendina vaskvitrioli 2%-list lahust, mida antakse üks teelusikatäis iga viie minuti järel oksendamise alguseni.

Punane fosfor erineb järsult valgest fosforist. Punane fosfor on tume-vaarikpunane pulber, mille tihedus on 2,2. Õhu käes oksüdeerub ta väga aeglaselt, pimeduses ei helenda ja süttib alles temperatuuril 260 °C. Punane fosfor sulab (rõhu all) temperatuuril 590 . . . 610 °C. Tugeval soojendamisel muundub punane fosfor, ilma et ta sulaks, valgeks auruks, mille jahtumisel tekib valge fosfor. Nii vees kui ka süsinikdisulfiidis punane fosfor ei lahustu.

* Ka Eesti NSV-s. — *Tõlk.*

Punane fosfor pole mürgine, kuid tehniline produkt võib sisaldada mürgiseid lisandeid.

Punast fosforit tuleb hoida kindlalt suletud nõus, sest ta niiskub, imades endasse veeauru.

Valge ja punase fosfori omaduste erinevus on tingitud aatomite erinevast arvust nende molekulides. Valge fosfor reageerib palju aktiivsemalt kui punane fosfor.

Must (ehk metalliline) fosfor esineb läikivate hallikasmustade plaadikestena, mille tihedus on 2,7. Must fosfor juhib hästi soojust ja elektrit. Teda saadakse valge fosfori kuumutamisel temperatuuril 200 °C ja kõrgel rõhul.

Fosfori valents ühendites on kõige sagedamini 5 ja 3. Fosfor on tugev redutseerija.

Fosfor ühineb vahetult hapnikuga, halogeenidega, väävliga ja paljude metallidega. Vesinikuga moodustab fosfor ühendeid kaudsel teel.

K a s u t a m i n e. Valge fosfori kasutusalad on väga piiratud. Temast valmistatakse pimeduses helendavaid segusid ning temaga täidetakse süütemürske ja suitsukatte tekitamiseks määratud mürske ning käsigranaate. Punase fosfori peamiseks kasutusalaks on tuletikutööstus. Punane fosfor kuulub tuletikukarpide külgi katva segu koostisse. Tuletikupea koosneb süttivate ainete (väävli ja teiste) ning kaaliumkloraadi segust. See segu süttib kergesti, kui tikupead hõõruda vastu tikukarbi külje karedat pinda. Punast fosforit kasutatakse ka pürotehnikas.

Ühendid vesinikuga. Fosfor moodustab vesinikuga mitu ühendit. Fosfiin PH_3 on väga mürgine, värvuseta, ebameeldiva roiskunud kala lõhnaga gaas. Keemilistelt omadustelt sarnaneb fosfiin ammoniaagiga. Lahustes moodustab ta ebapüsivaid fosfooniumi soolasid, millest nimetame fosfooniumjodiidi PH_4I.

Peale gaasilise fosfiini tuntakse vedelat difosfiini P_2H_4, mis tekib loomakorjuste ja taimejäänuste lagunemisel. Difosfiin võib õhus iseendast süttida. Sellega on seletatav «virvatulede» esinemine soodes ja kalmistutel.

Ühendid hapnikuga. Fosfor moodustab mitu oksiidi ja hapnikku sisaldavat hapet. Tähtsaimad neist on difosforpentoksiid (fosforhappeanhüdriid) ja sellele vastavad happed.

D i f o s f o r p e n t o k s i i d P_2O_5 tekib fosfori põlemisel küllaldases hulgas õhus või hapnikus:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

Kui P_2O_5 vesilahusele lisada sinist lakmust, siis värvub see punaseks. Järelikult sisaldab lahus hapet. See hape tekib vastavalt võrrandile

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

HPO_3 nimetatakse metafosforhappeks.

Difosforpentoksiid on valge tahke aine. Õhus imab P_2O_5 intensiivselt niiskust ja muutub kiiresti vedelaks. Ta on suuteline võtma

vett teistelt ainetelt, näiteks väävel- ja lämmastikhappelt. Sellel põhineb difosforpentoksiidi kasutamine gaaside kuivatamisel.

Metafosforhape HPO_3 *on väga mürgine.* Keetmisel ühineb ta veega ja moodustab ortofosforhappe H_3PO_4:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Fosforhape (ortofosforhape) on värvuseta, läbipaistev kristallaine, mis sulab temperatuuril 42 °C ja lahustub vees. Fosforhape on väga hügroskoopne. Müügile läheb tavaliselt fosforhappe 70 ... 85-protsendiline siirupitaoline vesilahus. Erinevalt metafosforhappest pole ortofosforhape mürgine. Tööstuslikult saadakse fosforhapet väävelhappe toimel looduslikust kaltsiumfosfaadist:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Et kaltsiumsulfaat lahustub vees väga vähe, siis eraldatakse fosforhappe lahus filtreerimise teel.

Fosforhape kuulub keskmise tugevusega hapete hulka. Tal on samad omadused mis teistel hapetelgi: aluseliste oksiidide, aluste ja sooladega reageerides tekitab ta soolasid.

Fosforhappele kui kolmealuselisele happele vastavad kolme liiki soolad: a) lihtsoolad, mida nimetatakse fosfaatideks [näiteks Na_3PO_4 — naatriumfosfaat, $Ca_3(PO_4)_2$ — kaltsiumfosfaat]; b) happelised soolad, mille happejääk sisaldab ühte vesiniku aatomit ja mida nimetatakse vesinikfosfaatideks (näiteks Na_2HPO_4 — dinaatriumvesinikfosfaat, $CaHPO_4$ — kaltsiumvesinikfosfaat); c) happelised soolad, mille happejääk sisaldab kahte vesiniku aatomit ja mida nimetatakse divesinikfosfaatideks [näiteks NaH_2PO_4 — naatriumdivesinikfosfaat, $Ca(H_2PO_4)_2$ — kaltsiumdivesinikfosfaat].

Kõik divesinikfosfaadid lahustuvad vees. Vesinikfosfaatidest lahustuvad vees naatriumi, kaaliumi ja ammooniumi soolad.

Fosforhappe soolasid kasutatakse väga laialdaselt. Eriti suur on nende tähtsus põllumajanduses. Taimed ei saa normaalselt areneda, kui mullas puudub fosfor. See kehtib eriti teraviljakultuuride, puuvilla ja suhkrupeedi kohta. Saagi koristamisel viiakse põllult fosforit ära. Osaliselt kompenseerib fosfori kadusid kivimite porsumisel vabanev ning loomade ja lindude väljaheidetes (sõnnikus) sisalduv fosfor. Kuid sellest fosforist ei jätku. Sel põhjusel tuleb fosfori ühendeid täiendavalt mulda viia fosforväetiste kujul.

Mineraalväetisi toodab väetisetööstus, mis on keemiatööstuse üks tähtsamaid harusid.

Fosforväetised. Fosforväetiste tootmisel on peamiseks looduslikuks tooraineallikaks mineraalid: fosforiidid ja apatiidid.

Tähtsamad fosforväetised on fosforiidijahu, superfosfaat ja pretsipitaat.

Fosforiidijahu peamiseks koostisosaks on sool $Ca_3(PO_4)_2$, mis ei lahustu vees, kuid lahustub mullas sisalduvates hapetes.

Fosforiidijahu on pulber, mida saadakse fosforiitide peenestamise ja peenjahvatamise teel. Mulla hapete, mikroorganismide ja taimejuurte eritiste toimel muutub ta pikkamööda taimedele kättesaadavaks. Sel põhjusel kestab fosforiidijahu mõju mitu aastat.

Suure P_2O_5-sisaldusega (üle 25%) fosforiidijahu kasutatakse toorainena väärtuslikuma väetise — superfosfaadi tootmiseks.

Superfosfaat kujutab endast kaltsiumsulfaadi $CaSO_4$ ja vees lahustuva kaltsiumdivesinikfosfaadi $Ca(H_2PO_4)_2$ segu. Superfosfaadi saamisel tööstuses toimitakse looduslikku kaltsiumfosfaadisse väävelhappega, mille hulk arvutatakse vastavalt võrrandile

$$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4=2CaSO_4+Ca(H_2PO_4)_2.$$

Superfosfaadi puuduseks on see, et ta sisaldab vees raskesti lahustuvat soola $CaSO_4$. Enamikul juhtudel ei vaja muld seda soola. Sel põhjusel toodetakse niinimetatud topeltsuperfosfaati (rikastatud superfosfaati).

Topeltsuperfosfaat kujutab enesest kaltsiumdivesinikfosfaati $Ca(H_2PO_4)_2$. Teda saadakse, toimides kaltsiumfosfaadisse fosforhappega:

$$Ca_3(PO_4)_2+4H_3PO_4=3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Pretsipitaat on kaltsiumvesinikfosfaat $CaHPO_4$, mida saadakse fosforhappe osalisel neutraliseerimisel lubjapiimaga (vee ja kaltsiumhüdroksiidi seguga):

$$H_3PO_4+Ca(OH)_2=CaHPO_4\cdot H_2O+H_2O.$$

Pretsipitaat on kuiv pudev pulber. Teda tarvitatakse paljude kultuuride väetamiseks. Mürgistest lisanditest vabastatud pretsipitaati lisatakse loomasöödale.

Laialdaselt kasutatakse niinimetatud kombineeritud väetisi, mis sisaldavad mitut taimedele vajalikku elementi. Selliste väetiste hulka kuuluvad ammofoss $NH_4H_2PO_4$ — ammooniumdivesinikfosfaat ja diammofoss $(NH_4)_2HPO_4$ — diammooniumvesinikfosfaat.

Käesoleval ajal on hakatud väetisi mulda viima mitte pulbritena, vaid teradena — graanulitena. Granuleeritud väetiste paremus seisab selles, et nad säilivad mullas kauem, sest graanulid lahustuvad pikkamööda.

Väetiste kasutamine koos teiste võtetega, näiteks otstarbekohase mullaharimisega, happeliste muldade lupjamisega jne. suurendab tunduvalt põllumajandussaaduste hulka ja parandab nende omadusi. Teraviljakultuurides suureneb valkainesisaldus, suhkrupeedis ja viinamarjades suhkrusisaldus; lina- ja puuvillakiud muutuvad vastupidavamateks jne.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Iseloomustada fosfori omadusi tema asendi järgi perioodilisuse süsteemis ja tema aatomi välise elektronikihi struktuuri järgi. 2. Jutustada fosfori levikust looduses. 3. Kuidas saadakse fosforit? 4. Missuguste allotroopsete teisenditena esineb fosfor? Missugused on nende omadused? Kus

neid rakendatakse? **5.** Jutustada difosforpentoksiidi a) koostisest, b) saamisest, c) omadustest. **6.** Missuguseid happeid moodustab fosfor? **7.** Kirjutada naatriummetafosfaadi, kaltsiumvesinikfosfaadi ja kaltsiumdivesinikfosfaadi molekulaar- ja struktuurivalemid. **8.** Mida nimetatakse a) superfosfaadiks, b) topeltsuperfosfaadiks, c) pretsipitaadiks, d) ammofossiks? Kuidas neid saadakse? **9.** Kui palju läheb tarvis kaltsiumfosfaati, et saada 35,1 tonni topeltsuperfosfaati?

XIII PEATÜKK

Süsinik, räni ja nende ühendid

Süsiniku ja räni üldiseloomustus. Süsinik ja räni asetsevad perioodilisuse süsteemi neljanda rühma pea-alarühmas. Nende elementide suurim positiivne ja negatiivne valents on neli, mis on tingitud nelja elektroni olemasolust nende aatomite väliskihtides. Süsinik ja räni kuuluvad mittemetallide hulka, kuid viienda rühma elementidega võrreldes on nad vähem tüüpilised mittemetallid.

§ 34. SÜSINIK

Süsiniku ladinakeelne nimetus on *Carboneum*, sellest tulenev keemiline sümbol C (valemites lugeda «tsee»), aatommass ümardatult 12, tuumalaeng 6^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 4.

Levik looduses. Süsinik esineb looduses nii vabas olekus kui ka mitmesugustes keemilistes ühendites. Vaba süsinik esineb lihtainete — teemandi ja grafiidi kujul.

Süsinikul on erakordne tähtsus elusloodusses, sest tema ühenditest koosnevad kõigi loom- ja taimorganismide koed. Taimede ja loomade jäänustest on aegade jooksul tekkinud mitmesugused maapõuevarad, mida tarvitatakse kütteks: kivisüsi ja teised kaevandatavate süte liigid, põlevkivi, turvas, nafta ja maagaas.

Süsihappe soolad kuuluvad kivimite ja paljude mineraalide koostisse. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ näiteks esineb looduses kriidi, lubjakivi ja marmori näol.

Süsihappe soolasid leidub ka mullas. Looduslikud veed sisaldavad lahustunud kaltsiumvesinikkarbonaati $Ca(HCO_3)_2$ ja magneesiumvesinikkarbonaati $Mg(HCO_3)_2$. Õhus leidub süsinikku süsihappegaasina.

Allotroopia. Vaba süsinik on tuntud kahe allotroopse teisendina. Need on teemant ja grafiit, mis on mõlemad kristallained. Mis puutub söesse («amorfsesse süsinikku»), siis sellel on peitkristalliline ehitus: ta koosneb üliväikestest grafiidikristallidest, mis ei ole nähtavad isegi mikroskoobi abil.

Puhas teemant kujutab endast läbipaistvat, värvuseta kristalset mineraali, mis ületab kõvaduselt kõiki tuntud looduslikke aineid. Suurele kõvadusele vaatamata on teemant rabe mineraal. Teemandi tihedus on umbes 3,5. Teemant murrab ja hajutab

tugevasti valguskiiri. Sellest on tingitud tema sära. Teemandi sära saab suurendada lihvimise teel. Lihvitud teemante nimetatakse briljantideks.

Harilikes lahustites teemant ei lahustu, elektrit ta ei juhi ja tema soojusjuhtivus on väike.

Looduses leidub teemante üksikute kristalsete teradena kas kivimites või kivimite murenemise produktides. Rikkad teemandi leiukohad on avastatud Jakuudi ANSV-s.

Tehniliseks otstarbeks toodetakse Nõukogude Liidus tänapäeval kunstlikke teemante.

Teemantide suurus on kõikuv, alates õige peenikestest terakestest ja lõpetades mitme karaadi suuruste tükkidega. Karaat on teemantide ja teiste vääriskivide massiühik, mis võrdub 0,2 grammiga. Kõige suurema seni leitud teemandi mass on umbes 600 g.

Kuumutamisel hapnikus temperatuurini 750...800 °C põleb teemant täielikult, muundudes süsinikdioksiidiks. Tugeval kuumutamisel õhu juurdepääsuta muundub teemant grafiidiks. Happed ei toimi teemandisse isegi kõrgel temperatuuril. Teemanti saab oksüdeerida ja lagundada kaaliumnitraadi ja naatriumkarbonaadiga sulandamise teel.

Oma erakordse kõvaduse tõttu on teemant väga väärtuslikuks materjaliks tehnikas. Väikesi teravaservalisi teemandikristalle kasutatakse klaasi lõikamiseks. Eriti laialdaselt kasutatakse teemante kõvade kivimite puurimisel. Selleks asetatakse teemandid erilistesse väikestesse vintsoontega varustatud terassilindritesse, mida nimetatakse kroonideks ja mis moodustavad puurimismehhanismi peaosa (joon. 39). Teemante kasutatakse eriti kõvade ja sitkete ainete ja materjalide, nagu elevandiluu, pronksi jne. töötlemisel. Teemanditolmu tarvitatakse vääriskivide lihvimiseks.

Grafiit on tumehall, läbipaistmatu, nõrga metalliläikega kristallaine. Katsumisel tundub ta rasvasena. Tema tihedus on 2,2. Grafiiditükk lõhestub kergesti üksikuteks õhukesteks kihtideks — «soomusteks», mis liibuvad paberi ja teiste materjalide külge. Selle omaduse tõttu kasutatakse grafiiti pliiatsite tootmisel (segatult saviga) ja määrdeainena (segatult õliga).



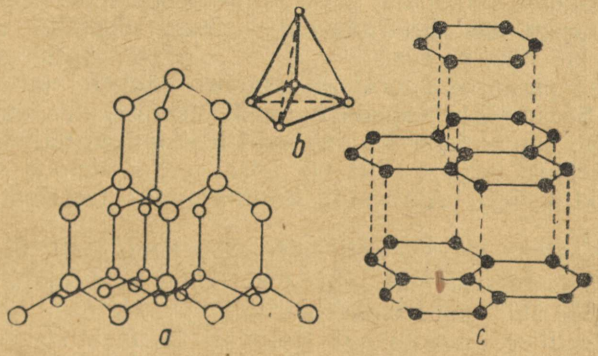
Joon. 39. Teemantpuuri kroon

Grafiit on tulekindel. Õhus ei sütti ta ka tugeval kuumutamisel. Seepärast valmistatakse grafiidi ja savi segust tulekindlaid tiigleid, milles sulatatakse raskesti sulavaid metalle. Puhtas hapnikus grafiit põleb, muundudes süsinikdioksiidiks. Et grafiit juhib hästi elektrit, siis valmistatakse temast elektroode. Grafiit nagu teemantki ei lahustu harilikes lahustites. Looduses leidub grafiiti suurte lademetena.

Tänapäeval valmistatakse grafiiti kunstlikult, milleks lastakse tugevat vahelduvvoolu läbi koksi, tõrva ja liiva segu. Kunstlik grafiit on puhtam ja juhib paremini elektrit kui looduslik grafiit.

Teemandi ja grafiidi omaduste järsk erinevus on tingitud nende siseehitusest. Teemandi kristall (joon. 40) kujutab endast just nagu ühte suurt molekuli, milles kõik süsiniku aatomid asetsevad üksteisest võrdsetel kaugustel. Iga selline aatom paikneb neljast naaberaatomist moodustuva korrapärase tetraeedri keskpunktis. Kristalli selline ehitus annab teemandile erakordse kõvaduse.

Grafiidil on kihiline ehitus. Iga kiht koosneb korrapärastest kuusnurkadest, mille tippudes asetsevad süsiniku aatomid. Ühes ja samas kihis on süsiniku aatomid omavahel tugevasti seotud, kahe paralleelse kihi vaheline side aga on palju nõrgem. Seepärast lõhestub grafiit kergesti.



Joon. 40. Süsiniku aatomite asetus kristallides:
a — teemandi kristall; *b* — tetraeeder; *c* — grafiidi kristall

Amorfne süsinik (süsi) on väga raskesti sulav musta värvusega aine. Harilikes lahustites süsi ei lahustu; kuid lahustub hästi mitmetes sulametallides, näiteks rauas. Söe tihedus kõigub 1,8...2,1 piirides. Tehnilised söe teisendid on koks, puidusüsi, loomne süsi ja tahm, mis koosnevad peamiselt amorfsest söest ja mitmesugustest lisanditest. Kõige puhtamat amorfset süsinikku saadakse suhkru söestamisel.

Süte omadused sõltuvad nende saamise viisist ja lähtetoorainest. Puidusütt saadakse puidu kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Puidusütt kasutatakse metallurgias, sepistamisel, püssirohu valmistamisel jne. Loomset sütt saadakse loomakontide (kondisüsi) ja vere (veresüsi) söestamisel. Teda kasutatakse arstiteaduses ja tööstuses lahuste puhastamiseks värvainetest.

Tahma saadakse tõrva, tärpentini ja teiste süsinikurikaste ainete mittetäielikul põletamisel.* Tahma tarvitatakse kummi tootmisel. Teda kasutatakse ka musta värvina — tušina, trükimustana jne.

Koksi, mida saadakse kivisöe kuumutamisel õhu juurdepääsuta, tarvitatakse peamiselt metallurgias.

Mõningatel söe teisenditel, näiteks puidusöel on poorne ehitus. Poorsusest on tingitud nende adsorbeerimisvõime.

Adsorptsiooniks nimetatakse gaaside ja lahustunud ainete kogunemist tahke aine pinnale.

Tahkeid aineid, millele on omane adsorbeerimisvõime, nimetatakse adsorbentideks. Puidusöe adsorbeerimisvõimet võime täheldada, kui laseme fuksiiniga värvitud vett voolata läbi kobeda söekihi.

Kuna adsorptsioon on nähtus, mis toimub aine pinnal, siis on selge, et mida suurem on adsorbendi pindala, seda rohkem molekule suudab ta siduda. Selle tõttu on poorsetel ja pulbrilistel ainetel suurem adsorbeerimisvõime. Peen söepulber on parem adsorbent kui tükiline süsi.

Tavalise puidusöe poorid on osaliselt täidetud mitmesuguste ainetega. See asjaolu vähendab tema adsorbeerimisvõimet. Seda võimet saab suurendada söe vastaval töötlemisel, näiteks kuumutamisel veeauru voolus. Ühel või teisel teel töödeldud sütt nimetatakse aktiivsöeks. Aktiivsütt kasutatakse filtreerivates gaasitorbikutes.

Tööstuses kasutatakse aktiivsütt väga laialdaselt. Peale viinavabrikute kasutatakse sütt suhkruvabrikutes suhkrulahuse filtreerimiseks. Söe abil puhastatakse siirupit, veini, taimeõlisid ja rasvu ning sünteetilise ammoniaagi tootmisel lämmastiku ja vesiniku segu. Paljudes keemiatööstuse harudes tarvitatakse teda katalüsaatorina. Aktiivsütt kasutatakse ka arstiteaduses: mürgistuste ja maohaiguste korral antakse teda haigele sissevõtmiseks.

Keemilised omadused. Vaba süsinik on harilikes tingimustes keemiliselt inertne aine. Küllalt kõrgel temperatuuril aga ühineb ta enamiku metallide ja paljude mittemetallidega. See kehtib siiski peamiselt amorfse süsiniku kohta, sest teemant ja grafiit ühinevad ainult hapnikuga ja sedagi väga kõrgel temperatuuril. Söe põlemisel õhus või hapnikus tekib süsinikdioksiid:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Reaktsiooniga kaasneb suure hulga soojusenergia eraldumine. Sel põhjusel kasutatakse sütt (kivisöe, puidusöe, turba ja teiste söeliikide kujul) kütusena.

---

* Kõige puhtamat tahma saadakse süsivesinike, näiteks atsetüleeni C_2H_2 elektrolüütilisel lagundamisel. — *Tõlk.*

Vesinikuga moodustab süsinik väga palju ühendeid, mida nimetatakse süsivesinikeks (vt. XV ptk.). Süsiniku ühendeid metallidega nimetatakse karbiididekś.

Et süsinikul on suur keemiline sugulus hapnikuga, siis redutseerib ta metalle nende oksiididest. Vask(II)oksiidi CuO ja puidusõe segu kuumutamisel näiteks tekib vaba vask ja eraldub süsinikdioksiid:

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2.$$

Süsiniku redutseerimisvõimel põhineb metallide tööstuslik tootmine hapnikku sisaldavatest ja teistest maakidest (vt. kõrgahjuprotsess).

§ 35. SÜSINIKU ÜHENDID HAPNIKUGA

Süsinikule vastab kaks oksiidi: süsinikoksiid CO ja süsinikdioksiid CO_2.

Süsinikoksiid. Koostis ja ehitus. CO on süsiniku madalam oksiid. Süsiniku valents on temas kaks. Süsinikoksiidi nimetatakse ka vingugaasiks.

Saamine. Laboratoorselt saadakse süsinikoksiidi metaanhappe (sipelghappe) HCOOH ja kontsentreeritud väävelhappe segu soojendamisel (väävelhape toimib vett siduva katalüsaatorina):

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

Et süsinikoksiid on väga mürgine, tuleb katse teostada tõmbekapis.

Tööstuslikes ja elukondlikes tingimustes tekib süsinikoksiid süsinikdioksiidi CO_2 läbiminekul hõõguvate süte paksust kihist õhu vähesel juurdepääsul:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

See reaktsioon toimub kõrgahjudes ja ka elamute kütmiseks kasutatavates ahjudes.

Omadused. Süsinikoksiid on värvuseta, õhust veidi kergem, vees lahustumatu, väga mürgine gaas. Mürgistusohtu suurendab see, et süsinikoksiidil puudub lõhn. Sageli põhjustab süsinikoksiidimürgistust (vingumürgistust) siibri enneaegne sulgemine ahju kütmisel. Ohtlik on sulgeda siibrit, kui ahju on jäänud veel hõõguvaid süsi. Süsinikoksiidi sisaldavad elule ohtlikul hulgal ka autode heitgaasid. Sellepärast ei tohi automootorit käivitada suletud ustega garaažis. Vingumürgistuse tunnusteks on peapööritus, iiveldus ja teadvuse kaotus. Et abistada mürgistatut, tuleb ta viia värske õhu kätte, teha kunstlikku hingamist ja anda sissehingamiseks hapnikku.

Süsinikoksiid põleb sinaka leegiga, muundudes süsinikdioksiidiks:

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Süsinikoksiidi iseloomulikuks omaduseks on suur redutseerimisvõime. Metalloksiidid redutseeruvad süsinikoksiidiga soojendamisel vabadeks metallideks, näiteks

$$CuO + CO = Cu + CO_2.$$

CO redutseerimisvõimel on suur tähtsus metallurgias.

Süsinikoksiidi sisaldavad mitmesugused gaasilised kütused, millest kõige tähtsamad on generaatorigaas, veegaas, koksigaas jt.

Generaatorigaasi saadakse õhu juhtimisel läbi hõõguvate süte kihi erilises ahjus — gaasigeneraatoris (joon. 41). Generaatorigaas koosneb süsinikoksiidist, lämmastikust ja vähesest hulgast teistest gaasidest.

Veegaasi saadakse veeauru juhtimisel läbi hõõguvate süte kihi:

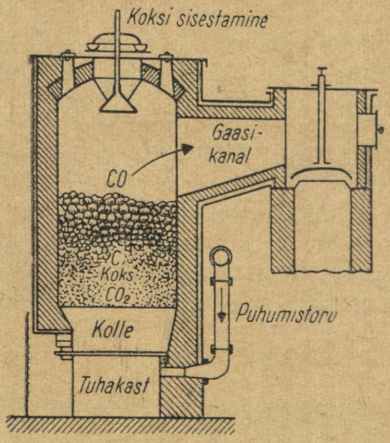
$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Nagu toodud võrrandist nähtub, koosneb veegaas süsinikoksiidist ja vesinikust. Seda gaasi ei kasutata ainult kütteks, vaid ka vesiniku saamiseks ammoniaagi sünteesimisel.

Koksigaasi saadakse kivisöe kuumutamisel kõrgel temperatuuril õhu juurdepääsuta. Koksigaas on süsinikoksiidi, metaani, vesiniku, süsinikdioksiidi ja lämmastiku segu.

Koksigaasi, sageli segatult maagaasiga, kasutatakse koduses majapidamises kütusena. Et see gaas on väga mürgine ja segus õhuga plahvatusohtlik, siis tuleb tema kasutamisel alati järgida vajalikke ohutusnõudeid.

Süsinikdioksiid. K o o s t i s j a e h i t u s. CO_2 on süsiniku kõrgem oksiid. Süsinikdioksiidi nimetatakse ka süsihappegaasiks. Et ta vees lahustudes tekitab süsihappe, siis on ta süsihappe anhüdriid.



Joon. 41. Gaasigeneraator

Saamine. Laboratoorsetes tingimustes saadakse CO_2 soolhappe HCl toimel kaltsiumkarbonaadisse $CaCO_3$. Esmalt tekib ebapüsiv süsihape H_2CO_3:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3,$$

mis kohe laguneb veeks ja süsinikdioksiidiks:

$$H_2CO_3 = CaO + CO_2.$$

Reaktsiooni summaarne võrrand on

$$CaCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Seda reaktsiooni teostatakse tavaliselt Kippi aparaadis.

Tööstuses saadakse CO_2 kõrvalproduktina lubja tootmisel, s. o. lubjakivi (marmori, kriidi) $CaCO_3$ kuumutamisel:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Looduslikes tingimustes tekib CO_2 süsinikku sisaldavate ainete oksüdeerumisel. Selliste protsesside hulka kuuluvad kütuse põlemine, hingamine, käärimine, loomsete ja taimsete jäätmete mädanemine jt.

Omadused. Süsinikdioksiid on värvuseta ja lõhnata, õhust poolteist korda raskem gaas. Seda gaasi saab ühest nõust teise valada nagu vett. Rõhul umbes 6000 kN/m² muutub süsinikdioksiid värvuseta vedelikuks, mida hoitakse terasballoonides. Vedela süsinikdioksiidi kiirel aurustumisel tekib tahke valge lumetaoline mass, mis, ilma et ta sulaks, muutub temperatuuril —78,5 °C auruks. Tahket pressitud süsinikdioksiidi nimetatakse «kuivaks jääks». Pikkamööda aurustudes jahutab viimane ümbritsevat õhku. Selle omaduse tõttu kasutatakse «kuiva jääd» kiiresti riknevate toiduainete transportimisel, jäätise tootmisel ja hoidmisel jne. Et süsinikdioksiid ei soodusta bakterite ja hallitusseente elutegevust, siis säilivad toiduained selle gaasi atmosfääris tunduvalt kauem kui harilikes tingimustes.

Süsinikdioksiid ei põle ega võimalda enamiku teiste ainete põlemist. Kui pistame põleva pirru süsinikdioksiidiga täidetud anumasse, siis kustub pird kohe. Süsinikdioksiidis põlevad ainult need ained, millel on hapnikuga suurem sugulus kui süsinikul. Kui me näiteks pistame süüdatud magneesiumilindi anumasse, mis on täidetud süsinikdioksiidiga, siis jätkub magneesiumi põlemine, kusjuures tekivad magneesiumoksiid MgO ja vaba süsinik C:

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C.$$

Vees lahustub süsinikdioksiid võrdlemisi hästi. Ühes mahuosas vees lahustub temperatuuril 20 °C umbes üks mahuosa CO_2. Selle lahusel on happe omadused ja seda nimetatakse süsihappeks. Järelikult on süsinikdioksiid happeline oksiid. Ta tekitab soolasid, reageerides aluseliste oksiidide, aluste ja teiste sooladega. Süsinikdioksiidi CO_2 juhtimisel kaltsiumhüdroksiidi $Ca(OH)_2$ vesilahu-

sesse (lubjavette) näiteks tekivad kaltsiumkarbonaadi $CaCO_3$ sade ja vesi:

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

Nagu eespool mainitud, saab seda reaktsiooni kasutada süsinikdioksiidi olemasolu kindlakstegemiseks.

Süsinikdioksiidi kasutatakse sooda, karastusjookide ja suhkru tootmisel, temaga täidetakse tulekustuteid jne.

«Kuiva jääd» kasutatakse selliste põlevate ainete kustutamiseks, mis ei tohi kustutamisel määrduda, näiteks tulekahju puhul pildigaleriides, muuseumides jne. Leegi kustutamisel «kuiva jää» abil väljub viimane aparaadist erilise toru kaudu. Tahked leeki summutavad ained on eriti kohased järsku tekkiva tulekahju kustutamiseks lennukites, garaažides ja keemiatööstuse ettevõtetes.

Süsihape. Süsihape laguneb kergesti veeks ja süsinikdioksiidiks (see reaktsioon on pöörduv):

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O.$$

Ebapüsivuse tõttu võib süsihape eksisteerida ainult vesilahuses. Teda ei saa eraldada vabas olekus.

Süsihape on väga nõrk hape. Lahustes dissotsieerub ta vähesel määral ioonideks H^+ ja HCO_3^-; ioone CO_3^{2-} tekib temast äärmiselt vähe:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-;\ HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}.$$

Süsihappe soolad. Süsihape on kahealuseline hape, mis moodustab lihtsoolasid ja happelisi soolasid. Süsihappe lihtsoolasid nimetatakse karbonaatideks ja happelisi soolasid vesinikkarbonaatideks. Karbonaatidest on vees lahustuvad ainult kaaliumi, naatriumi ja ammooniumi soolad. Enamik vesinikkarbonaate lahustub vees.

Süsihappe sooladele on iseloomulik see, et hapete toimel eraldub nendest süsinikdioksiid. Nende teiseks iseloomulikuks tunnuseks on lagunemine suuremal või väiksemal soojendamisel, kusjuures samuti tekib süsinikdioksiid. Karbonaadid lagunevad kõrgemal temperatuuril kui vesinikkarbonaadid.

Süsihappe soola püsivus soojendamise suhtes sõltub soola koostisse kuuluva metalli loomusest. Naatrium- ja kaaliumvesinikkarbonaadi lagunemise produktideks on vastavad karbonaadid. $NaHCO_3$ näiteks laguneb soojendamisel vastavalt võrrandile

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Sellel reaktsioonil põhineb tahke naatriumvesinikkarbonaadi kasutamine põlevate kergete metallide ja teiste ainete, samuti torustikest ja gaasihoidlatest rõhu all väljatungivate gaaside leegi kustutamiseks. Selleks paisatakse leegile erilistest aparaatidest rõhu all tahket naatriumvesinikkarbonaati. Süsinikdioksiid ja veeaur, mis tekivad $NaHCO_3$ soojenemisel, isoleerivad leegi õhust.

Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ esineb looduses kriidina, marmorina ja lubjakivina. Lubjakivi (paekivi) kasutatakse ehitus-

materjalina, väetisena (muldade lupjamine) ja lubja tootmisel toorainena. Lubjakivi läbipaistev ja värvuseta teisend, mida nimetatakse kaltsiidiks, leiab kasutamist optiliste riistade valmistamisel. Kriiti kasutatakse seinte valgendamiseks ja krohvimiseks, poleerimis- ja hambapulbrite valmistamiseks, lubja tootmiseks jne. Marmor on materjaliks hoonete viimistlemisel ja skulptuuride valmistamisel.

Naatriumkarbonaati Na_2CO_3 (tehniline nimetus — sooda, pesusooda) leidub merevetikate tuhas ja lahustunult mõningate järvede vees. Vesilahusest kristalliseerub see sool kristallhüdraadina $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, mida nimetatakse kristallsoodaks. Viimase kuumutamisel tekib veevaba sool, nn. kaltsineeritud sooda. Sooda on üks keemiatööstuse põhilisi produkte. Teda kasutatakse klaasi, seebi ja paberi tootmisel, riide värvimisel, koduses majapidamises jne.

Naatriumvesinikkarbonaati $NaHCO_3$ (tehniline nimetus — söögisooda) kasutatakse laialdaselt arstiteaduses, kondiitritööstuses, koduses majapidamises, leivatööstuses, villa ja siidi pesemisel jne. Väga tähtis on $NaHCO_3$ kasutamine vahttulekustutites. Niisuguse kustuti balloon täidetakse peaaegu täielikult $NaHCO_3$ kontsentreeritud lahusega, millele on lisatud vahtu tekitavaid aineid. Balloni ülaossa paigutatakse kontsentreeritud väävelhapet sisaldav kinnijoodetud klaastoru. Et panna tulekustutit tööle, selleks pööratakse ta põhjaga ülespoole ja lüüakse löökmõela peaga vastu põrandat. Lööknõel purustab klaastoru ja sellest väljuv väävelhape reageerib naatriumvesinikkarbonaadiga:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Tekkiva süsinikdioksiidi mõjul hakkab vedelik vahutama ja paiskub tugeva joana tulekustutist välja. Süsinikdioksiidiga küllastunud vahutav vedelik katab põleva eseme ja isoleerib selle õhust.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Näidata süsiniku koht perioodilisuse süsteemis ja kujutada skemaatiliselt tema aatomi ehitust. 2. Jutustada süsiniku levikust looduses. 3. Loetleda a) teemandi, b) grafiidi omadusi ja kasutusalasid. 4. Kuidas saab tõestada, et teemant ja grafiit koosnevad ühe ja sama elemendi aatomitest? 5. Mida nimetatakse a) adsorptsiooniks, b) adsorbendiks? Milleks kasutatakse tehnikas adsorbente? 6. Jutustada süsiniku keemilistest omadustest. 7. Loetleda süsinikdioksiidi a) füüsikalisi, b) keemilisi omadusi. 8. Mis on «kuiv jää» ja kus seda kasutatakse? 9. Kuidas nimetatakse süsihappe a) lihtsoolasid, b) happelisi soolasid? Tuua näiteid. 10. Kuidas suhtuvad süsihappe soolad a) soojendamisse, b) hapete toimesse? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid. 11. Missuguseid mineraale ja kivimeid moodustavad süsihappe soolad? 12. Nimetada tähtsamaid süsihappe soolasid ja nende kasutusalasid. 13. Missugune on kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumvesinikkarbonaadi lahustuvus vees? 14. Esitada valem, mis vastab ainele, mille tehniline nimetus on a) kaltsineeritud sooda, b) söögisooda. 15. Missugusel keemilisel reaktsioonil põhineb vahttulekustuti kasutamine? 16. Kui palju eraldub süsinikdioksiidi 100 g kristalse kaltsiumkarbonaadi soojendamisel? 17. Missugust ainet nimetatakse süsinikoksiidiks? Missugune on selle aine rahvapärane nimetus? 18. Jutustada süsinikoksiidi a) saamisest, b) füüsikalistest omadustest, c) keemilistest omadustest, d) redutseerimisvõimest, e) kasutamisest tehnikas, f) toimest inimorganismisse. 19. Mis on a) veegaas, b) generaatorigaas, c) koksigaas?

Räni ladinakeelne nimetus on *Silicium*, sellest tulenev keemiline sümbol Si (valemites lugeda «siliitsium»), aatommass ümardatult 28, tuumalaeng 14+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 4. Elektronide sidumise võime on ränil nõrgem kui süsinikul. Järelikult on ta süsinikuga võrreldes vähem tüüpiline mittemetall. Keemiliste ühendite vormidelt sarnaneb räni süsinikuga, kuid erineb sellest omaduste poolest.

Levik looduses. Räni kuulub looduses kõige levinumate elementide hulka. Erinevalt süsinikust ei leidu teda vabas olekus, see-eest aga moodustavad tema ühendid suure osa maakoorest. Räni kuulub enamiku kivimite, mineraalide ja muldade koostisse.

Mineraalideks nimetatakse looduslikke keemilisi ühendeid, mis kuuluvad kivimite koostisse. Kivim, mida nimetatase graniidiks, koosneb näiteks kolmest mineraalist: päevakivist, kvartsist ja vilgust. Kivimite, õhu, niiskuse, taimede ja loomade jäänuste jne. vastastikusel toimel tekib maakoore ülemine kiht, mida nimetatakse mullaks. Räni leidub ka loom- ja taimorganismides. Teda sisaldavad bambusetüved, kõrkjate ja rohttaimede varred ning loomade kilbid. Loomad sisaldavad vähem räni kui taimed.

Räni on looduses seotud peamiselt hapnikuga, millega tal on väga suur keemiline sugulus. Kõige levinumad räni ühendid on ränidioksiid SiO_2 ja mitmesuguse koostisega silikaadid (ränihapete soolad). Räni on avastatud ka meteoriitide koostises, mis viitab räni üldisele laialdasele levikule maailmaruumis.

Saamine ja omadused. Tööstuslikes tingimustes saadakse räni liiva (ränidioksiidi SiO_2) ja koksi segu kuumutamisel elektriahjus. Protsessi väljendab võrrand

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO.$$

Väga puhast räni saadakse ränitetrakloriidi $SiCl_4$ redutseerimisel tsingi auruga. Laboratooriumis saadakse räni liiva ja magneesiumi segu kuumutamisel:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si.$$

Magneesiumoksiidi ja räni segust eraldatakse räni soolhappe abil (magneesiumoksiid lahustub soolhappes, räni ei lahustu). Sel teel saadud räni esineb pruuni pulbrina.

Kui aeglaselt jahutada räni lahust sulas tsingis või alumiiniumis, siis eraldub räni sellest oktaedriliste kristallidena. Kristalsel ränil on tugev metalliläige, ta sulab temperatuuril 1415 °C ja tema tihedus on 2,4.

Keemiliselt on räni (eriti tema kristalne vorm) vähe aktiivne. Toatemperatuuril ühineb ta vahetult ainult fluoriga. Soojendamisel reageerib ta hapniku, halogeenide, väävli ja teiste mittemetallidega. Happed ränisse ei toimi. Erandiks on ainult vesinikfluoriidhappe ja lämmastikhappe segu, milles räni lahustub. Leelistega

reageerib räni intensiivselt, kusjuures eraldub vesinik ja tekivad ränihappe soolad:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2.$$

Räni ühendeid metallidega nimetatakse silitsiididеks. Ränikarbiidi SiC tuntakse karborundi nimetuse all. Et karborund on kõvaduselt lähedane teemandile, siis rakendatakse teda abrasiivitööstuses. Abrasiivitööstuseks nimetatakse rahvamajandusharu, mis toodab lihvimiskettaid ja mitmesuguseid teritamisriistu.

Räni kasutatakse peamiselt mitmesugustes sulamites, millele ta annab suure kõvaduse, happekindluse ja teisi väärtuslikke omadusi. Süsinikterase näiteks muudab vähene ränilisand palju elastsemaks ja tagikindlamaks. Umbes 4%-lise ränisisaldusega terasel on erilised elektrilised ja magnetilised omadused. Selliseid terasesorte nimetatakse dünamoteraseks ja transformaatoriteraseks. Happekindel teras sisaldab 12...18% räni.

Viimasel ajal rakendatakse räni raadio- ja elektrotehnikatööstuses pooljuhtseadmete valmistamisel. Selliseid seadmeid, mis muundavad päikeseenergiat elektrienergiaks, rakendatakse kosmoselendudel.

§ 37. RÄNI ÜHENDID HAPNIKUGA

Ränidioksiid. See räni kõrgeim oksiid tekib räni otsesel ühinemisel hapnikuga:

$$Si + O_2 = SiO_2.$$

Ränidioksiid on looduses väga laialdaselt levinud. Ta esineb kristalsel ja amorfsel kujul. Amorfne ränidioksiid esineb looduses muldja kivimina, mida nimetatakse treepliks ehk infusoormullaks. Suure poorsuse tõttu kasutatakse viimast dünamiidi tootmisel. Dünamiit kujutab endast nitroglütseriiniga immutatud infusoormulda. Infusoormulda kasutatakse ka soojus- ja heliisolatsioonimaterjalina.

Kristalse ränidioksiidi teisenditena esinevad paljud mineraalid: kvarts, mäekristall ja mitmed vääriskivid. Harilik valge liiv koosneb peentest kvartsikristallikestest. Kollase värvuse annavad liivale raua ühendid.

Kõigist kristalsetest ränidioksiidi liikidest on suurim praktiline tähtsus kvartsil. Kvarts on väga kõva, mistõttu teda kasutatakse käia- ja veskikivide tootmisel. Kvartsi teiseks tehniliselt väärtuslikuks omaduseks on kõrge sulamistemperatuur (1770 °C). Seetõttu valmistatakse kvartsist erilist kuumakindlat kvartsklaasi. Kvartsklaas sulab väga raskesti ja on vastupidav järskudele temperatuurimuutustele, sest ta paisub soojenemisel väga vähe. Nii võib kuumutatud kvartsklaasist kolvi asetada jahutamiseks lumme, ilma et kolb puruneks. Kvartsklaas laseb läbi ultraviolettkiiri, mida tavaline klaas neelab.

Viimasel ajal toodetakse niinimetatud uvioolklaasi, mis asendab murduvat ja kallist kvartsklaasi. Uvioolklaasist lambid lasevad hästi läbi ultraviolettkiiri ning neid kasutatakse arstiteaduses kiiritamiseks.

Ränihapped ja nende soolad. Ränidioksiidile kui ränihappeanhüdriidile ei vasta üks, vaid mitu hapet, mida võib tähistada üldvalemiga

$$nSiO_2 \cdot mH_2O,$$

kus n ja m võivad olla mitmesugused täisarvud. Ortoränihappe H_4SiO_4 koostist näiteks võib väljendada valemiga $SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Ränihapete soolasid nimetatakse silikaatideks. Naatrium- ja kaaliumsilikaati saadakse ränidioksiidi sulandamisel leelistega:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O,$$
$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O.$$

Saadavad klaasitaolised sulatised lahustuvad vees (erinevalt teiste metallide silikaatidest). Viimasest omadusest on tingitud naatrium- ja kaaliumsilikaadi tehniline nimetus — lahustuv klaas. Lahustuva klaasi vesilahust, mida nimetatakse vesiklaasiks, kasutatakse laialdaselt liimi, kittide ja tsemendi tootmisel, samuti riide ja puidu tule- ja veekindlaks muutmisel. Soolhappe toimel vesiklaasisse tekib mitmesuguste ränihapete sülditaoline mass. Lihtsustatult väljendab seda protsessi võrrand

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3.$$

Seega tuleb metaränihappe valemit H_2SiO_3 pidada tinglikuks.

Kuivatades ränihapete sültjat massi temperatuuril 100 °C, saadakse väga poorne aine, mida nimetatakse tehnikas silikageeliks. Silikageeli kasutatakse adsorbendina ja katalüsaatorikandjana.

Looduslikud silikaadid. Looduses leiduvate silikaatide hulka kuuluvad mitmesugused savid, päevakivid ja vilgud. Kõige rohkem on levinud alumiiniumi sisaldavad silikaadid, mida nimetatakse alumosilikaatideks.

Silikaatide valemeid kirjutatakse teisiti kui teiste hapete soolade valemeid. Nende valemite järgi koosneksid silikaadid just nagu üksikutest oksiididest. Valge savi (kaoliini) koostist näiteks väljendatakse tavaliselt valemiga

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O.$$

Päevakivide hulka kuuluva ortoklassi valem on järgmine:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2.$$

Looduslikes tingimustes porsuvad päevakivid süsihappegaasi, õhu, vee ja teiste tegurite toimel. Neist tekivad savi ja liiv. Ortoklassi puhul väljendab seda protsessi võrrand

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3.$$

Puhas savi on värvuselt valge (hiina keeles tähendab sõna «kaoliin» valget savi). Kollase ja pruuni savi värvus on tingitud

raua ühenditest. Kivimite porsumise tulemusena tekib muld. Selline protsess toimub looduses pidevalt igal pool.

Silikaaditööstus. Räni ühendid leiavad rahvamajanduses laialdast kasutamist. Ränidioksiid ja looduslikud silikaadid on lähteaineteks klaasi, keraamika, portselani ja tsemendi tootmisel. Need tootmisharud moodustavad silikaaditööstuse.

Klaasitööstus toodab klaasi ja klaasesemeid. Harilikku aknaklaasi saadakse valge liiva SiO_2, sooda Na_2CO_3 ja lubjakivi (või kriidi) $CaCO_3$ segu sulandamisel spetsiaalsetes ahjudes, kus toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2,$$
$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Et liiva võetakse rohkem, kui on reaktsioonide kulgemiseks vajalik, siis on tekkiv klaas naatrium- ja kaaliumsilikaadi sulam ränidioksiidiga. Tema koostist väljendab valem.

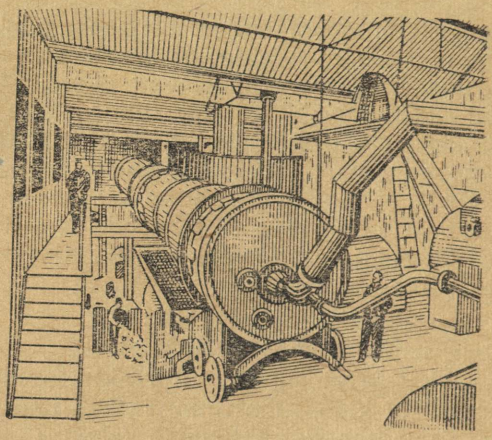
$$Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2 \text{ ehk}$$
$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2.$$

Klaas on kõrgel temperatuuril plastiline ja kergesti töödeldav. Teda saab puhuda, venitada, valtsida jne.

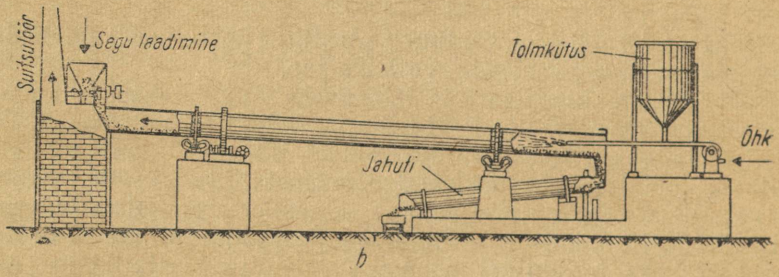
Spetsiaalsete klaasisortide saamiseks muudetakse sulandatavate segude koostist. Sooda Na_2CO_3 asendamisel potasega K_2CO_3 näiteks saadakse raskesti sulavat klaasi. Värvilise klaasi tootmisel lisatakse klaasisegule mitmesuguste metallide oksiide. Kroom(III)oksiid Cr_2O_3 näiteks annab klaasile ererohelise värvuse. Kristallklaasi tootmisel asendatakse kaltsium pliiga. Plii teeb klaasi raskeks ja ühtlasi pehmeks, mistõttu kristallklaasi saab graveerida. Peale selle suurendab plii klaasi murdumisnäitajat. Sellest on tingitud kristallklaasi sädelemine valguse käes.

Keraamikatööstuse tooraineks on savi. Keraamikatoodete valmistamine põhineb sellel, et savi segamisel veega tekib plastiline mass, millest saab voolida igasuguse kujuga esemeid. Voolitud ja kuivatatud esemeid kuumutatakse («põletatakse») temperatuuril 800 °C või üle selle. Savi vabaneb seejuures veest ning muutub kõvaks ja hapraks. Põletatud savist esemed on poorsed ja lasevad seetõttu vett läbi. Selle vältimiseks kaetakse nad klaasja vaabaga — glasuuriga. Kollasest savist valmistatakse telliseid ja pottsepatooteid, valgest savist portselan- ja fajanssesemeid.

Tsement on sideaine, mida kasutatakse mitmesugustel ehitustel. Teda saadakse savi ja lubjakivi segu «põletamisel» pöörlevates silindrikujulistes paksude terasseintega ahjudes, mis on asetatud horisontaaltasapinna suhtes veidi kaldu (joon. 42). Põletamiseks määratud segu laaditakse ahju ühest otsast, teisest otsast puhutakse segule vastu põlevat söetolmu või pihustatud masuuti. Ahjust saadavat teralist tsementi nimetatakse klinkriks. Klinkri jahvatamisel peeneks pulbriks saadakse nõndanimetatud silikaat-



a



b

Joon. 42. Pöörlev tsemendiahi:
a — üldvaade; *b* — skeem

tsement. Tsemendil on hallikasroheline värvus. Eristatakse õhktsemente ja hüdraulilisi tsemente. Esimesed neist kivistuvad õhus, teised vees.

Enne tarvitamist segatakse tsement liiva ja veega. Seejuures saadavat segu nimetatakse tsementmördiks. Viimase segamisel kruusa või killustikuga saadakse betooni, mida kasutatakse elamute, sildade, basseinide, reservuaaride, võlvkaarte jne. ehitamiseks. Betooni, millesse on tugevuse suurendamiseks paigutatud metallarmatuur, nimetatakse raudbetooniks.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Näidata räni koht perioodilisuse süsteemis ja kujutada skemaatiliselt tema aatomi ehitust. 2. Missugusel kujul esineb räni looduses? 3. Jutustada ränidioksiidi a) koostisest ja ehitusest, b) levikust looduses ja teisenditest, c) suhtumisest veesse, hapetesse ja alustesse, d) tehniliselt väärtuslikest omadustest. 4. Mida kujutavad endast silikaadid? 5. Kuidas kirjutatakse tavaliselt silikaatide valemeid? Tuua näide. 6. Nimetada tähtsamaid looduslikke silikaate. 7. Mis toimub looduses silikaatidega? Kuidas seda prot-

sessi nimetatakse? 8. Missugused tootmisalad kuuluvad silikaaditööstusse? 9. Kirjutada klaasi tekkimisel toimuvate reaktsioonide võrrandid. 10. Missugune valem väljendab hariliku klaasi koostist? 11. Kuidas saadakse kvartsklaasi? Mille poolest see erineb harilikust klaasist? 12. Kus kasutatakse kvartsklaasi? 13. Missuguse omaduse tõttu kasutatakse savi keraamikatööstuses? 14. Mida nimetatakse a) tsemendiks, b) klinkriks, c) tsementmördiks? 15. Kuidas saadakse ja kus kasutatakse betooni? 16. Mis on raudbetoon?

XIV PEATÜKK

Metallid

§ 38. ÜLDINE ÜLEVAADE METALLIDEST

Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis leidub metalle kõigis rühmades, välja arvatud nullrühm. Kõige tüüpilisemad metallid asetsevad esimese ja teise rühma pea-alarühmades. Need on leelis- ja leelismuldmetallid. Perioodilisuse süsteemi kolm esimest rühma sisaldavad ainult metalle, välja arvatud vesinik esimeses ja boor kolmandas rühmas.

Levik looduses ja saamine. Metalle leidub looduses nii vabas olekus (näiteks plaatinat ja kulda) kui ka keemiliste ühenditena. Metallide ühenditest on kõige rohkem levinud sulfiidid (näiteks galeniit ehk pliiläik PbS), oksiidid (näiteks hematiit ehk raudläik Fe_2O_3), hüdroksiidid (näiteks boksiit $Al_2O_3 \cdot nH_2O$) ja soolad (näiteks kivisool NaCl).

Metallide looduslikke ühendeid, millest tööstuses saadakse metalle, nimetatakse maakideks. Maake, mis sisaldavad kahte või rohkem metalli, nimetatakse polümetallilisteks maakideks. Sellised on kroomi-nikli, plii-hõbeda ja teised maagid. Kompleksmaakideks nimetatakse maake, mis sisaldavad nii väärtuslikke metalle kui ka väärtuslikke mittemetalle. Kompleksmaagid on näiteks rauamaagid, mis sisaldavad fosforit.

Kõige sagedamini toodetakse metalle sulfiidsetest ja oksiidsetest maakidest, mis on looduses kõige rohkem levinud. Sulfiide särratakse (kuumutatakse) väävli kõrvaldamiseks. Väävel eraldub seejuures vääveldioksiidina, enamik metalle aga muundub oksiidideks. Sfaleriidiks nimetatava tsingimaagi (ZnS) särdamisel näiteks tekib tsinkoksiid ZnO, kuna vääveldioksiid SO_2 eraldub:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2.$$

Oksiididest redutseeritakse metalle mitmel viisil. Tsinkoksiid näiteks segatakse sütega ja kuumutatakse tugevasti. Tsinkoksiid redutseerub seejuures vabaks tsingiks, kuna süsinik oksüdeerub süsinikoksiidiks:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Metallide redutseerijaks nende oksiididest võib olla ka süsinikoksiid CO. Mõningaid metalle redutseeritakse nende oksiididest

alumiiniumiga. Seda menetlust nimetatakse aluminotermiaks (vt. alumiinium). Kõige sagedamini saadakse kaasajal metalle nende ühenditest elektrolüüsi teel. Elektrolüütiliselt saadakse naatriumi, kaaliumi, magneesiumi, kaltsiumi, alumiiniumi ja paljusid teisi metalle.

Struktuur. Kõik metallide iseloomulikud omadused on tingitud nende erilisest, nn. metalsest struktuurist. Metallide aatomid annavad võrdlemisi kergesti ära oma elektrone, muutudes positiivselt laetud ioonideks. Metalset struktuuri iseloomustab see, et metallis leidub üheaegselt nii neutraalseid aatomeid kui ka positiivseid ioone ja teataval hulgal vabu elektrone, mis saavad võrdlemisi kergesti liikuda kogu metalli ruumalas. Et vabu elektrone sisaldub kõigis metallides, siis on metallidel rida ühiseid omadusi.

Füüsikalised omadused. Kõigil tahketel ja vedelatel metallidel on enam või vähem selgesti väljenduvad ühised füüsikalised omadused. Nii näiteks juhivad nad hästi elektrit ja soojust. Nimetatud omadused on tingitud vabade elektronide liikuvusest tahkes ja sulas metallis. Parimad soojus- ja elektrijuhid on hõbe, vask ja alumiinium. Suure soojus- ja elektrijuhtivuse tõttu kasutatakse metalle laialdaselt elektrotehnikatööstuses. Temperatuuri tõusmisel metallide elektrijuhtivus väheneb, sest ioonide võnkumise intensiivistumine raskendab elektronide liikumist ioonide vahel. Puhtad metallid juhivad elektrit paremini kui lisandeid sisaldavad metallid. See on tingitud asjaolust, et lisandid rikuvad metalli korrapärast struktuuri ja suurendavad seega metalli takistust elektrivoolule. Elektrijuhtmeid valmistatakse seetõttu võimalikult puhastest metallidest.

Metallid on läbipaistmatud. Nende pinnad peegeldavad hästi valguskiiri. Sellest on tingitud metallide iseloomulik läige. Läige on aga omane ainult tükkidena esinevatele metallidele. Pulbritena on kõik metallid peale magneesiumi ja alumiiniumi mustad või tumehallid.

Metallid on plastilised ja hästi sepistatavad, eriti kuumutatult. Neid saab lehtedeks valtsida ja traadiks tõmmata, välja arvatud vähesed erandid, nagu mangaan, antimon ja vismut, mis on haprad. Sepistatavuselt seisab esikohal kuld. Kulda saab tõmmata äärmiselt peenikeseks traadiks ja valtsida 0,0002 mm paksusteks poolläbipaistvateks lehtedeks. Selliste lehtedega kaetakse (kullatakse) mitmesuguseid esemeid.

Ühiste füüsikaliste omaduste kõrval on metallidel ka omadusi, mis on igal metallil erinevad. Need omadused on tingitud peamiselt metallide aatomite ja nendest moodustuvate ioonide ehitusest. Niisuguste omaduste hulka kuuluvad näiteks sulamistemperatuur ja kõvadus. Metallide sulamistemperatuurid on väga erinevad. Kõige raskemini sulavad volfram (3410 °C), reenium (3170 °C), osmium (2700 °C) jt. Kõige kergemini sulavate metallide hulka kuuluvad elavhõbe (—39 °C) ja tseesium (28 °C). Elavhõbe on

tavalistes tingimustes vedelik, kõik teised metallid aga tahked ained.

Erinev on ka metallide kõvadus. Kõige kõvemate metallide hulka kuuluvad kroom, volfram, nikkel jt.; pehmed on naatrium, kaalium jt. Kõvadus on metalli tähtsamaid tehnilisi iseloomustajaid. Sellest oleneb tema töödeldavus: lõigatavus, treitavus, puuritavus.

Teine tähtis omadus on metalli tihedus. Kõige raskem metall on osmium (tihedus 22,48), kõige kergem liitium (tihedus 0,53). Tehnikas jagatakse metalle tinglikult kergeteks ja rasketeks. Kergeteks loetakse metalle, mille tihedus on alla viie (niisugused on näiteks magneesium ja alumiinium), rasketeks metalle, mille tihedus on üle viie.

Metallide värvus on samuti erinev. Metalle jagatakse mustadeks ja värvilisteks. Mustad metallid on raud ja selle sulamid. Kõiki teisi metalle loetakse (värvusest sõltumatult) värvilisteks metallideks.

Keemilised omadused. Metallide käitumine reaktsioonides on tingitud nende aatomite võimest anda ära elektrone ja moodustada positiivselt laetud ioone. Selles suhtes erinevad metallid mittemetallidest, mille aatomid on suutelised mitte ainult elektrone ära andma, vaid ka liitma endaga elektrone ja moodustama negatiivselt laetud ioone. Metallide võimet moodustada positiivselt laetud ioone näitavad kõige ilmekamalt reaktsioonid, mille puhul metallid tõrjuvad üksteist välja nende soolade vesilahustest. Niisuguseid reaktsioone uuris igakülgselt vene teadlane N. N. Beketov (1826...1911). Oma uurimistööde alusel koostas Beketov elementide rea, mille ta nimetas väljatõrjereaks. Tänapäeval nimetatakse seda rida pingereaks. Tähtsamad metallid asetsevad pingereas järgmiselt:

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

Vesinik on asetatud pingeritta seetõttu, et ka tema on suuteline mõningaid metalle nende soolade lahustest välja tõrjuma ning paljud metallid tõrjuvad teda omakorda välja hapete lahustest. Iga metall tõrjub soolade lahustest välja kõiki neid metalle, mis talle pingereas järgnevad. Raud näiteks tõrjub välja vaske:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu,$$
$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Fe = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu,$$
$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu.$$

Raud tõrjub vaske välja sellepärast, et tema aatomid annavad elektrone kergemini ära kui vase aatomid. Vask omakorda tõrjub hõbenitraadi lahusest välja hõbedat:

$$2AgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Ag,$$
$$2Ag^+ + 2NO_3^- + Cu = Cu^{2+} + 2NO_3^{2-} + 2Ag,$$
$$2Ag^+ + Cu = Cu^{2+} + 2Ag.$$

Vask tõrjub hõbedat välja sellepärast, et tema aatomid annavad elektrone kergemini ära kui hõbeda aatomid. Sel põhjusel on vask asetatud pingereas hõbedast ettepoole.

Reaktsiooni käigus elektrone äraandvat elementi nimetatakse teatavasti redutseerijaks; mida kergemini see element elektrone ära annab, seda tugevam redutseerija ta on. Kõige tugevamad redutseerijad on pingerea alguses asetsevad metallid: kaalium, naatrium, kaltsium. Pingerida kasutatakse mõningate praktiliste ülesannete lahendamisel, näiteks vahendite otsimisel võitluseks korrosiooni vastu.

Paljud metallid reageerivad lahjendatud hapetega, kusjuures eraldub vesinik. Metallide aatomid oksüdeeruvad seejuures (s. t. annavad ära elektrone) ja redutseerivad hapete vesinikioone. Tsingi ja lahjendatud väävelhappe vastastikust toimet näiteks väljendab võrrand

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2,$$
$$Zn + 2H^+ + SO_4^{2-} = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 2H;\ 2H = H_2.$$

Et ioonid SO_4^{2-} ei muutu, siis võime seda reaktsiooni kujutada ioonvõrrandiga

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H;\ 2H = H_2.$$

Metalli põlemine õhus (või puhtas hapnikus) on redoksprotsess, mille puhul metalli aatomite elektronid lähevad üle vesiniku aatomitesse. Magneesiumi põlemist hapnikus näiteks kujutab võrrand

$$\overset{2 \cdot 2e}{\overbrace{}}$$
$$2Mg + O_2 = \overset{+2\ -2}{2MgO}.$$

Korrosioon. Korrosiooniks nimetatakse metallide reageerimist väliskeskkonnaga, mille puhul metallid muunduvad keemilisteks ühenditeks ja nendest valmistatud esemed hävivad. Kõige tuntum ja sagedamini esinev korrosiooninähtus on raua roostetamine. Metallid korrodeeruvad kokkupuutumisel õhuga, veega, mitmesuguste gaasidega, hapete, soolade ja teiste ainete lahustega.

Korrosiooni võimaldab vältida või vähendada metallesemete värvimine, lakkimine ja emailimine, samuti katmine mõne teise metalliga, mis nii kergesti ei korrodeeru (tinatamine, kroomimine, tsinkimine, nikeldamine, vasetamine, hõbetamine, kuldamine).

Väga oluline on võitlus metallide korrosiooni vastu happelise keskkonna puhul. Enamik metalle lahustub hapetes. Selle protsessi aeglustamiseks lisatakse hapetele teatavaid aineid, nn. korrosiooni inhibiitoreid. Inhibiitorite manulusel paljud metallid happelises keskkonnas praktiliselt ei korrodeeru. Arvatakse, et inhibiitorid tekitavad metalli pinnal kaitsekihi. Inhibiitorite positiivne mõju avaldub veel selles, et nende manuluse korral lahustavad happed metalli pinnal tekkinud oksiide, hüdroksiide ja teisi ühendeid, ilma et nad seejuures kahjustaksid metalli ennast. Sellel põhineb inhibiitoreid sisaldavate hapete kasutamine aurukatelde

puhastamiseks katlakivist ning rooste ja tagi kõrvaldamiseks metallide pinnalt.

Sulamid. Metalle kasutatakse tehnikas peamiselt sulamite kujul. Puhtaid metalle peaaegu ei kasutata. Magneesium ja alumiinium näiteks on küll kerged, kuid seejuures mitte küllalt kõvad metallid. Lisades magneesiumile ja alumiiniumile teisi metalle, näiteks vaske, saadakse kergeid ja ühtlasi kõvu sulameid.

Kaasaegse teaduse ja tehnika edusammud on andnud võimaluse toota kõige mitmekesisemate omadustega sulameid. Nii näiteks toodetakse eriti kõvu, happekindlaid, kuumakindlaid jne. sulameid.

Kerge ja ühtlasi kõva on elektroniks nimetatav sulam, mis sisaldab magneesiumi, alumiiniumi, mangaani ja tsinki. Pobediit, mille koostisse kuuluvad süsinik, volfram ja koobalt, on üks kõvemaid sulameid, mida tänapäeval tuntakse. Pobediit on kõvaduselt lähedane teemandile. Woodi sulamil, mis koosneb vismutist, kaadmiumist ja tinast, on võrdlemisi madal sulamistemperatuur (umbes 70 °C). Seetõttu kasutatakse Woodi sulamit elektrotehnikas kergesti sulavate kaitsmete valmistamiseks. Ammu tuntud sulamiteks on mitmesuguse koostisega pronksid, mis sisaldavad peamiselt vaske ja tina.

Vase ja tsingi sulam, mida nimetatakse valgevaseks ehk messingiks, on kõvem kui vask ja tsink. Valgevaske kasutatakse mitmesuguste riistade, masinadetailide, kellamehhanismi osade ja majapidamisesemete valmistamiseks. Kõige kergemini sulav jootesulam (sulamistemperatuur 182 °C) sisaldab 63% tina ja 37% pliid.

Mitmesuguste metallide ja elavhõbeda sulameid nimetatakse amalgaamideks. Kaadmiumi, tina ja hõbeda amalgaame kasutatakse hammaste plombeerimiseks.

Metallide tähtsus rahvamajanduses ja riigikaitses. Metallidel on erakordselt suur tähtsus riigi elus. Nende tootmine on aluseks nõndanimetatud rasketööstusele, mille produktsiooni moodustavad mitmesugused masinad ja mehhanismid. Viimased on vajalikud iga liiki ehituste püstitamisel, transpordi alal, mitmesuguste tarbekaupade ja toiduainete tootmisel jne. Olulist osa etendavad metallid riigikaitses. Nendest toodetakse riigi kaitsevõime suurendamiseks vajalikke relvi. Nõndanimetatud metallilist kütust põletatakse rakett- ja õhu-reaktiivmootorites. Selleks otstarbeks kasutatakse kergeid metalle, nagu magneesiumi, alumiiniumi jt. Metalliline kütus viiakse mootori põlemiskambrisse vedela (sulatatud) metallina, metallipulbri suspensioonina, metalli lahusena mingis vedelikus vms.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missugustes perioodilisuse süsteemi rühmades asetsevad metallid? 2. Missugusel kujul leidub metalle looduses? 3. Mida nimetatakse a) maagiks, b) polümetalliliseks maagiks, c) kompleksmaagiks? 4. Kuidas saadakse metalle a) sulfiidsetest maakidest, b) oksiidsetest maakidest?

5. Missugune on metallide struktuur? 6. Jutustada metallide ühistest füüsikalistest omadustest? 7. Millest on tingitud metallide suur soojus- ja elektrijuhtivus? 8. Mida nimetatakse metalli sepistatavuseks? Missugune metall on kõige paremini sepistatav ja kus kasutatakse teda selle omaduse tõttu? 9. Nimetada metalle, mis on kõige a) raskemini sulavad, b) kõvemad, c) pehmemad, d) raskemad, e) kergemad. 10. Jutustada metallide keemilistest omadustest. 11. Mis on pingerida? 12. Miks on vesinik asetatud koos metallidega pingeritta? 13. Mida nimetatakse metallide korrosiooniks? 14. Loetleda metallide korrosiooni vastu võitlemise meetodeid. 15. Miks kasutatakse metalle tehnikas peamiselt sulamite kujul? 16. Missuguse koostisega sulam on a) elektron, b) pobediit, c) pronks? 17. Missuguseid sulameid nimetatakse amalgaamideks?

§ 39. TEISE RÜHMA METALLID

Perioodilisuse süsteemi teise rühma elementide aatomite väliskihis on kaks elektroni. Sügavamal asetsevates kihtides aga ei ole kõigil neil elementidel ühesugune arv elektrone. Seetõttu jaguneb teine rühm alarühmadeks. Pea-alarühma moodustavad berüllium, magneesium ja nõndanimetatud leelismuldmetallid — kaltsium, strontsium ja baarium. Keemilistelt omadustelt kuulub leelismuldmetallide hulka veel raadium. Kõrvalalarühma moodustavad tsink, kaadmium ja elavhõbe.

Teise rühma pea-alarühma metallidest kuuluvad berüllium ja magneesium väikestesse perioodidesse. Berüllium sarnaneb keemilistelt omadustelt rohkem alumiiniumiga, mis asetseb tema naabruses kolmandas rühmas. Magneesium sarnaneb tsingiga, mis asetseb temast allpool teise rühma kõrvalalarühmas. Teise rühma pea-alarühma metallidel, mis kuuluvad suurtesse perioodidesse ja mida nimetatakse leelismuldmetallideks, — kaltsiumil, strontsiumil ja baariumil — on palju ühiseid keemilisi omadusi.

Leelismuldmetallide aatomitel on väliskihis kaks elektroni, mida nad annavad võrdlemisi kergesti ära, moodustades kahelaengulisi positiivseid ioone. Kui metalli tähistame tähega R, siis väljendab tema aatomi oksüdeerumist kahelaenguliseks iooniks võrrand

$$R = R^{2+} + 2e.$$

Kõigis ühendites on leelismuldmetallid kahevalentsed. Nende aatomid hoiavad valentselektrone tugevamini kinni kui leelismetallide aatomid. Seetõttu on leelismuldmetallide keemiline aktiivsus väiksem leelismetallide aktiivsusest.

Leelismuldmetallide oksiidid, mida tähistatakse üldvalemiga RO, näiteks kaltsiumoksiid CaO, tekivad nende metallide otsesel ühinemisel hapnikuga. Nad on aluselised oksiidid. Vahetult veega reageerides moodustavad nad $R(OH)_2$ tüüpi hüdroksiide, näiteks kaltsiumhüdroksiidi $Ca(OH)_2$. Leelismuldmetallide hüdroksiidid on nõrgemad leelised kui leelismetallide hüdroksiidid. Nad dissotsieeruvad vastavalt skeemile

$$R(OH)_2 = R^{2+} + 2OH^-.$$

Leelismuldmetallide oksiidide ja hüdroksiidide lahustuvus vees kasvab metalli järjenumbri suurenemisel. Kõige vähem lahustuvad seega kaltsiumoksiid CaO ja kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$. Leelismuldmetallide hüdroksiidide lahustuvus on väiksem leelismetallide hüdroksiidide lahustuvusest.

Erinevalt leelismetallide sooladest lahustuvad paljud leelismuldmetallide soolad vees halvasti. Praktiliselt lahustumatud on nende karbonaadid, sulfaadid ja mõned teised soolad. Leelismuldmetallide kloriidid ja nitraadid lahustuvad vees hästi ja on väga hügroskoopsed.

Magneesium. Magneesiumi keemiline sümbol on Mg (valemites lugeda «magneesium»), aatommass ümardatult 24, tuumalaeng 12^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 2.

Levik looduses. Vaba magneesiumi looduses ei leidu, keemiliste ühenditena aga on ta küllalt levinud. Tähtsamad magneesiumi sisaldavad mineraalid on magnesiit $MgCO_3$, dolomiit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ja karnalliit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Merevesi sisaldab lahustunult magneesiumsulfaati $MgSO_4$, mis annab talle mõru maitse. Vähesel määral leidub magneesiumi soolasid enamikus muldades. Magneesium kuulub elusorganismide koostisse. Taimedes sisaldab magneesiumi klorofüll.

Saamine. Magneesiumi saadakse veevaba sula magneesiumkloriidi $MgCl_2$ ja ka karnalliidi elektrolüüsimisel.

Omadused. Magneesium on hõbevalge kerge metall, mis sulab temperatuuril 651 °C. Tema tihedus on 1,74. Ta on taotav ja plastiline. Magneesium on keemiliselt aktiivne metall. Õhu käes kattub tema pind vaevumärgatava õhukese magneesiumoksiidikihiga ja muutub seetõttu tuhmiks. Soojendamisel õhu käes temperatuurini 550...600 °C süttib magneesium põlema:

$$2Mg + O_2 = 2MgO + 1218{,}8\ kJ.$$

Eralduva soojuse mõjul kuumeneb tekkiv magneesiumoksiid valge hõõguseni. Seetõttu tekib magneesiumi põlemisel pimestavalt hele valgus.

Soojendamisel ühineb magneesium vahetult lämmastiku, väävli, halogeenide ja teiste mittemetallidega. Külma veega ta praktiliselt ei reageeri. Keevast veest (aurust) tõrjub ta pikkamööda välja vesinikku:

$$Mg + H_2O = MgO + H_2.$$

Magneesium põleb veeaurus. Hapetes lahustub ta kergesti, tõrjudes nendest välja vesinikku ja moodustades soolasid.

Kasutamine. Tehnikas on magneesium kergete sulamite peamine koostisosa. Puhas magneesium ei kõlba konstruktsioonimaterjaliks oma väikese tugevuse tõttu. Vähesed hulgad teisi metalle muudavad järsult magneesiumi mehhaanilisi omadusi, suurendavad tunduvalt tema kõvadust, tugevust ja korrosioonikindlust. Mainitud omaduste ja kerguse tõttu on magneesiumisulamid

tähtsaimad konstruktsioonimaterjalid lennunduses ja teistel tehnikaaladel. Eriti tähtis on elektroniks nimetatav sulam, mis sisaldab 90% Mg (lisaks sellele Al, Zn ja Mn).

Tähtsaimad ühendid. *Magneesiumoksiid* MgO on valge kohev pulber. Kõrge sulamistemperatuuri (umbes 3000 °C) tõttu kasutatakse MgO tulekindlate telliste, tiiglite, torude jne. tootmiseks. Tööstuslikult saadakse magneesiumoksiidi magnesiidi kuumutamisel temperatuurini 800...900 °C:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2.$$

Magneesiumoksiidist ja magneesiumkloriidi lahusest toodetakse nn. magnesiaaltsementi. Selle tsemendi ja saepuru segu pressimisel saadakse ksüloliiti, mida kasutatakse põrandate ja laboratooriumilaudade katmiseks ning teisteks otstarveteks.

Magneesiumkloriidi $MgCl_2$ kristallhüdraat $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ esineb kergesti vees lahustuvate värvuseta kristallidena, mis õhust niiskust imades muutuvad vedelaks. Puhastamata keedusoola hügroskoopsus on tingitud temas vähesel määral sisalduvast magneesiumkloriidist.

Magneesiumkarbonaati $MgCO_3$ leidub looduses magnesiidina ja dolomiidi $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ koostisosana. Mõlemat mineraali kasutatakse tehnikas tulekindlate materjalidena (vt. raua metallurgia) ja teisteks otstarveteks.

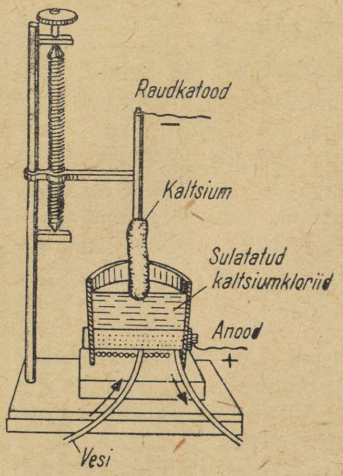
Magneesiumsulfaadi $MgSO_4$ kristallhüdraat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ esineb värvuseta kristallidena. Teda kasutatakse paberi- ja tekstiilitööstuses (peitsina värvimisel), tsemenditööstuses ja meditsiinis (mõrusoola nime all).

Kaltsium. Kaltsiumi keemiline sümbol on Ca (valemites lugeda «kaltsium»), aatommass ümardatult 40, tuumalaeng 20^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 8; 2.

Levik looduses. Vaba kaltsiumi looduses ei leidu, tema ühendid aga on laialdaselt levinud. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$ moodustab lubjakivi, kriidi ja marmori lademeid, kaltsiumsulfaat $CaSO_4$ esineb kipsina $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ jne. Fosforiidid ja apatiidid koosnevad põhiliselt kaltsiumfosfaadist $Ca_3(PO_4)_2$. Kaltsiumi ühendeid sisaldub loomorganismides: $CaCO_3$ ja $Ca_3(PO_4)_2$ on luukoe tähtsaimad koostisosad, mis annavad luudele tugevuse. Kaltsiumi ühendeid leidub ka taimedes. Looduslik vesi sisaldab lahustunult $Ca(HCO_3)_2$, $CaSO_4$ ja teisi soolasid.

Saamine. Kaltsiumi saadakse sulatatud kaltsiumkloriidi $CaCl_2$ ja kaltsiumfluoriidi CaF_2 segu elektrolüüsimisel (joon. 43).

Omadused. Kaltsium on valge taotav metall, mille tihedus on 1,55. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb ta leelismetallidega, kuid on vähem aktiivne. Õhu käes oksüdeerub kaltsium kiiresti, kattudes koheva oksiidikihiga, mis lahustub vees. Seepärast hoitakse kaltsiumi hermeetiliselt suletud nõus või petrooleumis. Soojendamisel süttib kaltsium kergesti põlema, eriti siis, kui ta esineb



Joon. 43. Metallilise kaltsiumi saamine elektrolüüsi teel. Vannis on sulatatud kaltsiumkloriid, mis sisaldab 16% fluoriiti (kaltsiumfluoriidi) CaF_2. Fluoriit alandab kaltsiumkloriidi sulamistemperatuuri (puhas kaltsiumkloriid sulab temperatuuril 774 °C, kaltsiumkloriidi segu fluoriidiga aga temperatuuril 660 °C). Katoodiks on raudvarras. Metalliline kaltsium sadestub katoodile ebaühtlase paksusega kihina

laastudena. Roosaka leegiga põledes muundub ta kaltsiumoksiidiks CaO, mis sisaldab veidi kaltsiumnitriidi Ca_3N_2. Väga kergesti ühineb kaltsium mittemetallidega: halogeenidega, väävliga, lämmastikuga (viimasega osaliselt juba toatemperatuuril), fosforiga ja teistega. Vesinikuga ühineb ta temperatuuril 400 ... 500 °C, moodustades kaltsiumhüdriidi CaH_2. Süsiniku ühinemisel kaltsiumiga (kõrgel temperatuuril) tekib kaltsiumkarbiid CaC_2. Kaltsium ühineb ka paljude metallidega. Vett lagundab kaltsium toatemperatuuril, tõrjudes sellest osaliselt välja vesinikku:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

Reaktsiooni teine produkt — kaltsiumhüdroksiid — jääb lahusesse.

Lahjendatud hapetega reageerib kaltsium väga intensiivselt, tõrjudes nendest välja vesinikku. Kontsentreeritud väävelhappe redutseerib ta vääveldioksiidiks ja vesiniksulfiidiks, lämmastikhappe ammoniaagiks.

Kasutamine. Kaltsiumi kasutatakse niiskuse absorbeerimiseks, samuti teistes gaasides lisandina sisalduva hapniku ja lämmastiku kõrvaldamiseks. Metallurgias tarvitatakse teda mõningate sulamite koostisosana. Nendest sulamitest on tuntuim antifriktsiooniline laagrimetall, mis sisaldab 0,6% Ca, 0,6% Na ja 0,04% Mg (põhikomponendiks on plii).

Tähtsaimad ühendid. *Kaltsiumoksiid* CaO on valge tahke aine, mille tihedus on 3,8. Et kaltsiumoksiid on väga raskesti sulav, siis kasutatakse teda tulekindlate materjalide tootmisel. Kaltsiumoksiidi tehniline nimetus on kustutamata lubi. Tööstuslikult saadakse teda lubjakivi või marmori kuumutamisel («põletamisel») lubjaahjudes:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Kaltsiumoksiid reageerib intensiivselt veega, tekitades kaltsiumhüdroksiidi:

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

Reaktsiooniga kaasneb sellise hulga soojuse eraldumine, et vesi hakkab keema ja lubjatükk pudeneb pulbriks. Seda protsessi nimetatakse lubja kustutamiseks. Sellest tuleneb ka kaltsiumhüdroksiidi tehniline nimetus — kustutatud lubi.

Kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$ on valge peenekristalliline pulber, mille tihedus on 2,343. Vees lahustub teda temperatuuril 0 °C 0,185% ja temperatuuril 100 °C 0,077%. Kustutatud lupja segatult liiva ning veega kasutatakse lubimördi nimetuse all ehitustöödel. Neelates õhust süsinikdioksiidi, muundub kaltsiumhüdroksiid kaltsiumkarbonaadiks $CaCO_3$, kusjuures vesi eraldub. Viimane asjaolu ongi põhjuseks, miks äsja ehitatud kivihooned on niisked.

Kustutatud lubja loksutamisel veega tekib valge hägune vedelik (heljum ehk suspensioon), mida nimetatakse lubjapiimaks. Selle seismisel eraldub selge vedelik, mida nimetatakse lubjaveeks. Viimast tarvitatakse laboratoorses praktikas reaktiivina süsinikdioksiidi (süsihappegaasi) olemasolu kindlakstegemiseks ja meditsiinis ravimina.

Vee karedus. Vett, milles on lahustunud suuremal hulgal kaltsiumi ja magneesiumi soolasid, nimetatakse karedaks. Nende soolade kontsentratsioonist sõltub vee üldkaredus. Karedus võib olla kas karbonaatne (vananenud terminoloogia järgi mööduv) või mittekarbonaatne (vananenud terminoloogia järgi püsiv). Karbonaatne karedus on tingitud magneesiumvesinikkarbonaadi $Mg(HCO_3)_2$ ning kaltsiumvesinikkarbonaadi $Ca(HCO_3)_2$ ja väiksemal määral ka teiste karbonaatide sisaldumisest vees. Mittekarbonaatne karedus sõltub tugevate hapete kaltsiumi- ja magneesiumisoolade kontsentratsioonist vees.

Kareda vee kasutamine tööstuses, linnamajanduses ja koduses majapidamises põhjustab kütuse, seebi ja leeliste ülekulu ning halvendab real juhtudel toodangu kvaliteeti. Karedast veest sadestub aurukatelde seintele ja torudele katlakivi, mis vähendab soojusjuhtivust, põhjustab kütuse ülekulu ja katla metalli ülekuumenemist, mille tagajärjeks võib olla avarii.

Karbonaatset karedust võimaldab vähendada vee soojendamine, mille puhul vesinikkarbonaat laguneb ja tekkiv karbonaat sadestub anuma põhja:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Pärast soojendamist ja seista laskmist suunatakse vesi katlasse.

Tunduvalt suuremal määral saab vee karedust vähendada kustutatud lubja $Ca(OH)_2$ ja sooda Na_2CO_3 abil. Toimuvaid reaktsioone väljendavad võrrandid

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O,$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3.$$

Operatsiooni, mille tulemuseks on vee kareduse vähenemine, s. t. vees sisalduvate ioonide Ca^{2+} ja Mg^{2+} kontsentratsiooni kahanemine, nimetatakse vee pehmendamiseks. Karedat vett saab pehmendada ka ioonivahetuse teel: sel korral lastakse kare vesi voolata läbi tahke, vees praktiliselt lahustumatu kationiidi kihi. Kationiidiks nimetatakse ainet, mis vahetab oma koostisse kuuluvaid katioone Na^+ karedas vees sisalduvate katioonidega Ca^{2+} ja Mg^{2+}. Kationiit neelab seega veest ioone Ca^{2+} ja Mg^{2+} ning saadab nende asemel vette ioone Na^+. Neid protsesse kujutavad skemaatiliselt võrrandid

$$Na_2R + Ca^{2+} = CaR + 2Na^+,$$
$$Na_2R + Mg^{2+} = MgR + 2Na^+.$$

(Na_2R on kationiidi tinglik valem.)

Kationiiti läbides vabaneb vesi peaaegu täielikult ioonidest Ca^{2+} ja Mg^{2+}. Kaltsium- ja magneesiumioonidega küllastunud kationiiti saab algolekusse tagasi viia (regenereerida). Selleks lastakse temast läbi voolata keedusoola kontsentreeritud lahust. Naatriumioonid tõrjuvad sel juhul kaltsium- ja magneesiumioonid kationiidist välja. Pärast sellist töötlemist on kationiit uuesti töövõimeline.

Materjale, mida kasutatakse ioonivahetuseks, s. t. katioonide ja anioonide kõrvaldamiseks mitmesugustest lahustest, nimetatakse üldiselt ioniitideks ehk ioonivahetajateks. Sõltuvalt vahetatavate ioonide (katioonide või anioonide) laengu märgist jagatakse ioniite kationiitideks ja anioniitideks. Nagu nägime, kasutatakse vee pehmendamiseks kationiite.

Üks vee pehmendamiseks tarvitatavatest kationiitidest on permutiit. See on kunstlikult valmistatav teraline materjal, mis keemilise koostise poolest kuulub alumosilikaatide hulka. Teda saadakse kvartsi, kaoliini ja sooda segu sulandamisel. Tema koostist väljendab ligikaudu valem $Na_2H_4Al_2Si_2O_{10}$. Ioniitidena kasutatakse ka mõningaid looduslikke silikaate, väävelhappega töödeldud rasvast kivisütt (sulfosütt) ja kunstlikult saadavaid ioonivahetajavaike.

Märkus. Ioniitide rakendusalad on väga mitmekesised. Nõnda näiteks asendatakse lehmapiimas sisalduvad ioonid Ca^{2+} ioonivahetusmeetodil ioonidega Na^+, mida lapse organism omastab kergemini; sel teel saadakse lastepiima.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Millest on tingitud perioodilisuse süsteemi teise rühma jagunemine alarühmadeks? Loetleda metalle, mis kuuluvad a) pea-alarühma, b) kõrvalalarühma. 2. Iseloomustada perioodilisuse süsteemi teist rühma aatomi ehituse teooria seisukohalt. 3. Missuguseid metalle nimetatakse leelismuldmetallideks? Anda leelismuldmetallide üldiseloomustus, võttes arvesse nende aatomite ehitust ja nende asendit perioodilisuse süsteemis. 4. Missugune on leelismuldmetallide valents keemilistes ühendites? Vastust põhjendada aatomi ehituse teooria seisukohalt. 5. Tuua a) kaltsiumi, b) magneesiumi tähtsamate looduslike ühendite valemid ja nimetused. 6. Kuidas saadakse a) kaltsiumi, b) magneesiumi, c) kaltsiumoksiidi, d) magneesiumoksiidi, e) kaltsiumhüdroksiidi, f) magneesiumhüdroksiidi? 7. Jutustada a) magneesiumi, b) kaltsiumi, c) kaltsiumoksiidi, d) magneesiumoksiidi, e) kaltsiumhüdroksiidi füüsikalistest ja keemilistest omadustest. 8. Jutustada a) magneesiumi, b) kaltsiumi,

c) kaltsiumoksiidi, d) magneesiumoksiidi, e) kaltsiumhüdroksiidi kasutamisest tehnikas. **9.** Tuua a) kaltsiumoksiidi, b) kaltsiumhüdroksiidi tehniline nimetus. **10.** Missugust protsessi nimetatakse lubja kustutamiseks? Kirjutada vastav võrrand ja jutustada protsessi iseärasustest. **11.** Millega on seletatav lubjavee hägustumine süsihappegaasi toimel? Kirjutada reaktsiooni võrrand. **12.** Missugune keemiline protsess toimub süsihappegaasi pikemaajalisel juhtimisel lubjavette? Kirjutada vastav võrrand. **13.** Kirjutada kaltsiumvesinikkarbonaadi lahuse soojendamisel toimuva reaktsiooni võrrand. **14.** Millega on seletatav kivihoonete ehitamisel kasutatava lubimördi kõvastumine õhu käes? **15.** Missugustega järgmistest ainetest reageerib kaltsiumoksiid: a) HNO_3, b) KOH, c) SiO_2, d) HCl, e) $BaCl_2$? **16.** Kui palju magneesiumkloriidi on võimalik saada 0,5 kg tehnilisest magneesiumoksiidist, mis sisaldab 95% MgO (ülejäänu moodustavad lisandid)? **17.** Kui palju puhast kustutamata lupja on 100%-lise saagise korral võimalik saada 50 kg kriidist, mis sisaldab 90% kaltsiumkarbonaati ja 10% lisandeid? **18.** Kuidas pehmendatakse vett?

§ 30. ALUMIINIUM

Alumiiniumi keemiline sümbol on Al (valemites lugeda «alumiinium»), aatommass ümardatult 27, tuumalaeng 13^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 3.

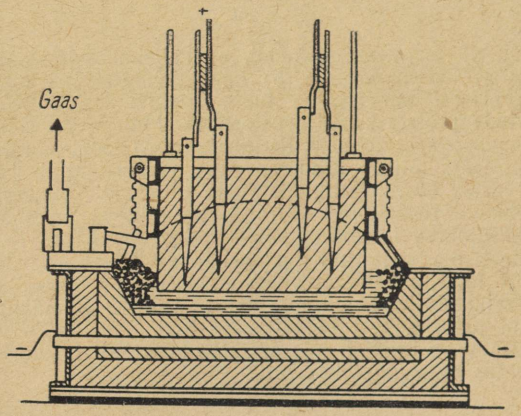
Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis asetseb alumiinium kolmandas rühmas ja kolmandas perioodis. Tema valents on kolm.

Levik looduses. Alumiinium on looduses kõige levinum metall ja seisab kõikide elementide hulgas leviku poolest kolmandal kohal. Ta esineb ainult ühenditena. Kõige rohkem leidub alumiiniumi mitmesugustes silikaatides: savides, päevakivides, vilkudes ja paljudes teistes mineraalides. Tähtsaimad alumiiniumimaagid on boksiit $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ja krüoliit $AlF_3 \cdot 3NaF$. Nõukogude Liit on rikas alumiiniumimaakide poolest. Neid leidub Uraalis, Kasahstanis, Siberis ja mujal.

Saamine. Alumiiniumi tööstuslik saamine jaguneb kaheks etapiks. Esimeseks nendest on alumiiniumoksiidi eraldamine looduslikust alumiiniumimaagist, teiseks alumiiniumoksiidi redutseerimine vabaks alumiiniumiks. Olulise tähtsusega on alumiiniumoksiidi puhtus, sest kõik lisandid lähevad tema redutseerimisel üle alumiiniumisse.

Alumiiniumi saadakse sulatatud alumiiniumoksiidi elektrolüüsimisel (joon. 44). Elektrolüüsivanniks on teraskast, mis on seest vooderdatud tulekindlate tellistega ja pressitud söeplaatidega. Neid plaate läbivad terasvardad, mis on ühendatud vooluallika negatiivse poolusega. Katoodi osa etendab vanni põhja kogunev sula alumiinium. Anoodiks on vanni ülaosas olev söemass. Anood ripub vooluallika positiivse poolusega ühendatud terasvarrastel, mis on kinnitatud ühise põiklati külge.

Alumiiniumoksiidi sulamistemperatuur on väga kõrge: 2050 °C. Selle alandamiseks lisatakse alumiiniumoksiidile krüoliiti. Temperatuuril 1000 °C krüoliit sulab ja alumiiniumoksiid lahustub temas.



Joon. 44. Metallilise alumiiniumi saamine

Alumiiniumoksiidi ja krüoliidi sulam sulab temperatuuril 950 °C. Lahustumisel sulas krüoliidis dissotsieerub alumiiniumoksiid ioonideks:

$$Al_2O_3 = 2Al^{3+} + 3O^{2-}.$$

Elektrolüüsi teostatakse temperatuuril 1000 °C. Elektrolüüsi protsessis alumiinium redutseerub:

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

Tekkiv metalliline alumiinium koguneb vanni põhja. Pealpool olev elektrolüüt (sula alumiiniumoksiidi ja krüoliidi segu) kaitseb metalli õhuhapniku oksüdeeriva toime eest. Anoodil oksüdeeruvad oksiidioonid:

$$O^{2-} = O + 2e;\ 2O = O_2.$$

Eralduv hapnik reageerib anoodi süsinikuga, tekitades CO_2 ja CO; süsinikoksiid muundub põledes otsekohe süsinikdioksiidiks.

Anoodi söemassi lisatakse juurde vastavalt selle alumise osa ärapõlemisele.

Et ümbritsev õhk jahutab osaliselt elektrolüüti vanni seinte kaudu, siis kattub elektrolüüdi pind tiheda ja tugeva koorikuga. Elektrolüüsil tekkivate gaaside väljalaskmiseks torgatakse koorikusse auk. Gaasid väljuvad elektrolüüsivannist vastava toru kaudu.

Elektrolüüsi protsessis väheneb kogu aeg nii oksiidi kui ka krüoliidi hulk. Seepärast puistatakse vanni perioodiliselt, umbes 12 ... 15 tunni tagant uut alumiiniumoksiidi. Pneumaatilise vasara abil purustatakse elektrolüüti kattev kooruke, lisatud oksiid vajub sulasse krüoliidisse ja lahustub selles. Üks kord ööpäevas lisatakse krüoliiti. Tekkinud vedelat alumiiniumi lastakse vannist välja üks kord nelja ööpäeva jooksul. Selleks kasutatakse sifooni või vaakuumkoppa. Osa alumiiniumi jäetakse vanni, et ta kaitseks vanni põhja lagunemise vastu.

Alumiiniumi tootmine nõuab tohutul hulgal elektrienergiat. Seetõttu oleneb alumiiniumitööstuse tase riigi elektrifitseerituse astmest. Revolutsioonieelsel Venemaal puudus oma alumiiniumitööstus, kuigi vene teadlased sammusid esiridades alumiiniumi tootmise teooria väljaarendamisel. Nõukogude Liidus loodi alumiiniumitööstus sõjaeelsete viisaastakute jooksul. Esimene tehas lasti käiku 1932. aastal. Juba 1937. aastal seisis nõukogude alumiiniumitööstus toodangu hulga poolest kolmandal kohal maailmas ja teisel kohal Euroopas.

Boksiidi kõrval toodetakse NSV Liidus alumiiniumi ka nefeliinist. Volhovi alumiiniumitehas toodab nefeliinist nii palju alumiiniumoksiidi, et seda jätkub mitte üksnes Volhovi tehase enda elektrolüüsitsehhile, vaid ka teistele tehastele. Siberis töötab Atšinski alumiiniumoksiiditehas Užuri nefeliinsete kivimite baasil. Nefeliini koostist väljendab valem $Na[AlSiO_4]$.

Alumiiniumi ja räni sulameid on hakatud tootma vahetult savist. Savi ja kütuse segu soojendatakse elektriahjus. Kütuse süsinik redutseerib üheaegselt nii alumiiniumi kui ka räni ja need moodustavad sulami. Alumiiniumi ja räni sulamitest, mida nimetatakse silumiinideks, saab valmistada mitmesuguseid valatisi.

Füüsikalised omadused. Alumiinium on vaevumärgatava sinaka helgiga hõbevalge metall; tema tihedus on 2,7 ja sulamistemperatuur 660 °C. Soojendamisel temperatuurini 100 ... 150 °C saab alumiiniumi valtsida õhukesteks lehtedeks (alumiiniumpaber) ja tõmmata traadiks. Temperatuuril 500 °C aga muutub ta nii rabedaks, et teda saab tampida peeneks pulbriks. Kõrgemal temperatuuril on alumiinium jälle plastiline.

Alumiinium juhib hästi soojust ja elektrit, jäädes selle poolest ainult veidi maha hõbedast ja vasest. Peegeldamisvõime on alumiiniumil kõigest 15 ... 20% nõrgem kui hõbedal; alumiiniumpeegel on aga püsivam ega tuhmu.

Alumiinium on kõva, tugev ja väga plastiline metall. Tema mehhaanilisi omadusi mõjustavad suuresti mitmesugused lisandid, samuti töötlemisviisid. Külmtöötlemisel rõhu all näiteks suureneb alumiiniumi rebimistugevus. Alumiiniumi töötlemine soojendamisel ning vase, tsingi ja magneesiumi lisamine võimaldab saada väga suure tugevusega sulameid.

Keemilised omadused. Alumiinium on keemiliselt aktiivne element. Eriti kergesti reageerib ta hapnikuga. Õhu käes on alumiinium püsiv seetõttu, et ta kattub väga õhukese, metalliga tihedalt seotud oksiidikihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest nii tavalistes tingimustes kui ka soojendamisel.

Peen alumiiniumipulber süttib kuumutamisel temperatuurini 600 ... 700 °C ja põleb pimestavalt heleda leegiga. Seejuures eraldub väga palju soojust ja tekib alumiiniumoksiid:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 3268{,}8\ kJ.$$

Alumiinium redutseerib paljusid metalle nende oksiididest. Metallide saamist alumiiniumiga redutseerimise teel nimetatakse

aluminotermiaks. Alumiiniumi ja raudoksiidi (Fe_2O_3 või Fe_3O_4) pulbrite segu nimetatakse termiidiks. Termiidi abil keevitatakse kokku trammiröövpaid. Reaktsiooni tekitamiseks kasutatakse erilist süütesegu (näiteks alumiiniumi ja baariumperoksiidi BaO_2 pulbrite segu). Reaktsioon kulgeb vastavalt võrranditele

$$2Al+Fe_2O_3=2Fe+Al_2O_3+820{,}7\ kJ,$$
$$8Al+3Fe_3O_4=9Fe+4Al_2O_3+3323{,}1\ kJ.$$

Reaktsiooni temperatuur on kuni 2500 °C ja raud eraldub sulas olekus. Termiiti kasutatakse laialdaselt sõjaasjanduses. Termiitsüütemürsud on palju efektiivsemad kui fosformürsud.

Vee suhtes on alumiinium püsiv, sest teda katab alumiiniumoksiidikiht, mis ei lahustu vees. Amalgaamitud alumiinium aga tõrjub veest vesinikku välja ja muundub alumiiniumhüdroksiidiks:

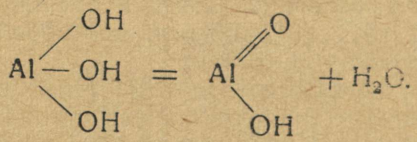
$$2Al+6H_2O=2Al(OH)_3+3H_2.$$

Elavhõbeda ja selle ühendite toimel kattub alumiiniumi pind koheva amalgaamikihiga. Viimane ei kaitse metalli oksüdeerumise eest, sest alumiiniumoksiid ei jää sel juhul metalli pinnale püsima.

Alumiinium tõrjub hapetest vesinikku välja. Kontsentreeritud lämmastikhape temasse ei toimi. Alumiinium reageerib aktiivselt ka leelistega. Seejuures eraldub vesinik, kuna lahusesse jääb aluminaadiks nimetatav sool, näiteks

$$2Al+2NaOH+2H_2O=2NaAlO_2+3H_2.$$

Naatriumaluminaati $NaAlO_2$ võib vaadelda kui alumiiniumhappe $HAlO_2$ soola. Alumiiniumhape $HAlO_2$ tekib vee molekuli eraldumisel alumiiniumhüdroksiidi molekulist:



Soolade tekkimine alumiiniumi reageerimisel nii hapete kui ka leelistega näitab, et ta on amfoteerne element. Alumiiniumi lahustuvust leeliste toimel tuleb arvestada alumiiniumist esemete tarvitamisel koduses majapidamises. Seebikivilahuseid ja küllastunud seebilahuseid ei tohi hoida alumiiniumnõudes; seebikivilahusega ei tohi pesu keeta alumiiniumkatlas.

Nõrgal soojendamisel ühineb alumiinium vahetult halogeenidega. Kõrgel temperatuuril reageerib ta lämmastiku, süsiniku, väävli ja teiste mittemetallidega.

Kasutamine. Et alumiinium on kerge, mehhaaniliselt tugev, hästi soojust ning elektrit juhtiv ja vastupidav õhu, vee, mõningate hapete ning orgaaniliste ühendite toimele, siis kasutatakse teda laialdaselt tehnikas, peamiselt mitmesuguste sulamitena. Põhilisteks alumiiniumisulamite tarbijateks on lennuki- ja autotööstus. Nende sulamite hulgas seisab esikohal duralumiinium,

mis koosneb alumiiniumist, vasest, magneesiumist, mangaanist ning ränist.

Alumiiniumil on suur tähtsus raua metallurgias, kus teda rakendatakse lisandina erilise kuumakindla terase tootmisel. Alumiiniumiga küllastatakse 0,02 ... 1,2 mm sügavuseni malm- ja terasesemete pinda, et teha neid kuumakindlaks ja kaitsta korrosiooni eest; sellist töötlemist nimetatakse aliteerimiseks. Aliteeritud esemeid võib kuumutada temperatuurini 1000 °C, ilma et nad oksüdeeruksid. Vasesulamitele annab alumiinium korrosioonikindluse.

Keemiatööstuse jaoks valmistatakse alumiiniumist mitmesuguseid aparaate, tsisterne, torusid jne. Kodumajapidamises kasutatakse laialdaselt alumiiniumist nõusid ja muid tarbeasju. Alumiiniumpaberit tarvitatakse toiduainete pakkimiseks ja elektrikondensaatorite valmistamiseks. Jämedateralist alumiiniumipulbrit vajatakse valgustusrakettide ja termiidi tootmiseks ning metallide redutseerimiseks. Peen alumiiniumipulber läheb ammonaalide ja atmosfääri toimele vastupidavate hõbedaste värvide valmistamiseks. Suurel hulgal kasutatakse alumiiniumi vahelduvvoolualaldite ja elektrijuhtmete tootmisel. Temast valmistatakse kõrgekvaliteedilisi peegleid. Tuumatehnikas on alumiinium peamiseks materjaliks uraanvarraste ümbriste valmistamisel.

Kasutamise ulatuse poolest seisab alumiinium raua järel teisel kohal.

Ühendid. Alumiiniumoksiid Al_2O_3 on väga kõva ja raskesti sulav valge aine, mille sulamistemperatuur on 2050 °C. Looduses leidub alumiiniumoksiidi mineraal korundina, mis kõvaduselt järgneb teemandile. Vääriskivid rubiin (punane) ja safiir (sinine) kujutavad endast läbipaistvaid, lisandite tõttu värvilisi korundikristalle. Suurt hulka lisandeid sisaldavat mitteläbipaistvat korundi nimetatakse smirgliks.

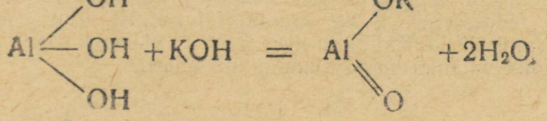
Kunstlikult saadud ja ümbersulatatud alumiiniumoksiidi tarvitatakse alundi nimetuse all tulekindlate tiiglite, lihvimismaterjalide ja kellamehhanismide «kivide» valmistamiseks.

Alumiiniumoksiid ei lahustu vees, küll aga lahustub ta kontsentreeritud hapetes, tekitades soolasid, näiteks $Al_2(SO_4)_3$; samuti lahustub ta leelistes, tekitades aluminaate, näiteks $NaAlO_2$ (naatriumaluminaat).

Alumiiniumhüdroksiid $Al(OH)_3$ on valge tahke aine, mis ei lahustu vees. Teda saadakse valge sülditaolise massina leeliste toimel alumiiniumi soolade lahustesse, näiteks

$$AlCl_3 + 3KOH = Al(OH)_3\downarrow + 3KCl.$$

Leelise liia korral tekib lahustuv aluminaat:



Antud juhul reageerib alumiiniumhüdroksiid nagu hape. Seepärast võib teda tähistada valemiga H_3AlO_3. Niisugusel korral kujutab toimunud reaktsiooni ioonvõrrand

$$H_3AlO_3 + K^+ + OH^- = K^+ + AlO_2^- + 2H_2O,$$
$$H_3AlO_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O.$$

Alumiiniumhüdroksiid lahustub ka hapetes:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O,$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O.$$

Selles reaktsioonis käitub $Al(OH)_3$ nagu alus. Seega võivad alumiiniumhüdroksiidil sõltuvalt tingimustest olla nii happe kui ka aluse omadused; ta on amfoteerne aine.

Alumiiniumi sooladest leiavad kõige laialdasemat rakendamist järgmised.

Alumiiniumkloriid $AlCl_3$ on valge, ebapuhtalt veidi värviline kristallaine, mis lahustub hästi vees, hapetes ja paljudes orgaanilistes ühendites. Teda kasutatakse katalüsaatorina nafta töötlemisel ja mitme orgaanilise sünteesi puhul.

Alumiiniumsulfaadi $Al_2(SO_4)_3$ kristallhüdraati $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ tarvitatakse vee puhastamise vahendina, samuti peitsina riide, naha jt. värvimisel. Tema kasutamine põhineb sellel, et vees tekib temast alumiiniumhüdroksiidi mahukas sülditaoline sade, mis oma tugeva adsorbeerimisvõime tõttu neelab veest selles leiduvaid ülipeeni mehhaanilisi lisandeid. Värvimisel sadestub tekkiv alumiiniumhüdroksiid riidekiudude vahele, adsorbeerib seal värvaine osakesi ja hoiab neid tugevasti kinni.

Kaaliumalumiiniummaarjas $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ on värvuseta kristallaine, mida saadakse boksiidi või savi töötlemisel kuuma väävelhappega ja kaaliumsulfaadi K_2SO_4 lisamisel lahusele. Teda kasutatakse puuvillriide värvimisel peitsina ja naha parkimisel. Meditsiinis tarvitatakse teda kootava (kokkutõmbava), söövitava ja antiseptilise vahendina.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Anda alumiiniumi iseloomustus, võttes arvesse tema aatomi ehitust ja tema asendit perioodilisuse süsteemis. 2. Jutustada alumiiniumi a) levikust looduses, b) füüsikalistest omadustest, c) keemilistest omadustest. 3. Kuidas nimetatakse seda nähtust, millega on seletatav alumiiniumi omaduste erinevus temperatuuril a) 100 ... 150 °C, b) 500 °C? 4. Kirjeldada alumiiniumi tööstusliku tootmise menetlust. 5. Miks tuleb alumiiniumi elektrolüütilisel saamisel alumiiniumoksiidist sageli vahetada süsianoodi? 6. Milleks on alumiiniumi tootmisel alumiiniumoksiidist vajalik krüoliit? 7. Miks ei saa alumiiniumi pidada tüüpiliseks metalliks? Vastust põhjendada vastavate reaktsioonide võrranditega. 8. Mida nimetatakse a) aluminotermiaks, b) termiidiks? 9. Kirjutada reaktsiooni võrrand, mis vastab mangaani redutseerimisele mangaan(IV)oksiidist MnO_2 aluminotermilisel teel. 10. Miks ei või koduses majapidamises tarvitatavat seebikivilahust hoida alumiiniumnõus? 11. Kui palju rauda on võimalik aluminotermiliselt saada 10 kg raud(III)oksiidist? 12. Kui palju kroomi redutseerub 1 kg kroom(III)oksiidist Cr_2O_3 aluminotermilise meetodi rakendamisel? 13. Kui palju mangaani on võimalik saada 8 moolist mangaan(IV)oksiidist vajaliku hulga alumiiniumi toimel?

§ 41. TINA, PLII, KROOM JA MANGAAN

Elementide perioodilisuse süsteemis asetsevad tina Sn ja plii Pb neljandas, kroom Cr kuuendas ja mangaan Mn seitsmendas rühmas. Neil elementidel on mõningaid ühiseid keemilisi omadusi. Vabas olekus on neil metalliläige ning teised metallidele iseloomulikud füüsikalised omadused. Keemiliste ühendite koostises aga esinevad nad nii metallidena kui ka mittemetallidena. Igaüks neist kuulub positiivselt laetud ioonidena soolade koostisse, näiteks $SnCl_2$, $PbCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$. Teistes ühendites aga võivad nad kuuluda negatiivselt laetud liitioonide koostisse. Sellised ühendid on näiteks naatriumstannaat(II) Na_2SnO_2, kaaliumplumbaat(II) K_2PbO_2, kroomhape H_2CrO_4 ja permangaanhape $HMnO_4$.

Tina-, plii- ja kroomhüdroksiidid on amfoteersed ained: nad reageerivad nii hapete kui ka alustega, näiteks

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O,$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O.$$

Kaaliumkromaat(III) $KCrO_2$ on kroom(III)happe $HCrO_2$ sool. Selle happe sool on ka raud(II)kromaat(III) $Fe(CrO_2)_2$, mis esineb looduses mineraal kromiidina. Kromiidist toodetakse kroomi.

Tina. Tina ladinakeelne nimetus on *Stannum*, sellest tulenev keemiline sümbol Sn (valemites lugeda «stannum»), aatommass ümardatult 119, tuumalaeng 50^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 18; 4.

Levik looduses ja saamine. Tina leidub looduses harva ehedalt. Sagedamini esineb ta tina(IV)oksiidina SnO_2, mida nimetatakse kassiteriidiks; sellest toodetakse tina redutseerimise teel (antratsiidiga):

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO;\ SnO_2 + 2CO = Sn + 2CO_2.$$

Omadused. Tina on valge läikiv metall, mis sulab temperatuuril 232 °C. Teda saab kergesti valtsida väga õhukesteks lehtedeks, mida nimetatakse tinapaberiks ehk stannioliks. Õhu käes tina ei muutu ja ka vees on ta püsiv. Sel põhjusel kaetakse temaga (tinatatakse) vask- ja raudesemeid. Allpool temperatuuri +13,2 °C võib valge tina muutuda halliks tinaks (valge ja hall tina on tina allotroopsed teisendid). Hall tina on väga habras ja pudeneb kergesti pulbriks. Seepärast pole soovitatav hoida tinaesemeid tavalisest madalamas temperatuuris. Tina lahustub keemiliselt nii hapetes kui ka leelistes. Sõltuvalt hapete ja leeliste kontsentratsioonist ning temperatuurist tekivad mitmesugused reaktsiooniproduktid.

Kasutamine. Umbes pool toodetavast tinast läheb valge pleki, s. t. tinaga kaetud raudpleki valmistamiseks. Tinapaberit kasutatakse laialdaselt mitmesuguste esemete pakkimiseks. Praktiliselt on tähtsad paljud tina sisaldavad sulamid, nagu jootetina — Sn ja Pb sulam, pronks — Sn ja Cu sulam, babiidid — Sn, Sb (antimoni) ja mõnikord Cu sulamid. Jootmiseks tarvitatakse ka puhast tina.

Ühendid. Tinal on kaks valentsi: 2 ja 4. Tema tähtsaimate ühendite hulka kuulub *tina(II)kloriid* $SnCl_2$, mis esineb valge värvusega kristallhüdraadina $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; nõndanimetatud tinasoolana rakendatakse seda soola laialdaselt mitmel alal: tekstiilitööstuses riide värvimisel, eriteraste ja emaili tootmisel, orgaanilises sünteesis ja keemiliste analüüside puhul.

Tina(IV)kloriid $SnCl_4$ on läbipaistev vedelik, mis niiskes õhus suitseb tugevasti veega reageerimise tõttu. Teda võib kasutada maskeeriva suitsukatte tegemiseks.

Tina(II)sulfiidi SnS_2 kasutatakse «kassikulla» nime all puidust, kipsist ja mõnest teisest materjalist esemete kuldamiseks.

Plii. Plii keemiline sümbol on Pb (valemites lugeda «plumbum»), aatommass ümardatult 207, tuumalaeng 82^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 32; 18; 4.

Levik looduses. Ehedat pliid looduses ei leidu. Tähtsaimad pliimaagid on galeniit (pliiläik) PbS ja tserussiit $PbCO_3$.

Omadused. Plii on hõbevalge raske metall, mille tihedus on 11,34. Õhus kattub ta sinakashalli oksiidikihiga. Plii on pehme ja plastiline. Rõhu all muutub ta voolavaks, s. t. suuteliseks avaustest läbi tungima. Seda asjaolu kasutatakse pliitorude valmistamisel. Vesi ei toimi otseselt pliisse, õhu manulusel aga muundab ta plii pikkamööda pliihüdroksiidiks $Pb(OH)_2$:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2.$$

Kare vesi tekitab plii pinnale kaitsekihi, mis koosneb vees lahustumatutest sooladest — pliisulfaadist $PbSO_4$ ja pliihüdroksiidkarbonaadist $(PbOH)_2CO_3$.

Lahjendatud happed HCl ja H_2SO_4 peaaegu ei reageeri pliiga, sest vastavad soolad $PbCl_2$ ja $PbSO_4$ lahustuvad väga vähesel määral. Lämmastikhape lahustab pliid. Metalliline plii, pliioksiid PbO ja pliihüdroksiid $Pb(OH)_2$ lahustuvad leelistes, tekitades plumbaate(II). Näiteks:

$$Pb + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2.$$

Kõik lahustuvad plii ühendid on väga mürgised. Pliimürgistus on üks ohtlikumaid mürgistusi.

Kasutamine. Pliid kasutatakse tehnikas laialdaselt paljude sulamite koostisosana. Tema sulamitest nimetame jootemetalli, trükitina ja babiite, mida kasutatakse mehhanismide laagrite valmistamiseks. Pliist tehakse haavleid, kaablikesti, elektriakumulaatorite plaate ja korrosioonikindlaid keemiaaparaate. Väävelhappetehastes on pliist valmistatud tornide kaitsekatted, jahutite spiraaltorud jne. Pliid kasutatakse ka kaitseks radioaktiivse kiirguse vastu.

Kroom. Kroomi keemiline sümbol on Cr (valemites lugeda «kroom»), aatommass ümardatult 52, tuumalaeng 24^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 13; 1. Ühendites võib kroomi valents olla 2, 3 ja 6. Peale väliskihi võivad kroomi aatomid elektrone ära anda ka eelviimasest kihist (kuni viis elektroni).

Levik looduses. Kroomi leidub looduses ainult seotult. Tähtsaim kroomimaak on kromiit $Fe(CrO_2)_2$.

Saamine. Tööstuses saadakse kroomi kromiidist ferrokroomiks nimetatava sulamina, mis koosneb kroomist ja rauast. Selleks redutseeritakse kromiiti söega väga kõrgel temperatuuril:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO.$$

Kroomi hulk ferrokroomis sõltub lähtetooraine koostisest ja seda saab viia kuni 70 protsendini. Selline ferrokroom läheb kroomterase tootmiseks.

Puhast kroomi saadakse aluminotermiliselt kroom(III)oksiidist:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr.$$

Omadused. Kroom on valge metall, mille tihedus on 7,1. Kõvaduselt läheneb kroom teemandile. Ta on habras, raskesti sulav (sulamistemperatuur 1800 °C) ja korrosioonikindel. Õhus kroom ei muutu, sest teda katab kaitsekiht. Õhuniiskus temasse ei toimi.

Kroom reageerib soolhappega ja lahjendatud väävelhappega, tõrjudes välja vesinikku ja tekitades kahevalentse kroomi soolasid. Lahjendatud HNO_3 ei toimi kroomisse, kontsentreeritud HNO_3 ja kuningvesi passiveerivad teda, s. t. tekitavad tema pinnale kaitsekihi.

Kasutamine. Suurel hulgal kasutatakse kroomi metallurgiatööstuses. Raua ja kroomi sulamitele on omane suur mehhaaniline tugevus ja tähelepanuväärne korrosioonikindlus. Selle tõttu kuulub kroom kõigi roostevabade, kuuma- ja happekindlate terasesortide koostisse.

Et kroom on kõva ja õhu suhtes püsiv, siis kaetakse temaga (kroomitakse) teras-, vask- ja alumiiniumesemeid. Kroomimine toimub elektrolüütilisel teel. Kroomitud eseme läikiv pind ei tuhmu pikema aja jooksul ega kriimustu. Kroomitakse instrumente, masinate hõõrduvaid osi, mõõteriistu jne. Kroomi tarvitatakse mitmesuguste sulamite, näiteks takistussulamite tootmiseks.

Ühendid. *Kroomkarbiid* Cr_3C_2 on kõva ja raskesti sulav (sulamistemperatuur 1890 °C). Teda kasutatakse eriti kõvade sulamite saamiseks.

Tulekindla materjalina rakendatakse kromiiti $Fe(CrO_2)_2$, mis sulab temperatuuril 2200 °C. Teised kroomi ühendid leiavad samuti laialdast kasutamist. Mõned neist on tuntud värvained, nagu näiteks *kroom(III)oksiid* Cr_2O_3 (kroomroheline). Kroom(III)oksiidi kasutatakse rohelise klaasi tootmiseks. Keemilistes reaktsioonides rakendatakse kroom(III)oksiidi katalüsaatorina.

Kroom(III)oksiidile vastavad kolmevalentse kroomi soolad, nagu $CrCl_3$ ja $Cr_2(SO_4)_3$. Neist on praktiliselt kõige tähtsam kaksiksool *kaaliumkroommaarjas* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. See sool esineb tumevioletsete, peaaegu mustade kristallidena. Teda kasutatakse nahatööstuses naha parkimisel (kroomnahk).

Kroom(VI)oksiid CrO_3 on tumepunase värvusega kristallaine. See aine on väga tugev oksüdeerija, sest ta laguneb kergesti kroom(III)oksiidiks Cr_2O_3 ja vabaks hapnikuks:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Kroom(VI)oksiidile vastavad kaks hapet: *kroomhape* H_2CrO_4 ja *dikroomhape* $H_2Cr_2O_7$. Tuntud on ainult nende hapete soolad. Kroomhappe soolasid nimetatakse kromaatideks (näiteks kaaliumkromaat K_2CrO_4) ja dikroomhappe soolasid dikromaatideks (näiteks kaaliumdikromaat $K_2Cr_2O_7$). *Kaaliumdikromaat* on oranži värvusega kristallaine, mida tarvitatakse naha parkimisel, tuletikkude tootmisel ja tugeva oksüdeerijana keemialaboratooriumides. Kaaliumdikromaadi 10%-lise lahuse segamisel kontsentreeritud väävelhappega saadakse *kroomsegu*. Seda segu kasutatakse keemialaboratooriumides väga määrdunud klaasnõude pesemiseks, samuti oksüdeerijana reaktsioonide puhul.

Kromaadid on enamasti kollased ja dikromaadid oranži värvusega.

Mangaan. Mangaani keemiline sümbol on Mn (valemites lugeda «mangaan»), aatommass ümardatult 55, tuumalaeng 25+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 13; 2. Ühendites võib mangaani valents olla 2 kuni 7. Peale väliskihi võivad mangaani aatomid elektrone ära anda ka eelviimasest kihist (kuni viis elektroni).

Levik looduses. Mangaani leidub looduses ainult seotult. Tema ühendid kuuluvad peaaegu kõigi muldade koostisse ning neid sisaldavad loom- ja taimorganismid. Tähtsaim mangaanimaak on pürolusiit MnO_2 — looduslik mangaan(IV)oksiid. NSV Liidus leidub mangaanimaake Taga-Kaukaasias (Tšiatura rajoonis), Ukrainas (Nikopoli ümbruses) ja mujal.

Saamine ja omadused. Metallilist mangaani saadakse mangaan(IV)oksiidist aluminotermilisel teel.

Väliselt sarnaneb mangaan malmiga; värvuselt on ta helehall, punaka helgiga. Tema tihedus on 7,3 ja sulamistemperatuur 1245 °C.

Terasele annab mangaan eriti suure kõvaduse ning vastupidavuse löökidele ja kulumisele. Sellist terast tarvitatakse ekskavaatorite, kivipurustite, raudteerööbaste ja seifide tootmisel. Mangaanterasest valmistatakse ka masinaosi, mis peavad taluma lööke ja suurt koormust.

Elektrotehnikas rakendatakse manganiiniks nimetatavat sulamit, mille koostisse kuulub 83% Cu, 13% Mn ja 4% Ni. Manganiini tarvitatakse takistuspoolides, sest tema elektrijuhtivus jääb temperatuuri tõusmisel peaaegu muutumatuks.

Ühendid. Mangaani keemilistest ühenditest kasutatakse kõige rohkem soola $KMnO_4$ — *kaaliumpermanganaati*, mis on tugev oksüdeerija. Sõltuvalt keskkonnast, milles kulgeb oksüdeerimisprotsess, toimub seitsmevalentse mangaani redutseerumine erinevalt: happelises keskkonnas redutseerub ta kahevalentseks

(Mn^{2+}), neutraalses ja aluselises keskkonnas neljavalentseks (Mn^{4+}); tugevalt aluselises keskkonnas redutseerub $KMnO_4$ mangaanhappe H_2MnO_4 soolaks, milles Mn on kuuevalentne. Kõiki kolme juhtu võib täheldada naatriumsulfiti Na_2SO_3 oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadiga.

$KMnO_4$ esineb tumevioletsete kristallidena. Tema lahjendatud lahused on roosad, kontsentreeritud lahused tumevioletsed. Kaaliumpermanganaat on permangaanhappe $HMnO_4$ sool. Vaba permangaanhapet ei tunta. Selle happe soolades — permanganaatides — on mangaanil kõrgeim valents: +7.

Praktiliselt on tähtsad veel kahevalentse mangaani soolad, näiteks mangaan(II)kloriid $MnCl_2$, mangaan(II)nitraat $Mn(NO_3)_2$ ja mangaan(II)sulfaat $MnSO_4$. Enamik neist sooladest on tahkes olekus roosad, nende lahused on aga värvuseta.

Mangaan(IV)oksiid MnO_2, milles Mn on neljavalentne, on kõige püsivam mangaani ühend. Sellest ongi tingitud tema leidumine looduses. Eespool juba mainisime, et looduslik mangaan(IV)-oksiid — pürolusiit on mangaani tööstusliku tootmise tooraineks. Peale selle kasutatakse MnO_2 klaasi, tuletikkude ja kuivade galvaanielementide tootmisel.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Anda tina, plii, kroomi ja mangaani üldiseloomustus, võttes arvesse nende asendit elementide perioodilisuse süsteemis. 2. Tuua valemeid, mis vastavad keemilistele ühenditele, milles tinal, pliil, kroomil ja mangaanil on a) metallide, b) mittemetallide omadused. 3. Missugusel kujul esinevad looduses a) tina, b) plii, c) kroom, d) mangaan? 4. Kuidas saadakse a) tina, b) pliid, c) kroomi, d) mangaani? Kirjutada nende saamise reaktsioonide võrrandid. 5. Jutustada a) tina, b) plii, c) kroomi, d) mangaani füüsikalistest omadustest. 6. Loetleda a) tina, b) plii, c) kroomi, d) mangaani kasutusalasid. 7. Nimetada a) tina, b) plii, c) kroomi, d) mangaani tähtsamaid ühendeid. Kirjutada nende valemid ning jutustada nende omadustest ja saamisest. 8. Missugustes sulamites esinevad a) tina, b) plii, c) kroom, d) mangaan? Näidata nende sulamite koostis ja alad, kus neid kasutatakse.

§ 42. ESIMESE JA TEISE RÜHMA KÕRVALALARÜHMADE METALLID. VASK. TSINK JA ELAVHÕBE

Esimese rühma kõrvalalarühma üldiseloomustus. Elementide perioodilisuse süsteemis moodustavad vask, hõbe ja kuld esimese rühma kõrvalalarühma. Keemilistelt omadustelt ei saa neid pidada tüüpilisteks metallideks. Füüsikalistelt omadustelt on vask, hõbe ja kuld metallid. Vase alarühma elementide aatomitel on väliskihis üks elektron, kuid nad võivad peale väliskihi elektroni ära anda elektrone eelviimasest kihist. Seetõttu võib vase, hõbeda ja kulla valents keemilistes ühendites olla ka ühest suurem. Vase valents näiteks on +1, +2 ja +3.

Vask. Vase ladinakeelne nimetus on *Cuprum*, sellest tulenev keemiline sümbol Cu (valemites lugeda «kuprum»), aatommass ümardatult 64, tuumalaeng 29^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 1.

Levik looduses. Ehedalt leidub vaske looduses väga harva. Sagedamini esineb teda ühendites (peamiselt väävli ja hapnikuga). Tähtsamad vasemaagid on kupriit (punane vasemaak) Cu_2O, kalkosiin (vaskläik) Cu_2S ja kalkopüriit (vaskpüriit) $CuFeS_2$. Kõige rikkamad vasemaagid sisaldavad 10...15% vaske. Et aga selliseid maake leidub harva, siis töödeldakse tööstuses maake, milles vaske sisaldub umbes 1% või alla selle.

Vask on loom- ja taimorganismide vajalik koostisosa. Ta võtab osa fermentatiivsetest oksüdatsiooniprotsessidest ning selgroogsetel loomadel peale selle ka vereloomest (vere tekkimise protsessidest).

Füüsikalised omadused. Vask on sitke, venitatav, heleroosa värvusega metall. Tema tihedus on 8,95 ja sulamistemperatuur 1083,2 °C. Vask on väga hea soojus- ja elektrijuht. Selles suhtes ületab teda ainult hõbe.

Keemilised omadused. Kuivas õhus vask peaaegu ei muutu. Tema pinnal tekib õhuke oksiidikiht, mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Niiskes õhus kattub vase pind vask(II)-hüdroksiidkarbonaadi $(CuOH)_2CO_3$ roheka kirmega. Looduses leidub seda ühendit mineraal malahhiidina.

Hapnik oksüdeerib vaske intensiivselt juba temperatuuril 300...400 °C, muundades teda musta värvusega vask(II)oksiidiks CuO. Halogeenidega ühineb vask tavalisel temperatuuril; soojendamisel reageerib ta kergesti väävliga, fosforiga, räniga ja mõningate metallidega. Vesiniku, lämmastiku ja süsinikuga ei reageeri ta isegi kõrgel temperatuuril. Vask reageerib nii kontsentreeritud kui ka lahjendatud lämmastikhappega, kusjuures eralduvad lämmastikoksiidid. Soojendamisel reageerib ta kontsentreeritud väävelhappega, tekitades vääveldioksiidi SO_2. Oksüdeerijate puudumisel lahjendatud sool- ja väävelhape vasesse ei toimi. Ammoniaagi vesilahuses lahustub vask väga pikkamööda. Teiste metallidega moodustab vask mitmesuguseid sulameid.

Saamine. Vaske saadakse oksiidsetest ja karbonaatsetest maakidest söega redutseerimise teel temperatuuril veidi üle 1000 °C. Sulfiidseid maake särratakse eelnevalt, et neist kõrvaldada väävlit.

Ühendid. Hästi tuntakse ühe- ja kahevalentse vase ühendeid. Kolmevalentse vase ühendeid on vähe uuritud. Ühevalentse vase ühenditest nimetame vask(I)oksiidi Cu_2O (punakaspruun), vask(I)hüdroksiidi CuOH (kollane) ja vask(I)kloriidi CuCl. Kahevalentse vase ühenditest märgime vask(II)oksiidi CuO (must), vask(II)hüdroksiidi $Cu(OH)_2$ (helesinine), vask(II)kloriidi $CuCl_2$ ja vaskvitrioli $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Kõige püsivamad on kahevalentse vase ühendid. Ühevalentse vase ühendid on ebapüsivad ja muunduvad kergesti kahevalentse vase ühenditeks; ka pole neil suuremat praktilist tähtsust. Kahe-

valentse vase soolade vesilahused on helesinise värvusega. See on tingitud ioonide Cu^{2+} manulusest.

Vase ühendid toimivad hävitavalt madalamatesse organismidesse — bakteritesse ja seentesse; kõrgemate organismide suhtes on nad küll samuti mürgised, kuid mitte nii suurel määral. Sel põhjusel pritsitakse viljapuid bordoo vedelikuga, mis koosneb veest, kustutatud lubjast ja vaskvitriolist; teravilja puhitakse vaskvitrioli 0,5%-lise lahusega, et hävitada nõgiseente eoseid.

Kasutamine. Ligikaudu pool toodetavast vasest kulub elektrijuhtmete ja -masinate tootmiseks. Vaske kasutatakse keemia-aparatuuri (vaakuumaparaatide, destilleerimiskatelde, spiraaltorude jne.) valmistamiseks. Laialdaselt tarvitatakse vasesulameid: pronksi (vase ja tina sulam), valgevaske ehk messingit (vase ja tsingi sulam), melhiori (vase ja nikli sulam) ja teisi. Vase soolasid kasutatakse võitluseks taimekahjurite ja -haiguste vastu ning lisaks sellele ka mikroväetistena. Selliselt nimetatakse väetisi, mis sisaldavad nõndanimetatud mikroelemente, s. t. keemilisi elemente, mis on vajalikud taimede normaalseks arenemiseks, kuid mida taimed vajavad väga väikestes kogustes. Mikroelemendid on vask, boor, mangaan, molübdeen, tsink, koobalt ja teised. Vaske sisaldavaid väetisi kasutatakse peamiselt soomuldadel. Selline väetis on püriidiräbu (5...6 kg vaske 1 ha kohta).

Tsink ja elavhõbe. * Tsink ja elavhõbe moodustavad koos kaadmiumiga elementide perioodilisuse süsteemi teise rühma kõrvalalarühma. Kõik need elemendid on metallid, kuid metallilised omadused on neil nõrgemad kui sama rühma pea-alarühma kuuluvatel elementidel — kaltsiumil, magneesiumil ja teistel. Nad on keemiliselt vähem aktiivsed, oksüdeeruvad raskemini ega reageeri tavalisel temperatuuril veega. Nende vees lahustumatud hüdroksiidid on nõrgemad alused kui kaltsium- ja magneesiumhüdroksiid. Selle alarühma elementide aatomite väliskihis on kaks elektroni. Nende valents on kaks (elavhõbe võib moodustada ka ühendeid, milles tema valents on üks).

Tsink. Tsingi keemiline sümbol on Zn (valemites lugeda «tsink»), aatommass ümardatult 65, tuumalaeng 30+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 2.

Levik looduses ja saamine. Peamisteks tsingimaakideks on sfaleriit ZnS ja galmei $ZnCO_3$. Tsinki saadakse maakidest kahel menetlusel: redutseerimisel koksiga ja elektrolüüsil.

Füüsikalised ja keemilised omadused. Tsink on sinakasvalge metall, mille tihedus on 7, sulamistemperatuur 419,5 °C ja keemistemperatuur 907 °C. Tavalisel temperatuuril on ta rabe, temperatuuril 100...110 °C aga muutub painduvaks ja hästi valtsitavaks. Õhus kattub tsink kaitsekihiga (oksiid või hüdroksiidkarbonaat), mis kaitseb teda edasise oksüdeerumise eest. Veega reageerib ta ainult kõrgel temperatuuril. Lahjendatud hapetega reageerib tsink kergesti, tekitades vastavaid soolasid. Ka lahustub ta leelistes, moodustades tsinkaatideks nimetatavaid tsinkhappesoolasid. Järelikult on tsink amfoteerne metall.

Kasutamine. Tsinki kasutatakse raua katmiseks, et vältida selle roostetamist (tsingitud raud), ja galvaanielementide valmistamiseks. Tsink kuulub ka paljude sulamite koostisse (näiteks messing).

Tsink on taimede ja loomade normaalseks elutegevuseks vajalik mikroelement. Tsingi puudumine häirib taimede ainevahetust, klorofülli tekkimise

* Koostanud tõlkija.

protsessi jne. Need häired kaovad, kui taimi väetada vähestes kogustes tsingi sooladega. Loomorganismides kuulub tsink mitmesuguste fermentide ja hormoonide koostisse.

Ühendid. *Tsinkoksiid* ZnO on kohev valge pulber, mida kasutatakse valge õlivärvi (tsinkvalge) tootmiseks ning meditsiinis ja kosmeetikas mitmesuguste salvide valmistamiseks. Kummitööstuses kasutatakse tsinkoksiidi kummi täitematerjalina.

Tsinksulfaadi $ZnSO_4$ kristallhüdraati $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nimetatakse tsinkvitrioliks. Viimast kasutatakse värvimisel ja sitsi trükkimisel, galvanotehnikas, meditsiinis ja mujal.

Tsinkkloriidi $ZnCl_2$ lahusega immutatakse raudteeliipreid mädanemise vastu. Tsinkkloriidi tarvitatakse metallide jootmisel ja paberitööstuses pärgamentpaberi valmistamisel.

Elavhõbe. Elavhõbeda ladinakeelne nimetus on *Hydrargyrum*, sellest tulenev keemiline sümbol Hg (valemites lugeda «hüdrargürum»), aatommass ümardatult 201, tuumalaeng 80+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 18; 32; 18; 2.

Levik looduses ja saamine. Metallilist elavhõbedat leidub väga harva mõnes kivimis. Peamiselt esineb elavhõbe elavhõbe(II)sulfiidina ehk kinaverina HgS, mida tarvitatakse ka punase värvainena. Metallilist elavhõbedat saadakse kinaveri särdamise teel.

Füüsikalised ja keemilised omadused. Elavhõbe on hõbedane raske vedelik, mille tihedus on 13,55, külmumistemperatuur —38,87 °C ja keemistemperatuur 357,25 °C. Vaatamata kõrgele keemistemperatuurile aurustub elavhõbe tunduvalt juba tavalisel temperatuuril. *Tema aur on väga mürgine.* Hoolikalt tuleb jälgida, et elavhõbedat ei satuks põrandale, sest selle pragudesse tungides ja seal pikkamööda aurustudes mürgistab elavhõbe toa õhku.

Elavhõbe lahustab paljusid metalle, moodustades nendega osalt tahkeid, osalt vedelaid sulameid — amalgaame. Rauaga ta amalgaami ei moodusta, mistõttu teda hoitakse raudanumates. Tavalisel temperatuuril elavhõbe õhu käes ei oksüdeeru, kuumutamisel aga tekib punane elavhõbe(II)oksiid HgO, mis tugevamal kuumutamisel laguneb elavhõbedaks ja hapnikuks. Soolhape ja lahjendatud väävelhape elavhõbedasse ei toimi. Elavhõbe lahustub lämmastikhappes, kuumas kontsentreeritud väävelhappes ja kuningvees.

Kasutamine. Elavhõbedat kasutatakse mitmesuguste mõõteriistade, õhupumpade ja peeglite valmistamisel, kulla ja hõbeda eraldamisel liivast ja teistest ainetest, lõhkeainete (paukelavhõbeda) valmistamisel jne.

Ühendid. *Elavhõbe(I)kloriid* Hg_2Cl_2 ehk kalomel on vees lahustumatu valge pulber, mida tarvitatakse meditsiinis lahtistina.

Elavhõbe(II)kloriid $HgCl_2$ ehk sublimaat on külmas vees raskesti lahustuv värvuseta aine. Tema väga lahjat lahust kasutatakse desinfitseerimiseks.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Loetleda kõik metallid, mis kuuluvad perioodilisuse süsteemi esimese rühma kõrvalalarühma. Tuua nende keemilised sümbolid, ladinakeelsed nimetused, järjenumbrid ja aatommassid. **2.** Anda esimese rühma kõrvalalarühma elementide üldiseloomustus. **3.** Jutustada vase a) levikust looduses, b) füüsikalistest omadustest, c) keemilistest omadustest, d) kasutamisest, e) tähtsamatest ühenditest ja nende kasutamisest, f) tähtsusest loom- ja taimorganismide suhtes, g) sulamitest. **4.** Mida nimetatakse mikroväetisteks?

§ 43. VÄRVILINE METALLURGIA

Värvilise metallurgia alale kuuluvad maagileiukohtade avastamine ja uurimine, maakide kaevandamine ja rikastamine, samuti neist värviliste ja haruldaste metallide ning väärismetallide ja nende sulamite tootmine. Värviline metallurgia toodab metallesemeid, kõvasulameid, metallipulbreid, värviliste ja haruldaste metallide ning väärismetallide mitmesuguseid ühendeid jne. Värvilise metallurgia saadusi vajavad kõik rahvamajandusharud.

§ 44. RAUD

Raua ladinakeelne nimetus on *Ferrum*, sellest tulenev keemiline sümbol Fe (valemites lugeda «ferrum»), aatommass ümardatult 56, tuumalaeng 26^+, elektronide jaotus kihtide järgi 2; 8; 14; 2. Perioodilisuse süsteemis asetseb raud kaheksandas rühmas ja neljandas reas (neljandas perioodis). Raua aatomi väliskihis on kaks elektroni; ülejäänud valentselektronid asetsevad eelviimases kihis. Keemilistes ühendites võib raud olla positiivselt kahe-, kolme- ja kuuevalentne.

Levik looduses. Raud on üks kõige levinumaid elemente. Puhtas olekus leidub teda ainult meteoriitides koos nikliga. Peaaegu kõik kivimid ja mullad aga sisaldavad raua ühendeid.

Elusorganismides täidab raud väga tähtsat ülesannet biokatalüsaatorina. Vere hemoglobiin näiteks sisaldab rauda keeruka orgaanilise ühendina. Oma olemuselt seisab see ühend väga lähedal taimede klorofüllile, kuid erinevalt hemoglobiinist sisaldab klorofüll raua asemel magneesiumi. Ka klorofülli tekkimiseks on siiski vajalik raud: ilma rauata klorofülli ei teki. Hemoglobiin ja klorofüll võtavad osa organismide elutegevusest. Sel põhjusel on raud hädavajalik nii inimesele kui ka loomadele ja taimedele.

Nende maakide arv, millest toodetakse rauda, pole suur. Suurima tööstusliku tähtsusega rauamaagid on hematiit (punane rauamaak) Fe_2O_3 ja magnetiit (magnetrauamaak) Fe_3O_4.

Rauamaakide varude poolest seisab Nõukogude Liit maailmas esikohal. Rauamaake leidub Uraalis, Kurski oblastis, Ukraina NSV-s, Siberis ja mujal.

Saamine. Puhast rauda saadakse pulbrina raud(III)oksiidi Fe_2O_3 redutseerimisel vesinikuga, samuti mõningatest raua sooladest elektrolüüsi teel.

Füüsikalised omadused. Raud on hõbevalge metall, mille tihedus on 7,87 ja sulamistemperatuur 1539 °C. Raud on hästi sepistatav ja valtsitav. Erinevalt teistest metallidest tõmbub raud magneti külge.

Keemilised omadused. Raud on keemilise aktiivsuse poolest keskmine metall. Tavalistes tingimustes ei reageeri ta niiskuse puudumisel märgatavalt isegi selliste tüüpiliste mittemetallidega, nagu kloor, väävel ja hapnik. Soojendamisel, eriti peenestatuna,

ühineb ta intensiivselt nii mainitud kui ka paljude teiste elementidega. Kuumutamisel õhus raud põleb, moodustades raud(II,III)-oksiidi Fe_3O_4:

$$3Fe+2O_2=Fe_3O_4 \text{ (ehk } FeO\cdot Fe_2O_3).$$

Kõrgel temperatuuril reageerib raud veega, tõrjudes sellest välja vesinikku:

$$3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+4H_2.$$

Niiskes õhus raud roostetab. Koostiselt on rooste lähedane raud(III)hüdroksiidile $Fe(OH)_3$. Rooste katab raua pinda koheva poorse kihina ega kaitse metalli edasise oksüdeerumise eest.

Keemiliselt puhas raud peaaegu ei korrodeeru. Raud lahustub hästi lahjendatud sool- ja väävelhappes, tõrjudes neist välja vesinikku; seejuures tekivad kahevalentse raua soolad. Kontsentreeritud väävelhape ei toimi külmalt rauasse. Kontsentreeritud HNO_3 passiveerib teda. Leelised rauasse ei toimi.

Ühendid. Keemilistes ühendites esineb raud peamiselt kahe- ja kolmevalentse elemendina. Kahevalentse raua ühenditest nimetame raud(II)oksiidi FeO (musta värvusega pulber), raud(II)hüdroksiidi $Fe(OH)_2$ (valge aine, mis õhu käes momentaanselt oksüdeerub, omandades määrdunudrohelise värvuse), raud(II)kloriidi $FeCl_2$ (roheline), raud(II)sulfaati $FeSO_4$ (roheline) ja raudvitrioli $FeSO_4\cdot 7H_2O$ (helerohelised kristallid). Kolmevalentse raua ühenditest märgime raud(III)oksiidi Fe_2O_3 (punakaspruun tahke aine), raud(III)hüdroksiidi $Fe(OH)_3$ (punakaspruun), raud(III)kloriidi $FeCl_3$ (punakaspruun) ja raud(III)sulfaati $Fe_2(SO_4)_3$ (kollane).

Kahevalentse raua ühendid on õhu käes ebapüsivad ja oksüdeeruvad pikkamööda kolmevalentse raua ühenditeks. Raudhüdroksiide saadakse vastavate soolade lahustest leelise lahuse toimel:

$$FeSO_4+2NaOH=Fe(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4,$$
$$FeCl_3+3NaOH=Fe(OH)_3\downarrow+3NaCl.$$

Kahevalentse raua ühenditest on tähtsaim *raudvitriol* $FeSO_4\cdot 7H_2O$, mida tarvitatakse tindi ja värvide valmistamiseks ning puidu immutamiseks mädanemise vastu. Kolmevalentse raua ühenditest kasutatakse praktiliselt kõige rohkem *raud(III)kloriidi* kristallhüdraati $FeCl_3\cdot 6H_2O$. Seda soola rakendatakse orgaaniliste värvainete tootmisel, polügraafia- ja värvimistööstuses ning arstiteaduses (verevoolu tõkestava vati valmistamisel).

§ 45. MALMI TOOTMINE

Rauamaakide töötlemine koosneb mitmest üksteisele järgnevast protsessist: algul sulatatakse maagist välja malm, seejärel töötatakse malm ümber teraseks ja taotavaks rauaks. Malmi toodetakse kõrgahjudes. Selline ahi on ümmargune, ülalt- ja altpoolt kitsam. Tema kõrgus on 25...30 m, läbimõõt kõige laiemas osas 9 m.

Kõrgahi on tehtud tulekindlatest tellistest ja kaetud väljastpoolt vastupidavuse suurendamiseks lehtterasega või kinnitatud terasrõngastega. Kui ahi on käiku lastud, siis töötab ta pidevalt 3...5 aastat, misjärel tema töö katkestatakse, et teha kapitaalremonti.

Malmi saamiseks kõrgahjus kasutatakse järgmisi tooraineid:

1) rauamaaki, näiteks Fe_2O_3;

2) räbustit, näiteks lubjakivi $CaCO_3$, mis alandab maagi sulamistemperatuuri ja ühineb temas leiduvate lisanditega (aheraainega), tekitades räbu;

3) koksi, mis on kütuseks, redutseerib rauamaaki ja tekitab redutseerunud rauaga malmi;

4) õhku, mida puhutakse ahju kütuse põletamiseks.

Sissepuhutavat õhku rikastatakse hapnikuga, mille rakendamise otstarbekohasusele malmi tootmisel juhtis tähelepanu D. I. Mendelejev. Viimasel ajal puhutakse kõrgahju alumisse ossa gaasilist kütust, näiteks maagaasi, millega osaliselt asendatakse koksi.

Kõrgahjuprotsessi skeem on toodud joonisel 45.

Materjalide laadimine ahju toimub automaatselt ahju ülaosas oleva suudme kaudu. Kõrgahju alumist osa nimetatakse koldeks. Kõrgahjus kulgeb rida keemilisi protsesse. Ahju alumises osas, kus temperatuur on umbes 1800 °C, põleb koks väljastpoolt sissepuhutava eelsoojendatud õhu joas. Õhku puhutakse ahju vastavate avade (furmide) kaudu. Koksi põlemise protsess muutub palju intensiivsemaks, kui sissepuhutavale õhule lisatakse hapnikku. Koks põleb süsinikdioksiidiks (süsihappegaasiks):

$$C+O_2=CO_2+476{,}8\ kJ.$$

Tekkiv süsinikdioksiid reageerib hõõguva koksiga ja muundub süsinikoksiidiks:

$$CO_2+C=2CO-160{,}5\ kJ.$$

Viimane redutseerib ahjus ülespoole tõustes rauamaaki. Kui maagiks on hematiit Fe_2O_3, siis väljendab vastavat protsessi summaarne võrrand

$$Fe_2O_3+3CO=2Fe+3CO_2.\ *$$

Raud eraldub tahke käsnja massina.

Üheaegselt rauaga redutseerib hõõguv koks ka mangaani, räni ja fosforit, mille ühendeid leidub rauamaagis:

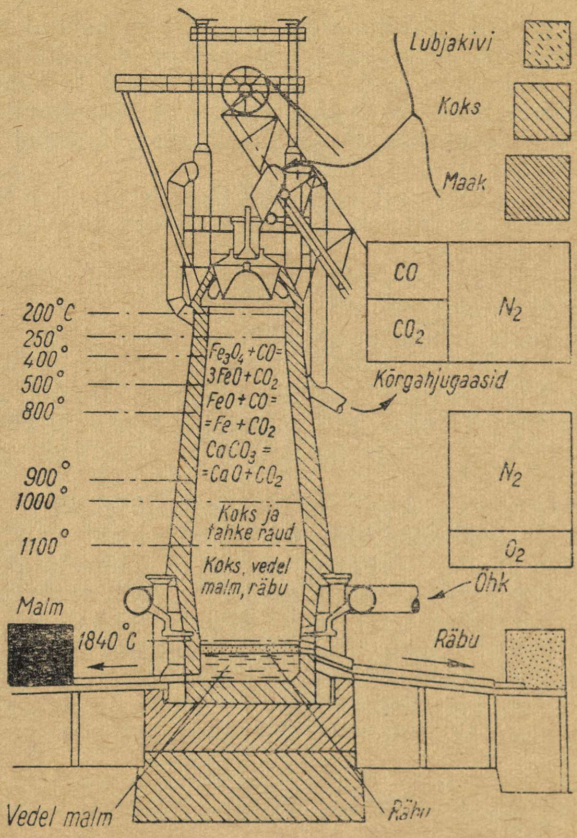
$$MnO+C=Mn+CO-279{,}0\ kJ,$$
$$SiO_2+2C=Si+2CO-618{,}2\ kJ,$$
$$P_2O_5+5C=2P+5CO-920{,}4\ kJ.$$

Nagu esitatud termokeemilistest võrranditest näha, kaasneb nende protsessidega suure hulga soojusenergia neeldumine. Sel

---

* Kõrgahju ülemises osas tekib temperatuuril 450...500 °C esmalt raud(II,III)oksiid:

$$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2.$$



Joon. 45. Kõrgahjuprotsessi skeem

põhjusel kulgevad need protsessid ahju tsoonides, kus temperatuur on kõrge (1000 . . . 1500 °C).

Eespol mainisime, et rauamaagist aheraine kõrvaldamiseks laaditakse kõrgahju räbustit. Kasutatava räbusti loomus sõltub aheraine koostisest, mis selgitatakse keemilise analüüsi teel. Kui aheraineks on näiteks kvarts SiO_2, siis võib räbustina kasutada lubjakivi $CaCO_3$. Kõrge temperatuuri mõjul laguneb lubjakivi kaltsiumoksiidiks ja süsinikdioksiidiks:

$$CaCO_3=CaO+CO_2.$$

Tekkiv CaO kui aluseline oksiid reageerib ränidioksiidiga SiO_2 (happelise oksiidiga), tekitades soola $CaSiO_3$ — kaltsiumsilikaadi, mis läheb räbusse:

$$CaO+SiO_2=CaSiO_3.$$

Kui aherainеks on lubjakivi, siis kasutatakse räbustina kvartsi. Keemiliselt koostiselt kujutab räbu enesest kaltsiumi ja teiste metallide kergesti sulavate silikaatide segu. Räbusse läheb üle osa redutseerumata mangaani ja räni ning ka väävlit tuhast.

Mitmesugustes ahjuosades redutseerunud käsnjas raud vajub pikkamööda allapoole, kus temperatuur on kõrgem. Ta puutub kogu aeg kokku hõõguva koksiga (süsinikuga) ja reageerib sellega. Osaliselt tekib seejuures keemiline ühend Fe_3C, mida nimetatakse raudkarbiidiks ehk tsementiidiks:

$$3Fe + C = Fe_3C.$$

Osaliselt lahustab raud süsinikku ning redutseerunud mangaani, räni, fosforit ja väävlit. Puhta raua (sulamistemperatuur 1539 °C) asemel tekib malm (sulamistemperatuur 1100 ... 1150 °C) tugevasti ülekuumendatud olekus. Vedel malm koguneb kolde põhja. Kui maagis leidub teiste metallide (Cr, Cu jne.) oksiide, siis lähevad malmi koostisse ka vastavad redutseerunud metallid. Seetõttu on malmi koostis võrdlemisi keerukas. Kirjeldatud viisil saadav *malm on raua ja süsiniku sulam, mis sisaldab räni, mangaani, väävlit ja teisi elemente.*

Hariliku malmi keskmine koostis on järgmine: Fe — 92 ... 95%, C — 2,5 ... 6%, Mn — 1 ... 3%, Si — 0,5 ... 4%, P — 0,08 ... 2,5%, S — 0,005 ... 0,2% ja vähesel hulgal mõningaid teisi elemente.

Koos vedela malmiga koguneb ahju põhja ka sularäbu. Viimane on malmist kergem: tema tihedus on 2,3 (malmi tihedus on 7). Seepärast ujub räbu malmi pinnal ja kaitseb teda oksüdeerumise eest.

Malmi ja räbu lastakse ahjust välja perioodiliselt eriliste avade kaudu, mis ahju töötamise ajal on saviga suletud. Sulamalm suunatakse ümbertöötamisele teraseks või valatakse spetsiaalsetesse vormidesse. Sel teel saadakse malmiplokke ja -panku.

Sõltuvalt sulamalmi jahtumise kiirusest (ja mõningatest teistest tingimustest) saadakse kahte liiki malmi: valget ja halli.

Valge malm tekib sulametalli kiirel jahtumisel. Kogu süsinik on siin seotud rauaga tsementiidina Fe_3C. Valge malm sisaldab suhteliselt vähe (alla 1%) räni ja suuremal hulgal (1 ... 1,5%) mangaani. Et ta on hallist malmist kõvem, siis on teda raske töödelda. Seepärast valget malmi otseselt ei kasutata: ta töötatakse ümber teraseks.

Hall malm tekib sulametalli aeglasel jahtumisel. Tema värvus on tingitud malmimassis grafiidina eraldunud vabast süsinikust. Hall malm on pehmem ja sitkem. Temast valatakse esemeid, mis peavad kandma suurt koormust, nagu mootorite, tööpinkide ja teiste masinate alused, samuti hoorattad, plaadid, torud jne. Seepärast nimetatakse halli malmi ka valumalmiks.

Kõrgahjus saab toota ka teisi malmisorte, mis sisaldavad suuremal määral mõningaid metalle, näiteks kroomi (ferrokroom),

mangaani (ferromangaan) ja teisi. Neist malmidest toodetakse mitmesuguseid eriteraseid.

Räbu leiab samuti kasutamist: teda rakendatakse teede ehitamisel, telliste ja tsemendi tootmisel.

Kõrgahjugaase kasutatakse kauperite tellisseinte soojendamiseks. Kauperiteks nimetatakse erilisi seadiseid, milles toimub kõrgahju puhutava õhu eelsoojendamine. Hapniku puhumise korral ei ole kaupereid vaja.

Kõrgahju tootlikkust iseloomustab ööpäevane malmitoodang tonnides, samuti ka tema kasuliku mahu kasutegur. Viimase saamiseks jagatakse ahju kasulik maht kuupmeetrites tema ööpäevase toodanguga tonnides. Mida väiksem on ahju kasuliku mahu kasutegur, seda tootlikumalt töötab ahi. Kui kõrgahju kasulik maht on näiteks 1200 m^3 ja ööpäevane malmitoodang 1600 t, siis on selle ahju kasuliku mahu kasutegur 0,75 (1200 : 1600 = 0,75).

Enne revolutsiooni oli kõrgahjude kasuliku mahu kasutegur Venemaa tehastes keskmiselt 2,3. Käesoleval ajal on Nõukogude Liidus see arv viidud peaaegu 0,8-ni. Kõrgahju ööpäevane toodang on Nõukogude Liidus 2000 t ja rohkem.

Peale harilike kõrgahjude on olemas veel elektrikõrgahjud. Neis saavutatakse vajalik temperatuur soojendamisel elektriga. Õhku sellistesse kõrgahjudesse ei puhuta ja koksi laaditakse nendesse ainult raua redutseerimiseks vajalikul hulgal.

§ 46. TERASE TOOTMINE

Teraseks nimetatakse raua ja süsiniku sulamit, mis sisaldab 0,2 ... 1,7% süsinikku ning vähesel hulgal räni, mangaani, fosforit, väävlit ja teisi elemente. Rööpaterase keskmine koostis on järgmine: Fe — 98,49%, C — 0,48%, Si — 0,06%, Mn — 1%, P — 0,02%, S — 0,03%. Taotav raud (pehme teras) sisaldab alla 0,2% süsinikku ja umbes 0,5% mangaani.

Malmi töötlemisel teraseks ja taotavaks rauaks kõrvaldatakse temast liigne hulk süsinikku ja mõningaid teisi elemente: Si, P, Mn, S. Vastavaid keemilisi protsesse, mis kulgevad õhuhapniku, küttegaaside ja raudoksiidide toimel malmisse, väljendavad järgmised võrrandid:

$$2C + O_2 = 2CO \text{ ja } C + FeO = CO + Fe,$$
$$2Mn + O_2 = 2MnO \text{ ja } Mn + FeO = MnO + Fe,$$
$$Si + O_2 = SiO_2 \text{ ja } Si + 2FeO = SiO_2 + 2Fe,$$
$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \text{ ja } 2P + 5FeO = P_2O_5 + 5Fe.$$

Tekkiv süsinikoksiid põleb sulametalli kohal süsinikdioksiidiks:

$$2CO + O_2 = 2CO.$$

Mangaan(II)oksiid MnO ja ränidioksiid SiO_2 moodustavad

omavahel reageerides kergesti sulava mangaansilikaadi $MnSiO_3$, mis läheb räbusse:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3.$$

Difosforpentoksiid P_2O_5 läheb räbusse ainult aluseliste omadustega ainete, näiteks kaltsiumoksiidi (lubja) CaO manulusel. Vastasel korral redutseerub ta uuesti raua toimel. Seepärast vooderdatakse terasesulatusahi dolomiidiga $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, mille lagunemisel kõrge temperatuuri toimel tekivad aluselised oksiidid CaO ja MgO. Peale selle viiakse ahju räbustina lupja. Fosfori põlemisel tekkiv difosforpentoksiid reageerib kaltsiumoksiidiga ja tekitab nõndanimetatud toomasräbu, mida kasutatakse fosforväetisena toomasjahu nime all:

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

Väävlit on palju raskem malmist kõrvaldada. Osaliselt räbustub väävel lubjaga:

$$FeS + CaO = CaS + FeO.$$

Sulametalli süsinikusisalduse vähenemisel intensiivistub raua oksüdeerumine. Tekkiv raud(II)oksiid FeO halvendab tunduvalt terase kvaliteeti. FeO redutseerimiseks lisatakse sulametallile seetõttu mangaani ja räni ferromangaani ning ferrosiliitsiumi kujul (reaktsioonide võrrandid on toodud eespool).

Lisatav mangaan aitab ühtlasi kõrvaldada väävlit:

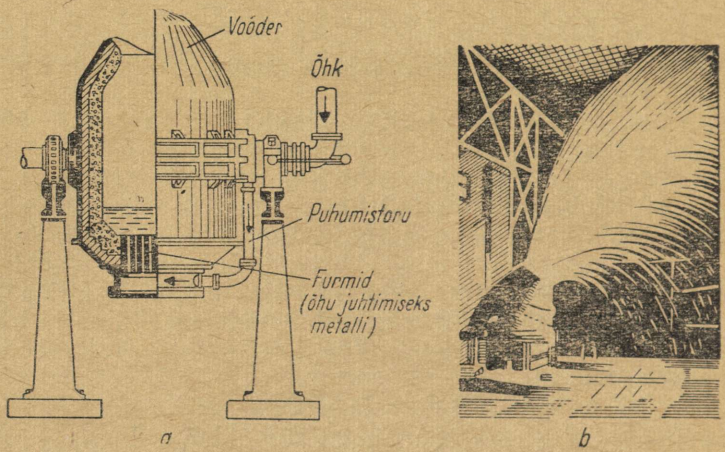
$$FeS + Mn = Fe + MnS.$$

Mangaansulfiid MnS ei lahustu sulametallis ja läheb räbusse.

Malmist saadakse terast ja taotavat rauda Bessemeri menetlusel, martäänmenetlusel, sulatamisel elektriahjus jne.

Bessemeri menetlusel puhutakse läbi sulamalmi õhku või hapnikku. Protsess toimub pirnikujulises konverteris, mida saab pöörata ümber horisontaalse telje (joon. 46). Konverter on lehtterasest kokku needitud ja seestpoolt vooderdatud tulekindla materjaliga. Konverteri põhjas on avad, millest rõhul umbes 20 000 kN/m² puhutakse sisse õhku. Enne terasesulatusprotsessi algust seatakse konverter horisontaalasendisse ja suudme kaudu valatakse temasse sulamalmi. Seejärel pööratakse konverter vertikaalasendisse ja alustatakse õhu puhumist.

Konverteris toimuvad järgmised protsessid. Algul oksüdeerib ahju puhutav õhk (või hapnik) malmi koostisse kuuluva raua osaliselt raud(II)oksiidiks. Seejärel oksüdeerib raud(II)oksiid malmi lisandeid. Selle protsessi käigus eraldub suur hulk soojusenergiat. Protsessi lõpul põleb ära osa malmis leiduvast süsinikust. 15... 20 minuti pärast on protsess lõppenud. Nüüd pööratakse konverter uuesti horisontaalasendisse. Järelejäänud FeO kõrvaldamiseks lisatakse sulametallile veidi ferromangaani ja ferrosiliitsiumi ning lõpuks tühjendatakse konverter räbust ja terasest. Teras valatakse esmalt koppa ja sellest vormidesse, kus ta jahtudes moodustab valuplokke. Ühe konverteriga saab ööpäevas teostada kuni 40 sula-



Joon. 46. Konverter terase saamiseks malmist:
a — osalises läbilõikes; *b* — töötamisel

tust. Konverter mahutab 9 . . . 50 tonni malmi. Bessemeri menetluse rakendamisel pole vaja konverteri sisu soojendada, sest räni ja mangaani oksüdeerumise protsessid on tugevasti eksotermilised.

Bessemeri menetlusel on mõned puudused. Õhu puhumisel läbi sulamalmi läheb osa räbu metalli koostisse ja halvendab selle kvaliteeti. Intensiivsete oksüdatsiooniprotsessidega on seotud metallikaod (10 . . . 12%). Terase saagis moodustab seetõttu kõigest 80 . . . 90% malmi massist. Ka jäävad Bessemeri menetlusel kõrvaldamata fosfor ja väävel, mida rikkalikult sisaldavad paljud rauamaagid. Fosforit on võimalik eespool kirjeldatud viisil kõrvaldada konverteri dolomiitvooderdise abil.

Bessemerteras erineb martäänterasest (võrdse süsinikusisalduse korral) suurema kõvaduse, elastsuse ja kulumiskindluse, parema keevitatavuse ja mehhaanilise töödeldavuse ning suurema rabeduse poolest (rabedus on tingitud sellest, et bessemerteras sisaldab suhteliselt palju fosforit, samuti läbipuhutavast õhust absorbeeritud lämmastikku). Hapnikuga rikastatud õhu või isegi puhta hapniku puhumisel konverterisse aga saadakse bessemerterast, mis on sitkuselt lähedane martäänterasele ja mis ka muude omaduste poolest on viimasega võrdväärne. Nõukogude Liidus tõrjub Bessemeri menetlus töömahuka martäänmenetluse käesoleval ajal üha rohkem tagaplaanile.

Bessemerterast kasutatakse raudteerööbaste, torude, traadi, poltide, kruvide jne. tootmiseks.

Martäänmenetlusel saadakse malmist terast erilistes regeneratiivahjudes (joon. 47). Martäänahjusid nimetatakse regeneratiivahjudeks sellepärast, et nende ehitus võimaldab väljuvate gaaside soojust ära kasutada. Ahju laaditakse malmi koos vana, osaliselt

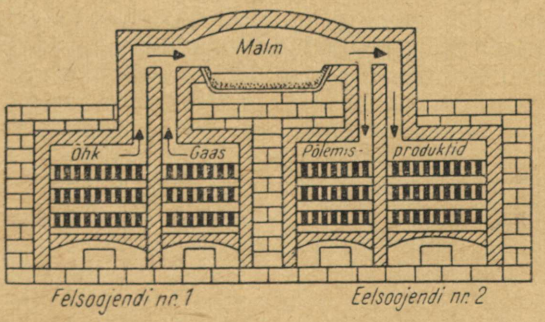
oksüdeerunud rauamurruga (vanarauaga) ja puhta rauamaagiga. Metalli sulamine toimub ahju ülaosas asetsevas sulatusvannis. Ahju köetakse gaasidega (mõnikord ka masuudi või mõne teise kütusega). Eelsoojendatud põlevgaasid suunduvad sulatusruumi, kus nad metalli kohal põlevad. Õhu ja põlevgaaside eelsoojendamiseks kasutatakse väljuvate põlemisproduktide soojusenergiat. Konstruktiivselt teostatakse seda gaaside liikumissuuna perioodilise muutmise teel. Joonisel 47 on gaaside liikumissuund märgitud nooltega. Põlevgaasid sisenevad sulatusruumi vasakult, segunevad samast suunast tuleva õhuga ja põlevad. Väljuvad gaasilised põlemisproduktid soojendavad ahju parempoolseid kambreid. Pärast seda muudetakse gaaside liikumissuund vastupidiseks.

Temperatuur tõuseb ahjus 1800 kraadini. Sellel temperatuuril metall sulab, kusjuures osaliselt põlevad ära malmis leiduv liigne süsinik ja mitmesugused lisandid. Tekkiv teras lastakse ahjust välja ja valatakse vormidesse. Sel teel saadakse harilikku süsinikterast.

Sulatamine vältab martäänahjudes 6...12 tundi. Martäänmenetlus võimaldab toota igasuguste soovitavate omadustega terast. Selleks viiakse ahju enne sulatamise lõppu teisi metalle ja mittemetalle.

Kaasaegsetes martäänahjudes on hakatud rakendama hapniku puhumist. See kiirendab tunduvalt protsessi, teeb liigseks õhu eelsoojendamise ja parandab terase kvaliteeti.

Teras erineb malmist taotavuselt ja keevitatavuselt. Kuumutatud teras muutub kiirel jahtumisel väga kõvaks. Niisugust terast nimetatakse karastatud teraseks. Aeglasel jahutamisel saadakse pehme, mehhaaniliseks töötlemiseks sobiv teras. Pehme teras on



Joon. 47. Regeneratiivne martäänahi terase saamiseks malmist. Ahju alumises osas asetsevad regeneratsioonikambrid ahju siseneva õhu ja põlevgaasi segu eelsoojendamiseks (eelsoojendi nr. 1). Põlemisproduktid suunduvad eelsoojendisse nr. 2, soojendades seda kõrge temperatuurini

venitatav ja sitke. Terast, mis on kaotanud elastsuse, nimetatakse lõõmutatud teraseks ja selle saamisviisi lõõmutamiseks.

Viimasel ajal sulatatakse malmist kõrgeväärtuslikku terast elektriahjudes.

Legeeritud terased. *Terast, millele on lisatud tunduv kogus teisi elemente, nimetatakse legeeritud teraseks.*

Terasele lisatud elemente nimetatakse manusteks. Viimased mõjustavad oluliselt hariliku süsinikterase omadusi. Räni näiteks suurendab tema plastilisust, mangaan sitkust ja volfram kõvadust. Mitmesuguste manuste lisamine terasele teatavates vahekordades võimaldab saada väga erinevate omadustega terasesorte.

Kui manuste koguhulk terases moodustab 3...5%, siis nimetatakse terast vähelegeerituks; 5...10% manuseid sisaldavat terast nimetatakse keskmiselt legeerituks ja üle 10% manuseid sisaldavat terast kõrglegeerituks. Legeeritud terased jagunevad konstruktsiooniterasteks ja instrumenditerasteks.

Märkimist väärivad nõndanimetatud eriterased, mis vastavad erinõuetele teatavate füüsikaliste või keemiliste omaduste suhtes, näiteks evivad erilisi magnetilisi omadusi, suurt oomilist takistust vms. Sageli ei esitata sellistele terastele suuri nõudeid mehhaanilise tugevuse suhtes.

Metallide ja nende sulamite analüüsi füüsikalis-keemilised meetodid. Tehnikas kasutatakse niihästi ainult metallidest kui ka metallidest ja mittemetallidest koosnevaid sulameid. Isegi väike hulk lisandit võib järsult muuta metalli omadusi. Lisand võib raskendada vabade elektronide liikumist ning seetõttu vähendada metalli soojus- ja elektrijuhtivust; ta võib raskendada aatomite ja positiivselt laetud ioonide ümberpaigutumist mehhaanilise surve puhul ning seega suurendada metalli kõvadust jne.

Metallide sulandamisel kulgevad mitmesugused protsessid. Enamik sulametalle võib piiramatult üksteises lahustuda ning üksteisega reageerides moodustada nõndanimetatud intermetallilisi ühendeid. Selliste ühendite sisaldumist sulamites võimaldab kindlaks teha termiline analüüs (vt. lk. 213). Intermetalliliste ühendite koostisel puudub enamasti nähtav seos elementide valentsiga. See ilmneb näiteks valemitest $MgZn_5$, KHg_9, $CaZn_{10}$, $NaZn_{12}$ jne. Mõned metallid moodustavad omavahel mitu ühendit. Sellised ühendid on näiteks Na_4Sn, $NaSn$, $NaSn_2$ jt. Mõnikord võivad sulamit moodustavate metallide ioonid sulami jahtumisel asendada üksteist kristallides. Sel viisil tekkivaid homogeenseid sulameid nimetatakse tahketeks lahusteks. Seega võib sulamitel olla kõige mitmekesisem koostis ja ehitus ning järelikult võivad mitmekesised olla ka nende omadused. Laiaulatuslik on töö, mida tehakse metallide ja nende sulamite teadusliku uurimise alal. Suure tähtsusega on selles valdkonnas akadeemik N. S. Kurnakovi (1860...1941) tööd. Kurnakov pani aluse üldkeemia uuele harule — füüsikalis-keemilisele analüüsile.

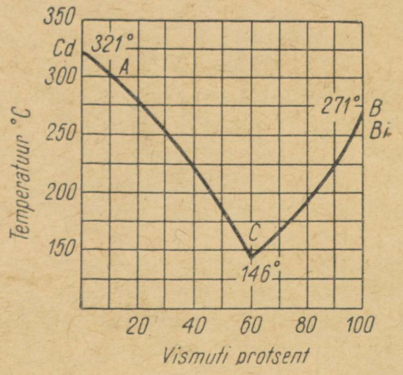
Füüsikalis-keemiline analüüs on õpetus süsteemi (eriti sulami) füüsikalis-keemiliste omaduste ja koostise vahelisest sõltuvusest.

Füüsikalis-keemilise analüüsi tegelikuks teostamiseks vaadeldakse sulami mõne füüsikalise omaduse, näiteks sulamistemperatuuri, elektrijuhtivuse vms. muutumist sõltuvalt sulami koostise muutumisest. Saadavate andmete järgi joonestatakse koostise ja omaduse diagramm, mille abstsissteljele märgitakse sulami koostisosade protsentuaalne sisaldus ja ordinaatteljele vaadeldavat omadust kvantitatiivselt iseloomustav näitaja.

Füüsikalis-keemilise analüüsi üheks variandiks on termiline analüüs. Termilise analüüsi puhul uuritakse üksikasjalikult sulami sulamistemperatuuri muutumist sulami koostise muutumisel. Uurimise tulemusi kujutatakse graafiliselt nõndanimetatud sulavuse diagrammi näol. Kõver sellel diagrammil väljendab sulami sulamistemperatuuri sõltuvust iga sulamis esineva metalli protsentuaalsest sisaldusest.

Sulavuse diagrammi loomus sõltub sulami koostisest ja sisestruktuurist. Joonisel 48 on esitatud lihtsa näitena vismuti Bi ja kaadmiumi Cd sulami sulavuse diagramm (vismut ja kaadmium ei moodusta teineteisega tahket lahust ega keemilist ühendit). Diagrammi punkt *A* tähistab puhta kaadmiumi sulamistemperatuuri (321 °C), punkt *B* puhta vismuti sulamistemperatuuri (271 °C). Vismuti järkjärgulisel lisamisel kaadmiumile langeb sulami sulamistemperatuur ja jõuab miinimumini punktis *C*. Süsteemi vismutisisalduse edasisel suurenemisel tõuseb sulami sulamistemperatuur ja jõuab maksimumini punktis *B*, mis vastab puhta vismuti sulamistemperatuurile. Kui aga lisada vismutile järk-järgult kaadmiumi, siis alaneb tekkiva sulami sulamistemperatuur pikkamööda kuni punktini *C* ja tõuseb siis uuesti kuni punktini *A*.

Kõverad *AC* ja *BC* lõikuvad teineteisega punktis *C*, millele vastab kaadmiumi ja vismuti kõige kergemini sulav sulam. Seda punkti nimetatakse eutektiliseks punktiks. Sulamit, mis vastab sellele punktile, nimetatakse eutektiliseks sulamiks ehk eutektikumiks.



Joon. 48. Süsteemi Cd — Bi oleku diagramm

Füüsikalis-keemilise analüüsi meetod võimaldab eksperimentaalselt saadud sulavuse diagrammi järgi kindlaks teha intermetallilise ühendi olemasolu sulamis, samuti selle ühendi kvantitatiivset koostist.

Sulamite tähtsus rahvamajanduses. Sulamite rahvamajanduslikku tähtsust on raske üle hinnata. Raua ja teiste metallide sulamid on kogu kaasaegse tehnika aluseks. Mustad metallid — malm, taotav raud ja teras — moodustavad rohkem kui 90% kogu maailmas mitmesugusteks otstarveteks kasutatavate metallide üldkogusest.

§ 47. MUST METALLURGIA

Rasketööstusharu, mis toodab musti metalle — malmi, terast ja taotavat rauda —, nimetatakse mustaks metallurgiaks. Metallide ja nende sulamite tähtsusest rahvamajanduses oli eespool juba juttu.

Nõukogude Liidus peab must metallurgia lähemal ajal kindlustama võimaluse saada terast umbes 250 miljonit tonni aastas.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada raua a) asendist perioodilisuse süsteemis, b) tuumalaengust ja elektronide jaotusest kihtide järgi, c) aatommassist, d) valentsist. 2. Jutustada raua levikust looduses ja bioloogilisest tähtsusest. 3. Kuidas saadakse puhast rauda? 4. Missugused on raua a) füüsikalised, b) keemilised omadused? 5. Tuua näiteid a) kahevalentse raua, b) kolmevalentse raua ühenditest. 6. Mis on a) malm, b) teras, c) taotav raud? 7. Jutustada üksikasjalikult kõrgahjuprotsessist: a) kõrgahju ehitusest ja tööst, b) kõrgahjus toimuvatest keemilistest protsessidest, c) valgest ja hallist malmist, d) räbust. 8. Mille poolest erinevad malm ja teras teineteisest? 9. Jutustada terase tootmisest a) Bessemeri menetlusel, b) martäänmenetlusel. 10. Missuguseid teraseid nimetatakse legeeritud terasteks ja kuidas neid liigitatakse? 11. Mida nimetatakse manusteks? 13. Tuua näiteid eriterastest.

XV PEATÜKK

Orgaanilised ühendid. Süsivesinikud

Anorgaanilised ja orgaanilised ained. Keemilisi ühendeid jaotatakse anorgaanilisteks ja orgaanilisteks ühenditeks. Kõigi elementide ühendeid, välja arvatud süsiniku ühendid, nimetatakse anorgaanilisteks. Nende hulka loetakse ka mõned kõige lihtsamad süsiniku ühendid, nagu süsinikoksiidid, süsihape, karbonaadid ja veel mõned üksikud ained. Anorgaanilisi ühendeid tuntakse saja tuhande ümber.

Orgaanilisteks ühenditeks nimetatakse kõiki süsiniku ühendeid, välja arvatud eelmainitud. Neid tuntakse kolme miljoni ümber.

Ainete jaotamine anorgaanilisteks ja orgaanilisteks on tinglik. See jaotamine on põhjendatud süsiniku ühendite suure arvuga, samuti ka nende ehituse ja omaduste mõningate iseärasustega.

Kõik loom- ja taimorganismid sisaldavad süsiniku ühendeid; seepärast nimetataksegi neid ühendeid orgaanilisteks ühenditeks. Orgaanilisi aineid õpib tundma orgaaniline keemia.

XIX sajandi algul vastandati orgaanilisi aineid anorgaanilistele. Tol ajal teaduses valitsenud vitalistlik õpetus kinnitas, et on põhimõtteliselt võimatu saada orgaanilist ainet väljaspool elusorganismi. Vitalistid õpetasid, et orgaaniliste ainete loomisest võtab osa eriline «elujõud». Sellest tulenebki nimetus «vitalism» (ladina keeles *vita* — elu).

Alates XIX sajandi teisest veerandist hakati orgaanilisi aineid üksteise järel laboratoorselt sünteesima. Sünteesi tulemused kummutasid vitalistliku õpetuse. Käesoleval ajal saadakse sünteetiliselt isegi selliseid orgaanilisi aineid, mida looduses ei leidu, näiteks plastmasse. Kaasaegne teadus kinnitab, et pole mingit põhimõttelist erinevust orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete vahel.

Orgaaniliste ainete koostis ja ehitus. Orgaanilised ained sisaldavad peale süsiniku peaaegu alati vesinikku, sageli hapnikku, harvemini lämmastikku, väävlit, halogeene, fosforit ja teisi elemente. Süsiniku sisaldumist orgaanilises aines näitab süsinikdioksiidi (süsihappegaasi) eraldumine aine soojendamisel segatult vask(II)oksiidiga.

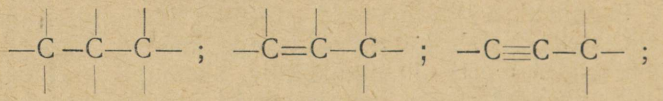
Süsiniku ühendite arvurikkus on tingitud süsiniku aatomite võimest ühineda vahetult üksteisega kovalentsete sidemete abil. Nagu teada, iseloomustab kovalentset sidet ühinenud aatomitele

ühiste elektronipaaride olemasolu aine molekulis. Süsiniku aatomitel võib olla mitte ainult üks ühine elektronipaar (üksikside), vaid ka kaks või isegi kolm sellist paari (kordsed sidemed). Süsiniku aatomid võivad üksteisega ühineda väga suurel hulgal. Selle tulemusel tekivad mitmesuguse pikkusega ahelad, mis võivad olla kas lineaarsed või hargnenud, lahtised või suletud ringe (tsükleid) moodustavad. Omavahel seotud süsiniku aatomite ahelat nimetatakse süsinikuskeletiks.

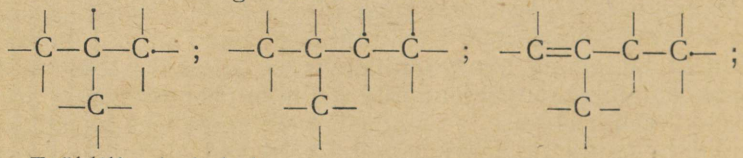
Ühendeid, mille süsinikuskelett kujutab endast lahtist ahelat, nimetatakse atsüklilisteks. Tsüklilisteks nimetatakse selliseid ühendeid, mille süsinikuskelett moodustab suletud ringi (tsükli).

Toome näiteid ahelate kohta.

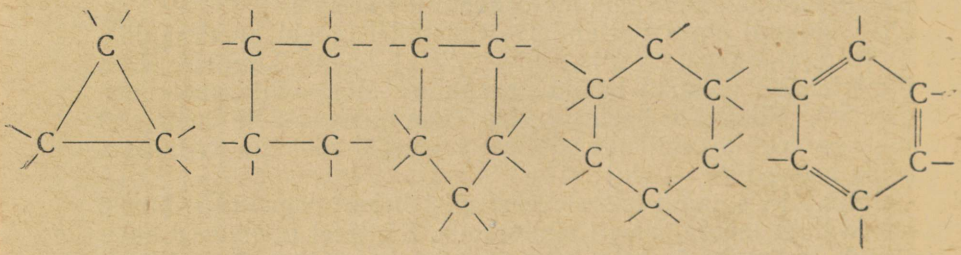
1. Atsüklilised lineaarsed ahelad:



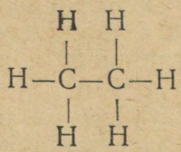
2. Atsüklilised hargnenud ahelad:



3. Tsüklilised ahelad:



Süsiniku aatomite vabad valentsiühikud on nendes skeemides tähistatud vabade kriipsudega. Orgaaniliste ühendite struktuurivalemites on iga selline kriips ühendatud vesiniku aatomiga, mõne teise ühevalentse elemendi aatomiga või ühevalentse radikaaliga. Näiteks:



etaan

Orgaanilisi ühendeid, milles süsiniku aatomid on omavahel seotud ainult üksiksidemetega, nimetatakse küllastunud ühenditeks.

Nende ühendite molekulid ei saa endaga enam siduda aatomeid, sest kõik nende aatomite valentsiühikud on juba täielikult küllastunud. Küllastunud ühendid võivad osa võtta ainult asendusreaktsioonidest.

Orgaanilisi ühendeid, mille molekulides esineb kordseid sidemeid, nimetatakse küllastumata ühenditeks.

Nende ühendite molekulidega võib kordsete sidemete kohal veel liituda aatomeid.

Süsivesinikud. *Aineid, mis koosnevad ainult kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust, nimetatakse süsivesinikeks.*

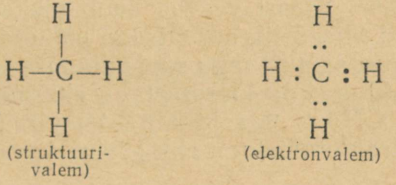
Süsivesinike klassi kuuluvaid aineid õpitakse alati tundma orgaanilise keemia kursuse algul. Selle põhjuseks pole mitte üksnes asjaolu, et süsivesinikud on kõige lihtsama koostisega orgaanilised ained, vaid ka see, et teisi orgaanilisi ühendeid vaadeldakse kui süsivesinike derivaate (tuletisi).

§ 48. KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKUD

Küllastunud süsivesinike koostist väljendab üldvalem C_nH_{2n+2}, kus n võib olla 1, 2, 3, 4 jne. Oktaani molekulis näiteks on kaheksa süsiniku aatomit, seega $n=8$, vesiniku aatomeid on 18 $(2 \cdot 8+2)$ ja oktaani valem on C_8H_{18}.

Kõige lihtsam küllastunud süsivesinik on metaan.

Metaan. Metaani molekulaarvalem on CH_4. Tema ehitus on järgmine:



(struktuurivalem) (elektronvalem)

Elektronvalem näitab, et süsiniku aatomit seovad vesiniku aatomitega ühised elektronipaarid, s. t. kovalentsed sidemed.

F ü ü s i k a l i s e d o m a d u s e d j a l e v i k l o o d u s e s. Metaan on õhust peaaegu kaks korda kergem värvuseta gaas, mis lahustub halvasti vees, kuid hästi naftas ja teistes orgaanilistes lahustites. Metaani nimetatakse ka soogaasiks ja kaevandusgaasiks, sest ta eraldub soost ja teda leidub sageli söekaevanduste õhus. Soos tekib ta taime- ja loomajäänuste lagunemisel õhu juurdepääsuta. Nafta sisaldab palju lahustunud metaani. Naftarikastes piirkondades tungib metaan segus vähese hulga teiste

gaasidega mõnikord maa seest välja. Niisugust segu nimetatakse maagaasiks. Nõukogude Liidus leidub rikkalikult maagaasi Volga-maal, Põhja-Kaukaasias, Ukrainas, Taga-Uraalis ja mujal.

Saamine. Metaani võib saada süsinikust ja vesinikust sünteesi teel (temperatuuril 1200 °C):

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

Nikli (katalüsaatori) manulusel kulgeb reaktsioon palju madalamal temperatuuril (475 °C). Käesoleval ajal on metaani tööstusliku tootmise tooraineks maagaas.

Laboratooriumis saadakse metaani harilikult naatriumetanaadi CH_3COONa ja naatronlubja [naatriumhüdroksiidi NaOH ja kaltsiumhüdroksiidi $Ca(OH)_2$ segu] soojendamisel. Reaktsiooni võrrandisse kaltsiumhüdroksiidi ei märgita:

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

Keemilised omadused. Metaan on keemiliselt vähe aktiivne. Tavalistes tingimustes ei toimi temasse happed, leelised ja isegi mitte sellised tugevad oksüdeerijad nagu kaaliumpermanganaat. Ta reageerib ainult väga piiratud arvu ainetega. Viimaste hulka kuulub kloor. Reaktsioon klooriga on metaanile väga iseloomulik. Selle reaktsiooni käigus asenduvad vesiniku aatomid järk-järgult kloori aatomitega, mille tulemusel tekivad nõndanimetatud metaani kloorderivaadid:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl,$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl,$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl,$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl.$$

Reaktsiooni teostamiseks täidetakse silinder võrdsetes mahtudes võetud metaani ja kloori seguga, suletakse ja asetatakse hajunud päikesevalgusse. Kloori värvus kaob pikkamööda ja silindri seintele kogunevad õlised tilgad. Otsene päikesevalgus või põleva magneesiumi valgus, samuti segu soojendamine tekitab plahvatuse. Reaktsiooni produktidest on klorometaan ehk metüülkloriid CH_3Cl ja diklorometaan CH_2Cl_2 gaasid ning triklorometaan ehk kloroform $CHCl_3$ ja tetraklorometaan ehk süsiniktetrakloriid CCl_4 vedelikud.

Ka teised halogeenid võivad metaanis vesinikku asendada. Niisugune asendusprodukt on näiteks jodometaan CH_3I.

Kõrgel temperatuuril reageerib metaan hapnikuga. Metaani põlemisel õhus tekivad süsinikdioksiid ja vesi:

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

Metaani ja õhu või hapniku segu plahvatab süütamisel, samuti elektrisädeme toimel. Tavalistes tingimustes aga võib see segu säilida kauemat aega, ilma et toimuks mingit reaktsiooni.

Veeauru toimel metaanisse temperatuuril 800...1000 °C tekib süsinikoksiidi ja vesiniku segu:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2.$$

Tööstuses eraldatakse CO ja H_2 segust vesinik, mida kasutatakse ammoniaagi sünteesimiseks ja teisteks otstarveteks.

Elektrikaarleegis laguneb metaan süsinikuks (tahmaks) ja vesinikuks:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2.$$

Metaani lagundamisel kõrge temperatuuri tingimustes (termilisel lagundamisel) võib saada ka teisi aineid, näiteks etüüni ehk atsetüleeni C_2H_2:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2.$$

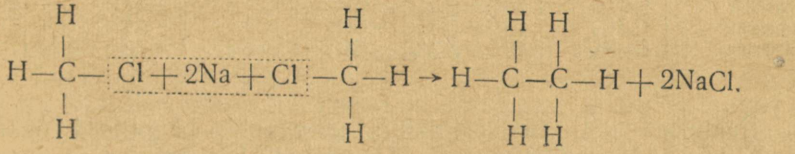
Sellel reaktsioonil on suur tööstuslik tähtsus.

K a s u t a m i n e. Segus teiste gaasidega kasutatakse metaani laialdaselt gaasilise kütusena. Keemiatööstuses on metaan lähtetooraineks väga mitmesuguste ainete saamisel.

Metaani homoloogiline rida. Klorometaani CH_3Cl reageerimisel naatriumiga võtab viimane klorometaanilt ära kloori. Seejuures vabanevad ühevalentsed aatomirühmad $-CH_3$, mis ühinevad paarikaupa, tekitades gaasilise süsivesiniku etaani C_2H_6:

$$2CH_3Cl + 2Na \rightarrow 2NaCl + C_2H_6$$

ehk struktuurselt

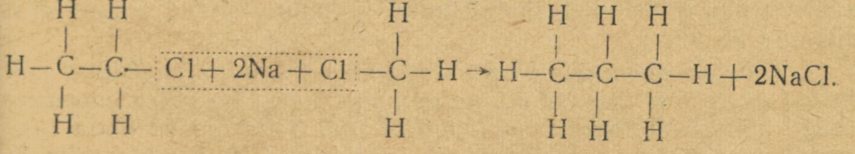


Etaan on omadustelt väga sarnane metaaniga. Päikesevalguses näiteks reageerib ta klooriga:

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl.$$

C_2H_5Cl nimetatakse kloroetaaniks ehk etüülkloriidiks.

Naatriumi toimel klorometaani ja kloroetaani segusse ühinevad ühevalentsed aatomirühmad $-C_2H_5$ ja $-CH_3$ paarikaupa, tekitades süsivesiniku propaani C_3H_8:



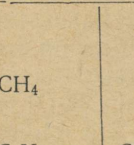
Naatriumi toimel kloroetaanisse tekib süsivesinik butaan C_4H_{10}. Analoogilisi reaktsioone on võimalik jätkata. Kui toimida butaanisse klooriga (või mõne teise halogeeniga), seejärel metallilise naatriumiga jne., siis tekivad üha keerukamad küllastunud süsivesinikud.

Prantsuse keemik Charles Adolph Wurtz (1817 ... 1884) soovitas esimesena kasutada süsivesinike saamiseks metallilise naatriumi toimet vastavatesse süsivesinike halogeenderivaatidesse. Seepärast nimetatakse seda reaktsiooni Wurtzi sünteesiks.

Tabelis 8 on toodud küllastunud süsivesinike füüsikalised omadused.

Tabel 8

Küllastunud süsivesinikud

Nimetus	Molekulaarvalem	Struktuurivalem	Sulamistemperatuur °C	Keemistemperatuur °C
Metaan	CH_4		—184	—162
Etaan	C_2H_6	CH_3-CH_3	—172	—89
Propaan	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	—187	—42
Butaan	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	—135	+1
Pentaan	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	—130	+36
Heksaan	C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	—94	+69
Heptaan	C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	—90	+95
Oktaan	C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	—57	+126
Nonaan	C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	—54	+151
Dekaan	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	—30	+174

Esimesed neli süsivesinikku on gaasid, järgmised üksteist vedelikud. Alates ühendist $C_{16}H_{34}$ on kõik küllastunud süsivesinikud tahked ained. Molekulmassi kasvamisel muutuvad ka süsivesinike teised füüsikalised omadused, nagu sulamis- ja keemistemperatuur, tihedus jne.

Keemilistelt omadustelt sarnanevad küllastunud süsivesinikud metaaniga. Nad põlevad, on püsivad oksüdeerijate, hapete ja leeliste toime suhtes, ei võta osa ühinemisreaktsioonidest ja reageerivad klooriga.

Nagu tabelist näha, erineb iga süsivesiniku molekul järgmise süsivesiniku molekulist ühe süsiniku ja kahe vesiniku aatomi ehk rühma CH_2 võrra.

Lähedaste keemiliste omadustega ühendid, mille molekulid erinevad üksteisest ühe või mitme aatomirühma CH_2 võrra, moodustavad nõndanimetatud homoloogilise rea. Selle rea üksikuid liikmeid nimetatakse homoloogideks ja rühma CH_2 homoloogiliseks diferentsiks.

Et metaan seisab küllastunud süsivesinike homoloogilises reas esikohal, siis nimetatakse seda rida ka metaanireaks.

Küllastunud süsivesinikke nimetatakse alkaanideks. Mõni-

kord nimetatakse neid ka parafiinideks (ladina keeles *parum* — vähe, *affinis* — sugulane). Selline nimetus on neile antud vähese keemilise aktiivsuse pärast. Peale selle nimetatakse neid rasvarea süsivesinikeks, sest rasvad kuuluvad mõningate kõrgemate küllastunud süsivesinike derivaatide hulka.

Nagu metaan, nii on ka teised küllastunud süsivesinikud looduses võrdlemisi levinud. Neid sisaldub naftas, maagaasis ja teistes ainetes.

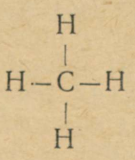
Radikaalid. Küllastunud süsivesinike struktuurivalemitest nähtub, et nende ainete molekulides korduvad sageli ühed ja samad aatomirühmad. Nii näiteks kuulub kõigi küllastunud süsivesinike molekulide koostisse ühevalentne aatomirühm $-CH_3$. Sellised aatomirühmad on nõndanimetatud radikaalid.

Radikaaliks nimetatakse aatomirühma, millel on üks või mitu vaba valentsi.

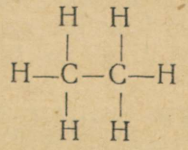
Radikaalis $-CH_3$ näiteks on süsiniku neljast valentsist ainult kolm vesinikuga küllastunud, kuna neljas on vaba. Radikaalid pole suutelised pikemat aega iseseisvalt eksisteerima. Reaktsiooni käigus tekkiv radikaal ühineb kiiresti mõne teise radikaaliga või aatomiga. Näitena võib nimetada eespool kirjeldatud metaani homoloogide saamist naatriumi toimel süsivesinike halogeenderivaatidesse (Wurtzi reaktsioon).

Ühevalentseid süsivesiniku radikaale, mis kujutavad enesest küllastunud süsivesinike molekulide jääke, nimetatakse üldiselt alküülideks. Üksikute alküülide nimetused tuletatakse vastavate küllastunud süsivesinike nimetustest sel teel, et nimetuse lõpp **-aan** asendatakse lõpuga **-üül.** Seega vastab metaanile CH_4 radikaal metüül $-CH_3$, etaanile C_2H_6 radikaal etüül $-C_2H_5$ jne. Pentaani C_5H_{12} radikaali $-C_5H_{11}$ nimetatakse mõnikord ka amüüliks.

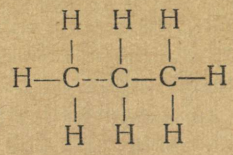
Isomeeria. Metaani CH_4 molekuli ehitust on võimalik kujutada ainult ühe struktuurivalemiga:



Ka etaani molekuli ehitust kujutab üksainus struktuurivalem:

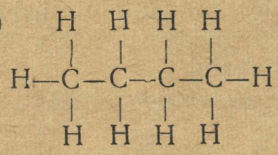


Propaani molekulile vastab samuti ainult üks struktuurivalem:

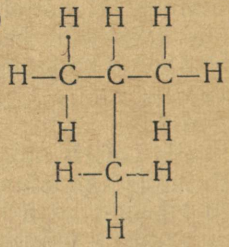


Süsivesinikul, mille molekulaarvalem on C_4H_{10}, võib aga olla kahesugune struktuurivalem:

I)



ja II)



Esimesel juhul on kõik neli süsiniku aatomit seotud üksteisega järgemööda ja moodustavad lineaarse ahela. Teisel juhul on ahel hargnenud.

Valem (I) kujutab normaalse butaani molekuli ehitust, valem (II) aga nõndanimetatud isobutaani molekuli ehitust.

Ühendeid, mille molekulides on kõik süsiniku aatomid seotud üksteisega järgemööda, nimetatakse normaalseteks ühenditeks. Isoühenditeks nimetatakse ühendeid, mille molekulides on süsiniku aatomite ahel hargnenud.

Seega võib teoreetiliselt oletada, et on olemas kaks ainet, mille koostist väljendab üks ja sama valem C_4H_{10}. 1864. aastal oli teada ainult üks aine valemiga C_4H_{10} — butaan (keemistemperatuur +1 °C), mille molekuli struktuuri näitab valem (I). 1867. aastal sai A. M. Butlerov aine, mille koostis oli samuti C_4H_{10}, keemistemperatuur aga —17 °C. Butlerov nimetas selle aine isobutaaniks. Isobutaani molekuli struktuuri kujutab valem (II).

Aineid, millel on ühesugune koostis, kuid erinev molekulide ehitus ja seetõttu erinevad omadused, nimetatakse isomeerideks.

Isomeeride olemasolu nähtust nimetatakse isomeeriaks. See nähtus oli kaua aega mõistatuseks. Sellesse küsimusse tõi selguse A. M. Butlerovi struktuuriteooria.

A. M. Butlerovi struktuuriteooria. Kaasaegse orgaanilise keemia aluseks on orgaaniliste ühendite struktuuri teooria, mille lõi kuulus vene teadlane A. M. Butlerov 1861. aastal. Seda teooriat täiendasid hiljem mitmed teised teadlased, eriti V. V. Markovnikov (1838...1904). Teooria loomisel etendasid tähtsat osa ka saksa keemiku A. Kekulé (1829...1896) ja teiste teadlaste tööd.

Struktuuriteooria põhialused on järgmised.

1. Aatomid on molekulis üksteisega seotud kindla korra järgi.

2. Aatomid on molekulis seotud vastavalt nende valentsile. Kõigi molekuli moodustavate aatomite valentsid on alati küllastunud, s. t. ära kasutatud aatomite sidumiseks üksteisega.

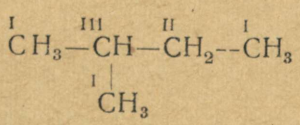
3. Aatomid, mis on molekulis üksteisega seotud nii vahetult kui ka teiste aatomite kaudu, mõjustavad üksteist vastastikku.

4. Ainete omadused on tingitud mitte ainult nende molekulide koostisest, vaid ka ehitusest. Seetõttu on molekulide struktuuri võimalik kindlaks teha ainete omaduste tundmaõppimise teel. Molekulide struktuuri tundmine aga võimaldab otsustada ainete keemiliste omaduste üle ja leida teid ainete saamiseks.

Orgaaniliste ühendite struktuuri teoorial on erakordselt suur tähtsus: see teooria võimaldas kõiki üksikuid teadmisi orgaanilistest ainetest koondada ühtsesse süsteemi ning on tänapäevani teednäitavaks tähiseks orgaaniliste ainete uurimisel ja sünteesimisel.

Seda teooriat kinnitas arvukate isomeeride avastamine eksperimentaalsel teel. Nii näiteks ennustas A. M. Butlerov, et eksisteerib kolm süsivesiniku isomeeri, mille koostist väljendab valem C_5H_{12}. Hiljem saadigi kõik need isomeerid. Süsiniku aatomite arvu suurenemisel süsivesiniku molekulis kasvab ka võimalike isomeeride arv (sest kasvab süsiniku aatomite mitmesuguste võimalike kombinatsioonide arv). Valemile $C_{13}H_{28}$ näiteks vastab 802 erinevat isomeeri, valemile $C_{14}H_{30}$ aga juba 1858 isomeeri. Tänini pole leitud ühtegi isomeeri, mille olemasolu ei näe ette A. M. Butlerovi teooria.

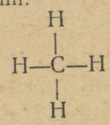
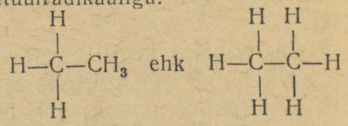
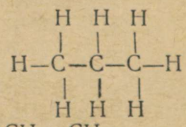
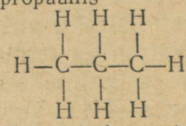
Orgaaniliste ühendite molekulides ei ole kõik süsiniku aatomid üksteisega võrdväärsed. Seda võib kergesti näha ainete struktuurivalemitest. Vaatleme näiteks isopentaani struktuurivalemit:



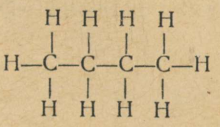
Selles valemis on võrdväärsed süsiniku aatomid märgitud ühesuguste rooma numbritega. Seda süsiniku aatomit, mis on seotud ainult ühe süsiniku aatomiga, nimetatakse primaarseks (I). Kahe süsiniku aatomiga seotud süsiniku aatomit nimetatakse sekundaarseks (II) ja kolme süsiniku aatomiga seotud süsiniku aatomit tertsiaarseks (III). Vesiniku aatomid, mis on seotud võrdväärsete süsiniku aatomitega, on omavahel samuti võrdväärsed. Molekulide koostisse kuuluvate süsiniku ja vesiniku aatomite võrdväärsust on tarvis teada ainete võimalike isomeeride struktuurivalemite koostamisel.

Reeglid metaanirea süsivesinike struktuurivalemite koostamiseks. Süsivesinike molekulides sisalduvate vesiniku aatomite võrd-

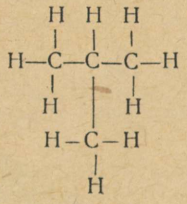
väärsuse mõiste alusel võib süsivesinike isomeeride struktuurivalemite koostamiseks anda järgmised reeglid.

Reegel	Näide
1. Süsivesiniku struktuurivalemi koostamiseks tuleb sellele süsivesinikule homoloogilises reas eelneva homoloogi struktuurivalemis asendada üks vesiniku aatom metüülradikaaliga $-CH_3$. Kui eelnevas süsivesinikus on kõik süsiniku aatomid (ja seega ka kõik vesiniku aatomid) võrdväärsed, siis järgneval süsivesinikul pole isomeere. Sel juhul asendatakse metüülradikaaliga eelneva süsivesiniku struktuurivalemis paremalt poolt äärmine vesiniku aatom.	1. *Koostada etaani C_2H_6 struktuurivalem.* Selleks kirjutame esmalt etaanile eelneva homoloogi, s. t. metaani struktuurivalemi:  Metaanis on kõik vesiniku aatomid võrdväärsed. Reegli kohaselt asendame metaani struktuurivalemis paremalt poolt äärmise vesiniku aatomi metüülradikaaliga:  ehk $CH_3—CH_3$ Etaanil ei ole isomeere, sest kõik metaani vesiniku aatomid on võrdväärsed.
2. Kui eelnevas homoloogis ei ole kõik vesiniku aatomid võrdväärsed, siis on antud süsivesinikul isomeerid. Isomeeride arv oleneb mittevõrdväärsete vesiniku aatomite arvust. Isomeeride struktuurivalemite koostamiseks tuleb järgemööda asendada üks mittevõrdväärsetest vesiniku aatomitest metüülradikaaliga.	2. *Koostada propaani C_3H_8 struktuurivalem.* Etaanis on kõik vesiniku aatomid võrdväärsed. Seega ei ole propaanil isomeere. Tema struktuurivalemi koostamiseks asendame etaani struktuurivalemis paremalt poolt äärmise vesiniku aatomi metüülradikaaliga:  ehk $CH_3—CH_2—CH_3$ 3. *Koostada butaani C_4H_{10} isomeeride struktuurivalemid.* Eelnevas süsivesinikus propaanis  ei ole kõik vesiniku aatomid võrdväärsed. Neist kuus, mis on seotud ahela äärmiste (primaarsete) süsiniku aatomitega, on omavahel võrdväärsed. Kaks vesiniku aatomit, mis on seotud ahela keskmise (sekundaarse) süsiniku aatomiga, on omakorda teineteisega võrdväärsed.

Sellest järeldub, et butaanil võib olla kaks isomeeri. Esimese isomeeri — normaalbutaani struktuurivalemi koostamiseks asendame propaani struktuurivalemis paremalt poolt äärmise vesiniku aatomi metüülradikaaliga:



Teise isomeeri — isobutaani struktuurivalemi koostamiseks asendame metüülradikaaliga ühe keskmistest vesiniku aatomitest:



Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid keemilisi ühendeid loetakse a) orgaanilisteks, b) anorgaanilisteks? Tuua näiteid nii esimeste kui ka teiste ühendite kohta. **2.** Miks moodustab süsiniku ühendite keemia omaette keemiaharu? **3.** Milles seisab vitalistliku õpetuse olemus ja missugused asjaolud kummutasid selle õpetuse? **4.** Missugused elemendid peale süsiniku kuuluvad veel orgaaniliste ühendite koostisse? Kuidas saab kindlaks teha süsiniku sisaldumist orgaanilistes ainetes? **5.** Millest on tingitud süsiniku ühendite arvurikkus ja missugune on süsiniku aatomite vaheline keemiline seos orgaanilistes ainetes? **6.** Missuguseid sidemeid nimetatakse a) üksiksidemeteks, b) kaksiksidemeteks, c) kolmiksidemeteks, d) kordseteks sidemeteks? **7.** Tuua näiteid a) atsükliliste lineaarsete ja hargnenud, b) tsükliliste süsiniku aatomite ahelate kohta. **8.** Kuidas tähistatakse orgaaniliste ainete struktuuri- ja elektronvalemites a) üksiksidet, b) kaksiksidet, c) kolmiksidet? **9.** Missuguseid orgaanilisi ühendeid nimetatakse a) küllastunud ühenditeks, b) küllastumata ühenditeks? **10.** Mille poolest erinevad küllastumata ühendid küllastunud ühenditest? **11.** Missuguseid aineid nimetatakse süsivesinikeks? Tuua näiteid. **12.** Jutustada metaani a) koostisest ja ehitusest, b) levikust looduses, c) saamisviisidest, d) füüsikalistest omadustest, e) keemilistest omadustest, f) kasutamisest. **13.** Missuguseid aineid nimetatakse metaani kloorderivaatideks? Kuidas neid saadakse? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid ja reaktsiooniproduktide nimetused. **14.** Mis on a) homoloogiline rida, b) homoloogid, c) homoloogiline diferents? **15.** Kuidas saadakse laboratoorselt metaanile lähedasi homolooge? Tuua vastavate reaktsioonide võrrandid. **16.** Jutustada küllastunud süsivesinike a) füüsikalistest omadustest, b) ühistest keemilistest omadustest, c) levikust looduses. **17.** Mis on radikaalid? Tuua esimesele viiele küllastunud süsivesinikule vastavate ühevalentsete radikaalide valemid ja nimetused. Missugune on nende radikaalide üldnimetus? **18.** Mida nimetatakse a) isomeeriaks, b) isomeerideks? Tuua näiteid. **19.** Jutustada orgaaniliste ühendite struktuuri teooriast ja nimetada teadlane, kes lõi selle teooria. **20.** Missuguseid ühendeid nimetatakse a) normaalseteks ühenditeks, b) isoühenditeks? Määratleda need mõisted ja tuua näiteid. **21.** Koostada pentaani kolme isomeeri struktuurivalemid. Esimese kahe

isomeeri puhul lähtuda normaalbutaani struktuurivalemist, kolmanda isomeeri puhul isobutaani struktuurivalemist. **22.** Missuguseid süsiniku aatomeid nimetatakse a) primaarseteks, b) sekundaarseteks, c) tertsiaarseteks, d) võrdväärseteks? **23.** Kui palju vesinikku on võimalik saada a) 2 mooli, b) 64 grammi metaani termilisel lagundamisel? **24.** Kui palju metaani võib sünteetiliselt saada 16 g vesinikust? Kas jätkub selleks protsessiks 50 g süsinikust? **25.** Kui palju kulub veeauru reageerimiseks 36 g metaaniga?



Aleksandr Mihhailovitš Butlerov sündis 1828. aastal Tšistopoli linnas endises Kaasani kubermangus. Gümnaasiumi lõpetas ta 16-aastaselt ja astus Kaasani Ülikooli füüsika-matemaatikateaduskonna loodusteaduste osakonda. Algul veetlesid Butlerovi botaanika ja zooloogia, kuid silmapaistva keemiaprofessori N. N. Zinini loengute mõjul otsustas ta hakata keemikuks. Pärast lõpetamist jäeti Butlerov ülikooli juurde teaduslikuks tööks ette valmistuma.

Juba 1852. aastal õpetas 23-aastane Butlerov Kaasani Ülikoolis keemiat. Viiekümnendate aastate lõpul teostas ta rea hiilgavaid sünteese, näiteks urotropiini sünteesi. Kuulsaks sai Butlerov 1861. aastal esimese suhkuraine sünteesiga.

Arstide ja looduseuurijate kongressil 1861. aastal Karlsruhes esines Butlerov ettekandega «Ainete keemilisest struktuurist», milles ta formuleeris orgaaniliste ühendite struktuuri teooria põhialused. Sellest teooriast juhindudes sünteesis Butlerov esimese tertsiaarse alkoholi. See süntees kinnitas hiilgavalt struktuuriteooria õigsust ja tõi sellele üldise tunnustuse.

Aastail 1864...1866 kirjutas Butlerov oma tähelepanuväärse õpiku «Sissejuhatus täielikule orgaanilise keemia kursusele». See õpik, milles orgaanilist keemiat esmakordselt käsitleti struktuuriteooria seisukohalt, soodustas Butlerovi vaadete levikut mitte üksnes kodumaal, vaid ka välismaal.

Teadusliku töö kõrval oli Butlerov ka silmapaistev ühiskonnategelane, kes aitas palju kaasa teadusalaste teadmiste levitamisele.

A. M. Butlerov suri 1886. aastal.

§ 49. KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKUD. ETEEN (ETÜLEEN). ETÜÜN (ATSETÜLEEN)

Küllastumata süsivesinikeks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides esineb süsiniku aatomite vahel kordseid sidemeid (kaksik- või kolmiksidemeid).

Eteen (etüleen). Eteen C_2H_4 on selliste küllastumata süsivesinike homoloogilise rea esimene liige, mille molekulides on üks kaksikside. Nende süsivesinike üldvalem on C_nH_{2n}. Neid nimetatakse alkeenideks ja mõnikord ka olefiinideks (tabel 9).

Tabel 9

Alkeenid

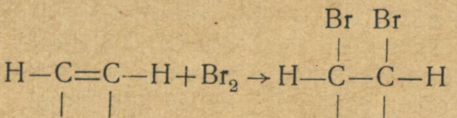
Nimetus	Molekulaarvalem	Struktuurivalem
Eteen (etüleen)	C_2H_4	$CH_2=CH_2$
Propeen (propüleen)	C_3H_6	$CH_2=CH-CH_3$
Buteen (butüleen)	C_4H_8	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$
Penteen (amüleen)	C_5H_{10}	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$

Omadused. Eteen on nõrgá magusa lõhnaga värvuseta gaas. Õhust on ta veidi raskem, vees lahustub vähe. Tema sissehingamine tekitab narkoosi, mispärast teda kasutatakse mõnikord operatsioonidel. Õhus põleb eteen heleda leegiga, tekitades seejuures nagu kõik teisedki süsivesinikud vett ja süsinikdioksiidi. Segus õhu või hapnikuga plahvatab eteen süütamisel veel tugevama jõuga kui metaan. Eteenile on iseloomulikud liitumisreaktsioonid.

Halogeenide liitumine eteeniga. Eteeni juhtimisel broomivette kaotab viimane värvuse, sest broomi Br_2 molekul liitub eteeni C_2H_4 molekuliga, tekitades dibromoetaani:

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$$

ehk struktuurselt



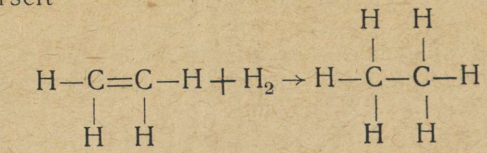
Broomivee punakaspruun värvus on tingitud broomi Br_2 molekulide sisaldumisest vees. Reaktsiooni käigus tekkiv bromoetaan $C_2H_4Br_2$ on värvuseta.

Metaan ja teised küllastunud süsivesinikud ei valasta broomivett.

Vesiniku liitumine eteeniga. Eteeni ja vesiniku vastastikusel toimel kuuma katalüsaatori (peenestatud nikli) manulusel tekib etaan:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

ehk struktuurselt



Vesiniku liitumist ainega nimetatakse hüdrogenisatsiooniks.

Polümeriseerumine. Eteeni soojendamisel kõrgendatud rõhul (10 000 kN/m² või rohkem) ühinevad eteeni molekulid üksteisega kordsete sidemete kohal. Selle reaktsiooni tulemusel tekib kõrgmolekulaarne aine polüetüleen.

Mitme ühesuguse molekuli ühinemist üheks suuremaks molekuliks nimetatakse polümeriseerumiseks (polümerisatsiooniks) ja seejuures tekkivat ainet polümeeriks.

Eteeni polümeriseerumist väljendab võrrand

$$n CH_2=CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n.$$

Oksüdeerumine. Kaaliumpermanganaadi lahus valastub eteeni toimel. Eteen ühineb seejuures kaksiksideme kohal hapniku ja veega ning tekib etaandiool:

$$CH_2=CH_2+O+H_2O \longrightarrow CH_2OH-CH_2OH.$$

Metaan ja teised küllastunud süsivesinikud ei oksüdeeru kaaliumpermanganaadi toimel ega muuda seepärast kaaliumpermanganaadi lahuse värvust.

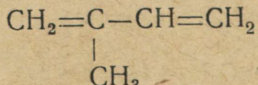
S a a m i n e. Laboratoorselt saadakse eteeni etanooli (etüülalkoholi) C_2H_6O ja kontsentreeritud väävelhappe segu soojendamisel (väävelhape toimib vett siduva katalüsaatorina):

$$C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4+H_2O.$$

Tehnikas toodetakse eteeni nafta töötlemisel tekkivatest gaasidest ja teistel viisidel.

K a s u t a m i n e. Eteeni kasutatakse autogeenkeevituseks ning polüetüleeni, etanooli ja dikloroetaani saamiseks (dikloroetaan lahustab hästi rasvu ja teisi aineid). Vähesel hulgal lastakse eteeni neisse ruumidesse, kus hoitakse valmimata puuvilja, näiteks sidruneid; eteen soodustab nende küpsemist.

Butadieen. Eteenile vastavat ühevalentset radikaali $CH_2=CH-$ nimetatakse etenüüliks ehk vinüüliks. Paarikaupa ühinedes moodustavad etenüülradikaalid süsivesiniku 1,3-butadieeni ehk divinüüli $CH_2=CH-CH=CH_2$ molekule. Butadieen kuulub d i e e n s ü s i v e s i n i k e hulka, mille molekulides on kaks kaksiksidet. Butadieen on gaas, mis veeldub temperatuuril 5 °C ja võib polümeriseeruda. Teine dieensüsivesinik — 2-metüül-1,3-butadieen ehk isopreen



on vedelik, mis keeb temperatuuril 34 °C. Isopreen tekib loodusliku kautšuki utmisel ja võib uuesti kautšukiks polümeriseeruda.

Utmiseks ehk kuivdestillatsiooniks nimetatakse tahke aine lagundamist soojendamisel õhu juurdepääsuta.

Etüün (atsetüleen). Etüün C_2H_2 on selliste küllastumata süsivesinike homoloogilise rea esimene liige, mille molekulides on üks kolmikside. Nende süsivesinike üldvalem on C_nH_{2n-2}. Neid nimetatakse alküünideks.

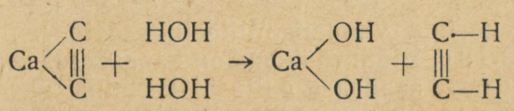
Etüüni struktuurivalem on

$$H-C\equiv C-H \text{ ehk } HC\equiv CH.$$

Teda saadakse vee toimel kaltsiumkarbiidisse CaC_2:

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

ehk struktuurselt



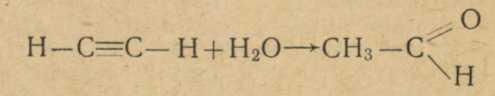
Sel teel saadud etüünil on vastik lõhn, mis on tingitud mõningatest lisanditest tehnilises kaltsiumkarbiidis. Puhas etüün on peaaegu lõhnata.

Etüün on värvuseta, väga mürgine gaas. Tema segu õhu või hapnikuga plahvatab süütamisel tugevasti. Kokkusurutult, eriti veeldatult võib ta plahvatada isegi nõrgast löögist. Seetõttu hoitakse ja transporditakse teda lahustatult atsetoonis. Õhus põleb etüün heleda leegiga, andes palju tahma. Hapniku joas põleb ta ilma tahmata, kusjuures leegi temperatuur on väga kõrge (2800 °C). Etüüni ja hapniku leeki kasutatakse autogeenkeevitamisel ja metallide lõikamisel.

Etüün kui küllastumata süsivesinik valastab broomivett ja kaaliumpermanganaadi lahust. Sidudes endaga vesinikku (katalüsaatori manulusel), muutub etüün esmalt eteeniks ja siis etaaniks:

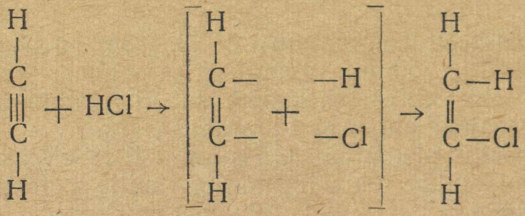
$$C_2H_2+H_2\rightarrow C_2H_4;\quad C_2H_4+H_2\rightarrow C_2H_6.$$

Vee toimel etüünisse kahevalentse elavhõbeda soolade kui katalüsaatorite manulusel tekib etanaal (atseetaldehüüd) CH_3CHO:



Seda reaktsiooni nimetatakse tema avastaja nime järgi Kutšerovi reaktsiooniks.

Etüüni reageerimisel vesinikkloriidiga katalüsaatori manulusel tekib kloroeteen (vinüülkloriid) $CH_2=CHCl$:



Vinüülkloriid on värvuseta gaas, mis valguse toimel ja soojendamisel polümeriseerub polüvinüülkloriidiks:

$$n\,CH_2{=}CH(Cl) \rightarrow \left[-CH_2-CH(Cl)-\right]_n$$

Polüvinüülkloriidi kasutatakse laialdaselt isoleermaterjalide, kunstnaha, vahariide, vihmamantlite jne. tootmisel.

Kasutamine. Etüüni tähtsus on kaasaegses keemiatööstuses väga suur. Temast saadakse paljusid keemilisi ühendeid, näiteks etanaali (Kutšerovi menetlusel), mis edasi oksüdeeritakse etaanhappeks (äädikhappeks). Temast toodetakse sünteetilist kloropreenkautšukit. Viimasel ajal kasvab etüüni rakendamine seoses võimalusega saada teda maagaasis sisalduvast metaanist (vt. metaan). Maagaasist on etüüni võimalik saada peaaegu kaks korda odavamalt kui kaltsiumkarbiidist.

Etüüni laialdast rakendamist pidurdab asjaolu, et ta õhuga moodustab plahvatava segu ning paljude metallidega ühinedes tekitab kergesti lõhkevaid tahkeid aineid.

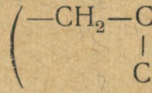
Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid süsivesinikke nimetatakse küllastumata süsivesinikeks? 2. Jutustada eteeni a) koostisest ja ehitusest, b) füüsikalistest omadustest, c) keemilistest omadustest, d) saamisest, e) kasutamisest. 3. Koostada järgmiste reaktsioonide võrrandid: a) eteeni süntees elementidest, b) eteeni põlemine õhus, c) eteeni reaktsioon klooriga, d) eteeni reaktsioon broomiga, e) eteeni hüdrogenisatsioon, f) eteeni polümerisatsioon, g) eteeni oksüdeerumine kaaliumpermanganaadi lahuse toimel. 4. Mida nimetatakse a) hüdrogenisatsiooniks, b) polümerisatsiooniks, c) polümeeriks? 5. Mis on polüetüleen ja kus teda kasutatakse? 6. Kuidas on seletatav eteeni suurem reageerimisvõime metaaniga võrreldes? 7. Kui palju eteeni võib saada 46 g etanoolist? Missugusest hulgast eteenist võib saada 90 g etaani? 8. Jutustada etüüni a) koostisest, ehitusest ja saamisest, b) omadustest, c) kasutamisest ja tähtsusest. 9. Missugust keemilist protsessi nimetatakse Kutšerovi reaktsiooniks? 10. Mis on a) vinüülkloriid, b) polüvinüülkloriid? 11. Kirjutada polüvinüülkloriidi tekkimise reaktsiooni võrrand. Milleks kasutatakse seda ainet? 12. Kui palju etüüni võib saada vee toimel 18 g kaltsiumkarbiidisse, mis sisaldab 10% lisandeid? 13. Kui palju tekib etüüni ja vesinikku 254 g metaani lagunemisel? 14. Kaltsiumkarbiidi saadakse lubja ja koksi segu soojendamisel elektriahjus: $CaO+3C \rightarrow CaC_2+CO$. Kui palju kaltsiumkarbiidi võib saada 100 kg lubjast ja kui palju kulub selleks koksi?

§ 50. SÜSIVESINIKUD LOODUSES

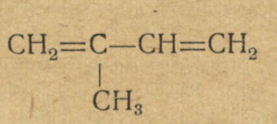
Süsivesinikud on looduses väga levinud. Süsivesinike segud esinevad maakoores mitmesuguste ainetena, mille hulka kuuluvad nafta, looduslikud gaasid, asfalt, osokeriit ja teised. Looduslik kautšuk on samuti süsivesinik.

Kautšuk. Levik looduses. Nimetus kautšuk tuleneb ühe indiaanisuguharu keelest ning tähendab tõlkes puu pisaraid. Looduslikku kautšukit toodetakse mõningate taimede piimmahlast (lateksist) ja kasutatakse peamiselt kummi valmistamiseks. Kautšukitaimedest on tööstuslikult kõige tähtsam hevea, mis kasvab väga suureks puuks. Tema kodumaa on Brasiilia. Lateksi saamiseks tehakse hevea tüvesse lõiked. Hevea lateks sisaldab 34 ... 37% kautšukit, mis esineb temas kolloidlahusena.

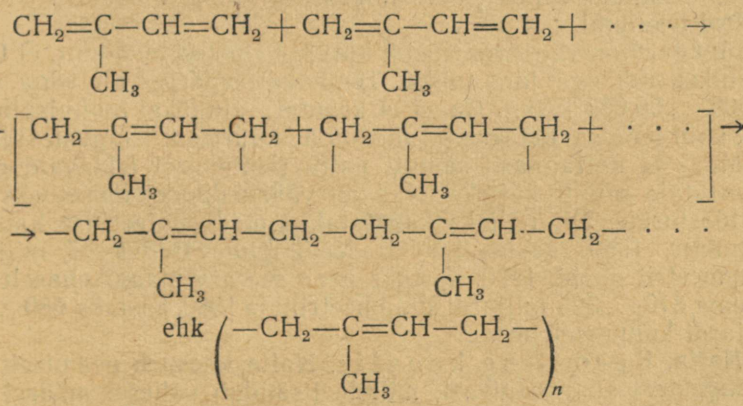
Koostis ja ehitus. Looduslik kautšuk on kõrgmolekulaarne küllastumata süsivesinik — isopreeni polümeer $(C_5H_8)_n$. Tema ehitus on järgmine:



Kautšuki struktuurivalemi koostamisel tuleb lähtuda asjaolust, et isopreeni molekulide



ühinemisel liitub ühe molekuli esimene süsiniku aatom teise molekuli (normaalahelas asetseva) neljanda süsiniku aatomiga, kusjuures isopreeni muundunud molekuli keskmiste süsiniku aatomite (teise ja kolmanda aatomi) vahele ilmub kaksikside:



Polümerisatsiooni koefitsient n on muutlik. Hevea kautšukis on ta keskmiselt 2500. Seega on kautšuki molekulaarvalem $(C_5H_8)_{2500}$ ja keskmine molekulmass 170 000.

Looduslikku kautšuki ja kummi omadused. Kummi kasutamine. Looduslikku kautšuki füüsikalised ja keemilised omadused on tingitud tema struktuurist. Kautšuki pikad, niiditaolised kõverdunud molekulid võivad välisjõudude mõjul sirgeneda ning pärast nende jõudude toime lakkamist uuesti omandada endise kuju. Selline elastsus ilmneb aga ainult teatavates temperatuuritingimustes.

Kautšuk lahustub bensiinis, benseenis, süsinikdisulfiidis ja mõningates teistes vedelikes, kusjuures tekivad kleepuvad lahused, mida kasutatakse liimidena. Vees, piirituses ja atsetoonis kautšuk ei tursu ega lahustu.

Kummi tootmisel tööstuses lisatakse kautšukile mitmesuguseid aineid ja siis vulkaniseeritakse teda. Kummile on iseloomulik suur rebimis- ja hõõrdetugevus ning elastsus, mis säilib nii madalal kui ka kõrgel temperatuuril; ta on vee- ja gaasikindel.

Et kummi on elastne, siis valmistatakse temast tooteid, millel peab olema suur löögitugevus. Selliste toodete hulka kuuluvad autode, jalgrataste ja lennukite kummid, rongipidurite voolikud, masinate ülekanderihmad jne. Kummist valmistatakse ka jalatseid, rõivaid, arstiriistu ja mitmesuguseid majapidamisesemeid. Ebonniiti kasutatakse elektrotehnikas, akumulaatorianumate tootmisel jne.

Looduslikud gaasid. Nõukogude Liidus, eriti naftarikastes rajoonides, esineb palju looduslike põlevgaaside leiukohti. Maagaasi peamine koostisosa on metaan (90 ... 98%). Gaasi, mis tungib maa seest välja koos naftaga, nimetatakse naftagaasiks. Viimane koosneb mitmesugustest kergetest süsivesinikest: metaanist, etaanist, propaanist, butaanist ja isobutaanist, millele lisanduvad raskemate süsivesinike aurud. Sageli sisaldab naftagaas ka lämmastikku, süsinikdioksiidi ja vesiniksulfiidi ning mõnikord vähesel määral heeliumi.

Maagaas on väga väärtuslik kütus. Ta põleb täielikult, ei tekita süsinikoksiidi ega jäta tuhka. Tema küttevääртus on väga suur: 46 000 ... 50 000 kJ/kg. Gaasi ei kasutata ainuüksi tootmispiirkonnas, vaid teda saadetakse torude kaudu suurtesse kaugustesse.

Maa- ja naftagaasi, samuti nafta töötlemisel tekkivaid gaase ei kasutata ainult kütteks. Nad on väärtuslikuks tooraineks keemiatööstusele. Nii näiteks kasutatakse neid sünteetilise kautšuki tootmisel. 1960. aastal toodeti Nõukogude Liidus 47 miljardit kuupmeetrit gaasi. 1970. aastaks peab see arv plaanikohaselt suurenema 310 ... 325 miljardi kuupmeetrini ja 1980. aastaks 680 ... 720 miljardi kuupmeetrini.

Nafta. Keemiline koostis. Nafta koosneb peamiselt mitmesugustest süsivesinikest, millele lisandub vähesel määral teisi

orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lämmastikku, väävlit ja hapnikku. Nafta sisaldab keskmiselt süsinikku 83 . . . 86%, vesinikku 11 . . . 14%, lämmastikku, väävlit ja hapnikku kokku 1 . . . 5%. Väga vähesel hulgal leidub naftas ka teisi elemente.

Omadused. Nafta on õline vedelik, mis võib põleda; tema omadused sõltuvad koostisest. Nafta tihedus võib olla 0,730 kuni 1,040. Naftasorte tihedusega alla 0,9 nimetatakse kergeteks ja üle 0,9 rasketeks. Nafta värvus oleneb temas lahustunud vaikudest ja teistest ainetest ning võib olla väga mitmesugune. Kõige sagedamini on nafta pruuni, tumepruuni või musta värvusega. Harvemini esineb punakat ja kollast naftat ning harukordadel leitakse värvuseta, läbipaistvat naftat. Nafta tihedus ja värvus sõltuvad teineteisest: heledad naftad sisaldavad kergemaid, tumedad raskemaid süsivesinikke. Nafta lõhn võib olla mitmesugune, alates meeldivast aroomist ja lõpetades ebameeldiva vesiniksulfiidilõhnaga. Vees nafta ei lahustu, kuid moodustab sellega püsiva emulsiooni.

Tekkimine. Nafta tekkimist seletatakse mitmel viisil. Kõige rohkem pooldamist leiab teooria, mille järgi nafta on tekkinud madalmereloomade ja -taimede jäänuste lagunemisel maapõues.

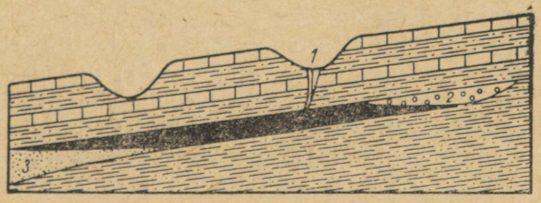
Levik looduses. Naftat leidub maakoore mitmesuguses sügavuses, kus ta täidab seal olevaid tühikuid. Mõnikord on poorsed liiva- ja lubjakivid naftast läbi imbunud. Sellised naftat sisaldavad kihid asetsevad tihedate vettpidavate kivimite vahel. Harilikult on naftas lahustunud tahkeid ja gaasilisi süsivesinikke.

Joonisel 49 on naftat sisaldav kiht tähistatud musta värvusega. Naftagaasi *2* survel võib nafta tõusta mööda lõhet *1* maapinnale.

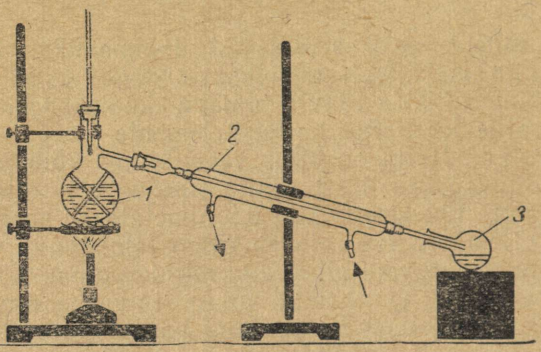
Töötlemine. Naftat saab tarvitada kütusena. Käesoleval ajal kasutatakse teda peamiselt mootorikütuste, määrdeõlide ja mitmesuguste muude ainete tootmiseks.

Nafta töötlemist võib jagada kolme järku: 1) vee ja soolade eraldamine setitamise ja emulgeerimise teel; 2) stabiliseerimine — kergete süsivesinike (metaani ja sellele lähedaste homoloogide) eraldumine transportimisel; 3) fraktsioneeriv destilleerimine.

Fraktsioneerival destilleerimisel lahutatakse nafta üksikuteks osadeks — fraktsioonideks, millest igaüks koosneb lähedaste kee-



Joon. 49. Nafta leiukoha skeem:
1 — lõhe, mida mööda nafta tõuseb maapinnale; *2* — gaas; *3* — vesi



Joon. 50. Laboratoorne seadis nafta fraktsioneerivaks destilleerimiseks:

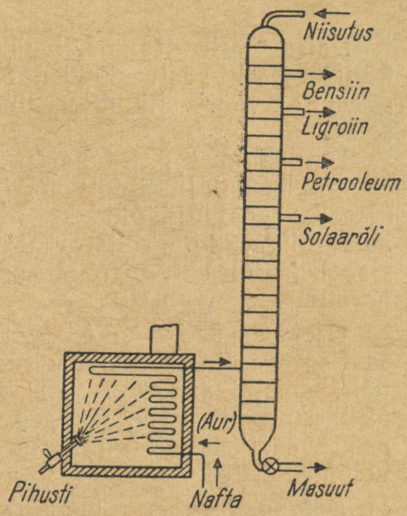
1 — destilleerimiskolb, millesse asetatakse klaastorude lõikmeid, et vedelik keeks ühtlasemalt; *2* — Liebigi jahuti; *3* — vastuvõtja

mistemperatuuridega süsivesinikest. Üksikute süsivesinike (mitte segu) eraldamine naftast on raske, sest isomeerid on omaduste poolest üksteisega väga sarnased.

Laboratooriumis võib nafta fraktsioneerivaks destilleerimiseks kasutada joonisel 50 kujutatud seadist. Naftat soojendatakse destilleerimiskolvis *1*. Teataval temperatuuril, näiteks 60 °C, hakkab nafta keema, kusjuures auruna eralduvad madalama keemistemperatuuriga süsivesinikud ja teised koostisosad. Aur läbib jahuti *2*, veeldub ja koguneb vastuvõtjasse *3*. Madala keemistemperatuuriga süsivesinike lendumise tõttu tõuseb segu keemistemperatuur pidevalt. Kui see jõuab 80 kraadini, siis asendatakse esimene vastuvõtja teisega. Viimasesse kogutakse süsivesinikud, mis keevad temperatuurivahemikus 80 . . . 100 °C, jne.

Destilleerimine lõpetatakse tavaliselt temperatuuril 300 °C. Saadud fraktsioonide kaalu järgi arvutatakse nafta protsentuaalne koostis. Mõnikord kogutakse ühte vastuvõtjasse kogu fraktsioon kuni 150 °C (toorbensiin) ja teise vastuvõtjasse fraktsioon 150 . . . 300 °C (toorpetrooleum). Destilleerimisel järelejäävat paksu musta vedelikku nimetatakse masuudiks.

Analoogiliselt toimub nafta fraktsioneeriv destilleerimine naftadestilleerimistehastes. Vastav seade (joon. 51) koosneb toruahjust, milles naftat soojendatakse, ja rektifitseerimiskolonnist, milles ta lahutatakse üksikuteks fraktsioonideks. Naftat pumbatakse pidevalt torustikku, mida soojendatakse põleva pihustatud masuudiga. Temperatuurini 300 . . . 325 °C soojenenud vedela nafta ja naftaauru segu läheb edasi rektifitseerimiskolonni, kus ta jaguneb üksikuteks fraktsioonideks. Viimased väljuvad kolonnist erineval kõrgusel asetsevate külgtorude kaudu. Osa bensiiniauru juhitakse



Joon. 51. Tööstusliku naftadestilleerimisseadme skeem. Nafta suubub rektifitseerimiskolonni (paremal). Tema vedel osa valgub allapoole, kuum aur aga tõuseb ülespoole. Allapoole valguv vedel nafta lahustab aurus sisalduvaid kõrgema keemistemperatuuriga süsivesinikke, ülespoole tõusev aur aga rikastub madalamal temperatuuril keevate süsivesinikega. Skeemil on näha külgtorud, mille kaudu väljuvad kolonnist teatavates kindlates temperatuurivahemikes keevad fraktsioonid

tagasi kolonni, et ta jahutaks ja kondenseeriks seal ülespoole tõusvat auru. Toorbensiini edasisel destilleerimisel võib saada mitmesuguseid bensiinisorte: aviobensiini, esimest ja teist sorti bensiini jne. Samal viisil fraktsioneeritakse ka toorpetrooleumi ja masuuti.

Masuudi destilleerimisel saadakse solaarõli ja mitmesuguseid määrdeõlisid: värtna-, silindri- ja masinaõli. Järelejäävat destilleerimisjääki kasutatakse gudrooni nime all teede asfalteerimiseks. Mõningatest naftasortidest on võimalik eraldada tahkete küllastunud süsivesinike segu, mida nimetatakse parafiiniks.

Otsesel destilleerimisel on naftast harva võimalik saada üle 20% bensiini. Et aga vajadus bensiini järele on tunduvalt suurem, siis kasutatakse nafta töötlemisel teistsugust menetlust, mida nimetatakse krakkimiseks. Krakkimisel lõhustuvad masuudi ja petrooleumi koostisse kuuluvate kõrge keemistemperatuuriga süsivesinike pikad molekulid bensiini moodustavate madalama keemistemperatuuriga süsivesinike lühemateks molekulideks. Süsivesinik dodekaan $C_{12}H_{26}$ (keemistemperatuur 216 °C) võib näiteks lõhustuda heksaaniks C_6H_{14} (keemistemperatuur 69 °C) ja hekseeniks C_6H_{12} (keemistemperatuur 64 °C):

$$C_{12}H_{26} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}.$$

Krakkimisprotsess toimub nafta kuumutamisel temperatuurini 425 °C või üle selle rõhul 2200 ... 2750 kN/m² (vedelafaasiline krakkimine), samuti naftaauru kuumutamisel temperatuurini 650 °C või üle selle (aurufaasiline krakkimine). Krakkimise teel võib naftast saada 50 ... 70% bensiini. Käesoleval ajal on krakkimine kujunenud peamiseks tööstuslikuks naftatöötlemismenetluseks.

Nafta töötlemisel tekkivad gaasid sisaldavad tunduval hulgal küllastumata süsivesinikke. Need gaasid nagu looduslik naftagaaski on väärtuslikud toorained orgaaniliste ühendite sünteesimiseks.

Looduslikust naftagaasist eraldatakse suurel hulgal bensiini. Enamik bensiini eraldub gaasi kokkusurumisel ja jahutamisel. Viimased bensiinijäägid absorbeeritakse vastavates aparaatides solaarõliga. Solaarõlist eraldatakse bensiin destilleerimise teel. Gaasbensiinil ehk gasoliinil on väike tihedus ja madal keemistemperatuur.

Oktaaniarv. Detonatsioon. Aviobensiini mitmesuguseid sorte iseloomustatakse nn. oktaaniarvuga. Oktaaniarv väljendab bensiini suuremat või väiksemat kalduvust detonatsioonile. Mida suurem on see arv, seda väiksem on nimetatud kalduvus ja seda väärtuslikum on antud bensiinisort kütusena sisepõlemiskolbmootorites.

Detonatsiooniks nimetatakse mootorikütuse kiiret, plahvatuslikku põlemist, mis häirib mootori normaalset töötamist. Detonatsiooni korral on kütuse põlemise kiirus palju suurem kui antud kütusesordi normaalsel põlemisel antud mootoris. Erinevalt normaalsest põlemisest ei põhjusta detonatsiooni mootori süüteküünla elektrisäde, vaid kõrge temperatuur, mis tekib gaaside segu tugeval kokkusurumisel. Detonatsiooni puhul ei põle kütuse aur täielikult, eralduvad süsinikoksiid ja vesinik, tekivad suitsupilved, mootor hakkab «kloppima» ja tema võimsus langeb. Detonatsioon põhjustab mootori enneaegset kulumist ja mõnikord isegi purunemist. Mida väiksem on mootorikütuse kalduvus detonatsioonile, seda tugevamini saab gaaside segu kolvi all kokku suruda, seda suuremat võimsust võib mootor arendada ja seda väiksem on kütusekulu. Detonatsiooni vältimiseks tuleb valida antud mootorile sobiv kütusesort.

Nagu eespool mainitud, väljendab bensiini antidetonatsioonilisi omadusi nõndanimetatud oktaaniarv. Aviobensiini oktaaniarv peab olema 100. Kui oktaaniarv on üle saja, näiteks 110, siis selleks, et saada bensiini oktaaniarvuga 100, tuleb antud bensiinile lisada 10% normaalheptaani.

Normaalheptaan on läbipaistev värvuseta vedelik, mille keemistemperatuur on 98,38 °C. Erinevalt isooktaanist on normaalheptaanil suur kalduvus detonatsioonile. Seepärast loetakse tema oktaaniarv tinglikult nulliks. Mida rohkem on kütuses normaalheptaani, seda suurem on antud kütuse kalduvus detonatsioonile.

Isooktaan on läbipaistev bensiinilõhnaga vedelik, mille tihedus on 0,692 ja keemistemperatuur 99,2 °C. Ta moodustab aviobensiini peamise koostisosa. Isooktaan on väga detonatsioonikindel. Seepärast loetakse tema oktaaniarv tinglikult sajaks.

Mida rohkem bensiin sisaldab isooktaani, seda väiksem on tema kalduvus detonatsioonile. Isooktaani ja normaalheptaani segamisel

erinevates vahekordades saadakse mitmesuguste oktaaniarvudega kütusenäidiseid (etaloone). Nii näiteks on 90% isooktaanist ja 10% normaalheptaanist koosneva segu oktaaniarv 90.

Detonatsiooni vastu võitlemiseks lisatakse bensiinile nõndanimetatud antidetonatsioonilisi manuseid, näiteks tetraetüülpliid. Selliseid manuseid sisaldavat bensiini nimetatakse tehnikas etüülitud bensiiniks.

Tähtsamad naftasaadused ja nende kasutamine. Naftasaaduste peamised liigid on järgmised:

1) bensiin, ligroiin, lahustid ja valgustusõlid;
2) gaasiõli, solaarõli, diisli- ja traktorikütus, absorptsiooniõlid;
3) määrdeõlid;
4) vaseliinid ja parafiinid;
5) jääkproduktid — masuut, naftakoks, tahm;
6) keemiatooted.

Masuut on mere- ja raudteetranspordi peamine kütus. Ta annab tunduvalt rohkem soojust kui sama hulk kõige paremat sütt; teda on mugavam transportida kui sütt; ta on ökonoomne ja põleb küttekolletes jäägita (tuhata).

Naftast saadavast vaseliinist valmistatakse mitmesuguseid määrdeid ja võideid kaablite, trosside ja relvade jaoks. Teda kasutatakse ka parfümeerias ja meditsiinis.

Parafiini tarvitatakse elektrotehnikas, toiduainete tööstuses, meditsiinis ja parfümeerias; temaga immutatakse tuletikke, et need paremini põleksid.

Mõned seebisordid sisaldavad samuti naftasaadust — naftahappeseepi.

Naftakoksi, tahma ja teiste jääkproduktide kasutusalad on väga mitmekesised. Naftatahma tarvitatakse kummi, kautšuki ja värvide tootmisel; nende värvidega kaetakse autokeresid ja mööblit. Naftakoksist valmistatakse elektrometallurgias elektroode, teda tarvitatakse kaltsiumkarbiidi tootmisel, keraamikatööstuses ja teistes tööstusharudes.

Osokeriit ja asfalt. Osokeriit ehk maavaha on mineraal, mida leidub soontena maakoore lõhedes. Mõnikord on kivimid osokeriidiga läbi imbunud. Osokeriit on vaigutaoline aine, mis katsumisel tundub rasvasena. Keemiliselt koostiselt on ta hargnenud ahelaga tahkete küllastunud süsivesinike segu. Osokeriit lõhnab petrooleumi järele; tema tihedus on 0,85 . . . 1.

Puhastatud osokeriiti ehk tseresiini kasutatakse põrandapoonimisvaha valmistamisel, paberi vahatamisel jne.

Asfalti leidub looduses nii puhtal kujul kui ka segus teiste ainetega. Nõukogude Liidus on tuntuimad asfaldi leiukohad Sahhalini saarel. Asfalt tekib maapinnale tunginud asfaltse nafta muundumisel. Puhas asfalt on tumepruuni kuni musta värvusega, rasvase läikega sitke tõrvataoline aine.

Asfalti kasutatakse teede ehitamisel, lakkide ja tõrvapapi tootmisel.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada loodusliku kautšuki a) koostisest ja ehitusest, b) levikust looduses ja tootmisest, c) omadustest. 2. Missugust kautšukit nimetatakse a) looduslikuks kautšukiks, b) vulkaniseeritud kautšukiks? 3. Jutustada kummi omadustest ja kasutamisest. 4. Missugust gaasi nimetatakse a) maagaasiks, b) naftagaasiks? 5. Jutustada nafta a) koostisest ja omadustest, b) levikust looduses, c) tootmisest, d) töötlemisest, e) rahvamajanduslikust tähtsusest. 6. Mida nimetatakse a) fraktsioneerivaks destilleerimiseks, b) krakkimiseks? Seletada nende meetodite olemust. 7. Loetleda tähtsamaid naftasaadusi ja näidata, kus neid kasutatakse. 8. Mida nimetatakse a) detonatsiooniks, b) oktaaniarvuks? 9. Kuidas saab parandada bensiini antidetonatsioonilisi omadusi? 10. Mis on a) osokeriit, b) asfalt? Jutustada nende omadustest ja kasutamisest.

§ 51. KIVISÜSI. AROMAATSED SÜSIVESINIKUD

Kivisüsi ja koksikeemiatööstus. Tahketest kütustest on kõige väärtuslikumad kaevandatavad söed, eriti kivisüsi. Viimast kasutatakse niihästi kütusena kui ka keemiatööstuse toorainena. Kivisütt töödeldakse tööstuslikult utmise ehk kuivdestilleerimise teel.

Kivisöe utmisel saadakse koksi, kivisöetõrva, ammoniaagivett ja koksigaasi. Utmine toimub gaasivabrikutes ja koksikeemiatehastes.

Gaasivabrikute koksistamisahjud kujutavad endast pikki kitsaid vertikaalseid kambreid, mis on ehitatud tulekindlast materjalist. Neid soojendatakse külgedelt gaasileegi abil. Leegi temperatuuri tõstmiseks soojendatakse gaasi ja õhku erilistes eelsoojendites — regeneraatorites, mis asetsevad kambrite all. Sütt laaditakse kambritesse ülalt kitsaste avade kaudu. Kambrites kuumutatakse sütt 14 tundi temperatuuril 1000 . . . 1300 °C. Seejuures toimuvad söes keerukad keemilised protsessid, mille tulemusel tekivad koks ja mitmesuguste lenduvate ainete segu. Utmise lõpul tõugatakse koks vastava seadme abil ahjudest välja ja kustutatakse veega. Lenduvad ained suunduvad kambrite ülaosas olevate avade kaudu üldisesse gaasikogujasse. Seal eraldatakse neist kivisöetõrv ja ammoniaagivesi. Tõrvast eraldatakse edasisel fraktsioneerival destilleerimisel benseen ja teised aromaatsed ühendid. Destilleerimisel järelejäävat musta tihedat massi nimetatakse pigiks. Pigi kasutatakse teede ehitamisel, metallesemete kaitselakkide valmistamisel ja tõrvapapi ning elektroodide tootmisel. Ammoniaagiveest eraldatakse lahustunud ammoniaak ja saadakse ammooniumi soolasid.

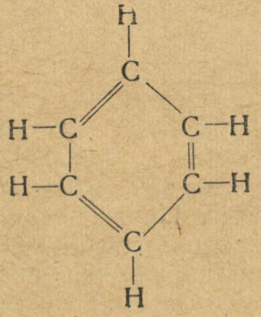
Koksigaas, millest on eraldatud tõrv ja ammoniaagivesi, sisaldab veel palju ammoniaaki ja kergeid aromaatseid süsivesinikke. Kõigepealt puhastatakse gaas tõrvajääkidest. Ammoniaak eraldatakse väävelhappe abil ammooniumsulfaadi kujul. Aromaatsed süsivesinikud püütakse kinni absorptsioonitornis, kus nad lahustuvad

solaarõlis. Saadud lahusest eraldatakse fraktsioneeriva destillatsiooni meetodil benseen ja teised aromaatsed süsivesinikud.

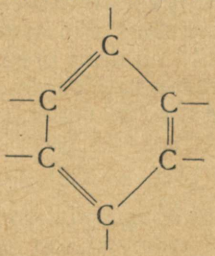
Järelejääval koksigaasil võib olla näiteks järgmine koostis: vesinikku 60%, metaani 25%, süsinikoksiidi 5%, süsinikdioksiidi 2%, lämmastikku 4%, teisi gaase 4%. Seda gaasi tarvitatakse tööstuses ja kodumajapidamises kütusena ning keemiatööstuses toorainena. Koksigaasist saadakse näiteks vesinikku ammoniaagi sünteesiks.

Benseen (bensool). Kivisöe utmisproduktidest eraldatakse benseen ja mõned teised aromaatsed ühendid.

Koostis ja ehitus. Benseeni molekulaarvalem on C_6H_6 ja struktuurivalem



Benseeni molekulis esinevat aatomirühma



nimetatakse benseenituumaks.

Aineid, mille molekulid sisaldavad ühte või mitut benseenituuma, nimetatakse aromaatseteks.

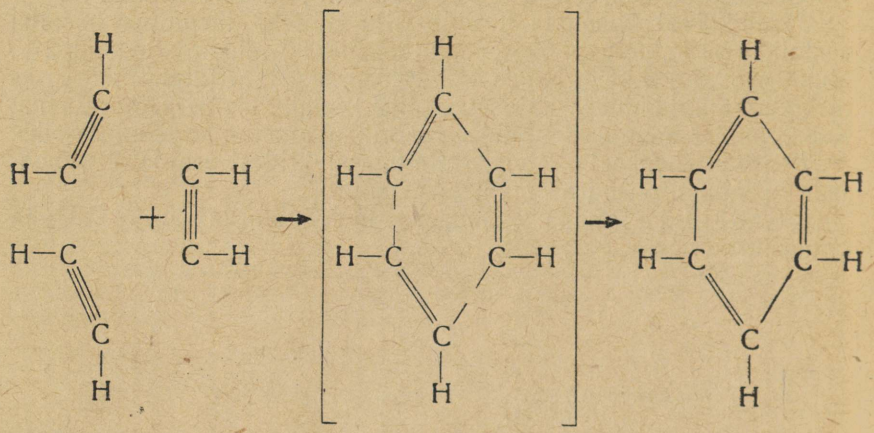
See nimetus tuleneb asjaolust, et esimestel sellesse rühma kuuluvatel ainetel, mida õpiti tundma, oli meeldiv lõhn. Enamikul aromaatsetel ühenditel tegelikult lõhna ei ole.

Benseeni nagu teistegi ainete ehitus tehti kindlaks tema keemiliste omaduste uurimise teel. Benseeni ehitust näitab ka tema süntees etüünist (atsetüleenist):

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6.$$

Reaktsiooni teostamiseks juhitakse etüüni läbi aktiivsöega täidetud ja temperatuurini 500 . . . 600 °C kuumutatud toru (akadeemik N. D. Zelinski menetlus).

Reaktsiooni kulgemist võib kujutada järgmiselt:



Füüsikalised omadused. Benseen on värvuseta, liikuv, lenduv, tuleohtlik, omapärase lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 80,1 °C ja on veest kergem (tihedus 0,8794). Jahtumisel hangub ta värvuseta kristalseks massiks, mis sulab temperatuuril 5,4 °C. Vees ja etüülalkoholis lahustub benseen halvasti, bensiiniga, petrooleumiga ja paljude teiste orgaaniliste lahustitega (eetriga, kloroformiga jne.) seguneb igas vahekorras. Ta ise lahustab hästi rasvu, kautšukit, vaike ja mitmeid teisi orgaanilisi ühendeid, samuti ka väävlit, joodi ja fosforit. Inimese organismile mõjub benseeni aur kahjulikult. Suures kontsentratsioonis on tal narkootiline toime.

Keemilised omadused. Õhus süüdatult põleb benseen heleda suitseva leegiga:

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O.$$

Benseeni aur moodustab õhuga plahvatava segu.

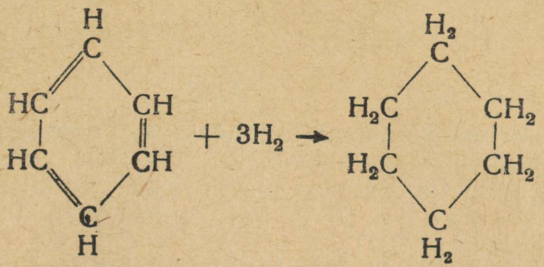
Nagu nähtub struktuurivalemist, on benseeni molekulis kolm kaksiksidet. Liitumisreaktsioonid on aga benseenile vähem iseloomulikud kui asendusreaktsioonid. Omaduste poolest meenutab benseen pigemini küllastunud süsivesinikke. Nii näiteks on ta püsiv oksüdeerijate suhtes (ei valasta kaaliumpermanganaadi lahust ega broomivett). Katalüsaatori manulusel reageerib ta küll kloori või broomiga, kuid seejuures toimub asendus-, mitte liitumisreaktsioon:

$$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr.$$

Reaktsiooni produkti C_6H_5Br nimetatakse bromobenseeniks.

Benseen võib siiski osa võtta ka liitumisreaktsioonidest. Benseeni auru ja vesiniku segu läbiminekul katalüsaatorit sisaldavast kuumutatud torust näiteks toimub reaktsioon

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \text{ ehk}$$



Reaktsiooni produkti nimetatakse tsükloheksaaniks.

Mõningad reaktsioonid, mida on raske teostada küllastunud süsivesinikega, kulgevad benseeni puhul kergesti. Selline on näiteks reaktsioon kontsentreeritud lämmastikhappega, mille puhul benseeni üks vesiniku aatom asendub nitrorühmaga $-NO_2$:

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

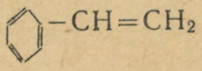
Reaktsioon toimub kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva katalüsaatori manulusel. Reaktsiooni produkti $C_6H_5NO_3$ nimetatakse nitrobenseeniks.

Seega sarnaneb benseen keemilistelt omadustelt nii küllastunud kui ka küllastumata süsivesinikega, erinedes ühtlasi neist mõlemaist. Need omadused peegelduvad ka benseeni struktuurivalemis. Benseeni molekuli aluseks olev benseenituum on väga püsiv.

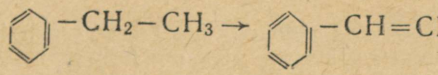
S a a m i n e j a k a s u t a m i n e. Tööstuses saadakse benseeni koksigaasist ja kivisöetõrvast.

Benseeni kasutatakse tohututes hulkades. Ta on toormaterjaliks paljude ainete, nagu värvide, ravimite, lõhkeainete, lõhnaainete jne. sünteesimisel. Tema abil lahustatakse vaike (lakkide tootmisel) ja kautšukit.

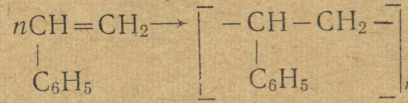
Tehnikas on suur tähtsus benseeni derivaadil f e n ü ü l e t e e n i l (stüroolil), mille valem on

$$C_6H_5CH=CH_2 \quad \text{ehk} \quad \text{  }$$

Fenüületeen on meeldiva lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 146 °C. Teda saadakse vesiniku eraldamisel etüülbenseenist $C_6H_5C_2H_5$ temperatuuril 450 . . . 500 °C katalüsaatori manulusel:



Stürool on väga tuleohtlik. Ta polümeriseerub kergesti, moodustades polüstürooli:



Polümerisatsiooniks nimetatakse teatavasti ühesuguste molekulide ühinemist üheks suuremaks molekuliks. Polüstürool on vaigutaoline aine, mida tarvitatakse plastmasside tootmisel.

Heksakloraan ja DDT. Putukatõrjevahendite hulka kuuluvad heksakloraan ja DDT.

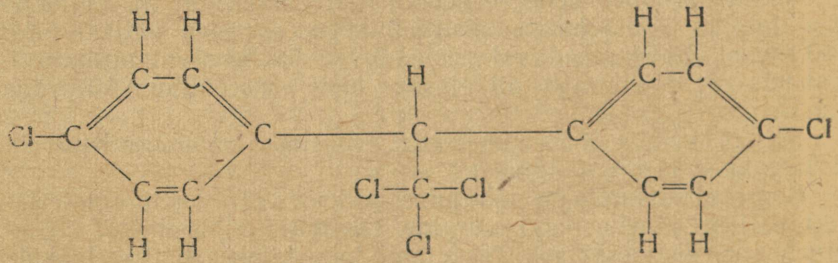
Heksakloraan $C_6H_6Cl_6$ on kristallaine, mis tekib benseeni auru ja kloori vastastikusel toimel:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Reaktsioon toimub valguses, mis sisaldab palju ultravioletkiiri.

Selle aine täielik nimetus on heksaklorotsükloheksaan. Ta on üks tugevamaid putukamürke ehk insektitsiide (ladina keeles *insectum* — putukas, *caedere* — tapma).

DDT (täielik nimetus — diklorodifenüültrikloroetaan) on valge kristallaine, mille struktuurivalem on järgmine:



Heksakloraan ja DDT mõjuvad putukatele keha kaudu ja halvavad nende närvisüsteemi. Algul toimivad nad erutavalt, hiljem aga põhjustavad halvatust ning surma. Neid aineid tarvitatakse harilikult vesiemulsioonide ja dustide kujul (dustideks nimetatakse insektitsiidide segusid talgi või kaoliiniga).*

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada koksikeemiatööstusest. 2. Missuguseid aineid nimetatakse aromaatseteks süsivesinikeks? Tuua näiteid. 3. Jutustada benseeni a) koostisest ja ehitusest, b) saamisest, c) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, d) kasutamisest. 4. Mis on a) heksakloraan, b) DDT? Kus neid kasutatakse?

---

* Et nimetatud ained on väga ohtlikud, siis tuleb rangelt kinni pidada nende kasutamise eeskirjadest. Viimasel ajal on tõsiselt hoiatatud nende insektitsiidide eest, sest nad hävitavad mitte ainult kahjulikke, vaid ka kasulikke putukaid, nagu mesilasi, kimalasi jne. Putukate kaudu satuvad nad lindudesse ja hävitavad neid. Taimtoidu kaudu satuvad nad ka inimese ja loomade organismi, tekitades mitmesuguseid tervisehäireid. — *Tõlk.*

XVI PEATÜKK

Alkoholid. Fenool. Aldehüüdid. Karboksüülhapped. Estrid. Rasvad

§ 52. ALKOHOLID JA FENOOL

Alkoholide üldiseloomustus. *Alkoholideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid koosnevad süsivesiniku radikaalist* R *ja sellega seotud ühest või mitmest hüdroksüülrühmast* OH. *Kõigi alkoholide üldvalem on* $R(OH)_n$.

Alkoholi võib vaadelda kui süsivesinikku, mille molekulis üks või mitu vesiniku aatomit on asendunud hüdroksüülrühmadega OH. Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt tuletatakse alkoholide nimetused vastavate süsivesinike nimetustest liite **-ool** abil, kusjuures hüdroksüülrühmade ühest suurema arvu korral paigutatakse selle liite ette vastav kreekakeelne arvsõna (di, tri jne.). Näiteks:

süsivesinik	alkohol
metaan CH_4	metanool (metüülalkohol) CH_3OH
etaan C_2H_6	etanool (etüülalkohol) C_2H_5OH
propaan C_3H_8	propaantriool (glütseriin) $C_3H_5(OH)_3$

Alkoholide omaduste ühtsus on tingitud hüdroksüülrühmade sisaldumisest nende molekulides. Teiste sõnadega, hüdroksüülrühm on alkoholide funktsionaalseks rühmaks.

Funktsionaalseteks rühmadeks nimetatakse molekulide koostisse kuuluvaid aatomirühmi, mis määravad antud liiki ühendite iseloomulikud omadused, nende keemilise funktsiooni.

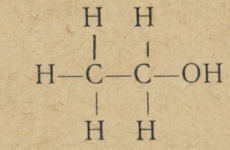
Olenevalt hüdroksüülrühmade arvust liigitatakse alkohole ühealuselisteks (üks hüdroksüülrühm), kahealuselisteks (kaks hüdroksüülrühma), kolmealuselisteks (kolm hüdroksüülrühma) jne. Nii näiteks on etaandiool (etüleenglükool) $C_2H_4(OH)_2$ kahealuseline alkohol ja propaantriool (glütseriin) $C_3H_5(OH)_3$ kolmealuseline alkohol.

Alkoholid on neutraalsed ained. Vaatamata sellele, et nad sisaldavad hüdroksüülrühmi, puuduvad neil aluselised (leeliselised) omadused. Sellest tulenebki nende nimetus (araabia keeles *alkali* — leelis, *holum* — ilma).

Alkoholid on mitteelektrolüüdid, nende molekulid ei dissotsieeru vesilahustes.

Etanool (etüülalkohol) C_2H_5OH. Füüsikalised omadused. Etanool on värvuseta, kergesti liikuv vedelik, mille tihedus temperatuuril 0 °C on 0,806. Ta keeb temperatuuril 78 °C ja külmub temperatuuril —110,5 °C. Etanooliga täidetakse termomeetreid, millega mõõdetakse madalamaid temperatuure (kuni —50 °C). Veega seguneb ta igas vahekorras.

Keemilised omadused. Nagu nähtub valemist C_6H_5OH, on etanooli molekulis üks kuuest vesiniku aatomist seotud süsiniku aatomiga mitte otseselt, vaid hapniku aatomi kaudu:



Selle vesiniku aatomi erilist seisundit näitavad etanooli keemilised omadused. Naatrium näiteks tõrjub igast etanooli molekulist välja ainult ühe vesiniku aatomi:

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + H;\ 2H \longrightarrow H_2.$$

Ka etanooli teised reaktsioonid tõendavad, et tema molekulis on üks hüdroksüülrühm, mis on seotud süsivesiniku radikaaliga. Samuti nagu naatrium, reageerivad etanooliga (ja paljude teiste alkoholidega) teised leelismetallid, näiteks kaalium.

Ühendeid, mis tekivad hüdroksüülrühma vesiniku asendumisel metalliga alkoholide molekulides, nimetatakse alkoksü-ühenditeks ehk alkoholaatideks. Nii näiteks on CH_3ONa metoksünaatrium ehk naatriummetanolaat, C_2H_5OK etoksükaalium ehk kaaliumetanolaat jne.

Õhus põleb etanool nõrgalt helendava leegiga, eraldades seejuures palju soojust:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$$

Sellel põhineb etanooli tarvitamine põletusainena.

Kasutamine. Väga palju etanooli kulub sünteetilise kautšuki tootmiseks. Teda rakendatakse põletusainena ja lahustina ning kasutatakse parfümeeria- ja farmaatsiatööstuses. Etanool on tooraineks mitmesuguste orgaaniliste ainete tootmisel. Selliste ainete hulka kuuluvad dietüüleeter, mitmesugused puuviljaessentsid, sünteetiline etaanhape (äädikhape), värvained, suitsuta püssirohi jt. Etanooli kasutatakse ka botaaniliste ja bioloogiliste preparaatide konserveerimisel.

Saamine. Kõige laialdasemalt toodetakse etanooli suhkrut sisaldavate ainete kääritamise teel. Käärimisprotsessi põhjustavad pärmseened. Käärimisel muundub viinamarjasuhkur ehk glükoos $C_6H_{12}O_6$ rea vaheastmete kaudu etanooliks C_2H_5OH ja süsinikdioksiidiks CO_2:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Käärimisprotsessiks kõige soodsam temperatuur on 25 . . . 30 °C. Selle protsessi vahetuks tekitajaks ei ole pärmseened ise, vaid nende poolt eritatav sümaas. Viimane kuulub eriliste ainete rühma, mida nimetatakse fermentideks ehk ensüümideks.

Fermendid on ained, mida eritavad elusorganismid ja mis toimivad bioloogiliste katalüsaatoritena.

Kääritamismeetodil toodetakse etanooli teraviljast ja kartulitest. Neis sisalduv tärklis muundatakse esmalt suhkruks, mida siis kääritatakse.

Käesoleval ajal hakatakse etanooli tootmisel üha rohkem rakendama mittetoidulisi tooraineid. Üks sellistest tootmisviisidest on hüdrolüüs, mille puhul toorainena kasutatakse puitu. Etanooli saadakse ka sünteetiliselt eteenist ja veest (eteeni hüdratiseerimise teel):

$$CH_2=CH_2+H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH.$$

Tabelis 10 on toodud ühealuseliste alkoholide füüsikalised omadused.

Tabel 10

Ühealuselised alkoholid

Süsivesinik	Alkohol	Keemistemperatuur °C	Tihedus
Metaan	Metanool (metüülalkohol) CH_3OH	64,7	0,81
Etaan	Etanool (etüülalkohol) C_2H_5OH ehk CH_3CH_2OH	78,3	0,789
Propaan	Propanool (propüülalkohol) C_3H_7OH ehk $CH_3CH_2CH_2OH$	97,8	0,804
Butaan	Butanool (butüülalkohol) C_4H_9OH ehk $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117	0,810

Etaandiool (etüleenglükool). * Kahealuseline alkohol etaandiool $C_2H_4(OH)_2$ ehk CH_2OH-CH_2OH on magusa maitsega viskoosne vedelik, mille keemistemperatuur on 197,2 °C ja tihedus 1,115. Vee ja alkoholiga seguneb etaandiool igas vahekorras.

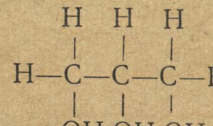
Etaandiooli saadakse eteeni oksüdeerimise ja hüdratiseerimise teel:

$$CH_2=CH_2+H_2O+O\rightarrow CH_2OH-CH_2OH.$$

Etaandiooli 35 . . . 40%-list vesilahust tarvitatakse madalal temperatuuril mittekülmuva vedelikuna ehk nn. antifriisina auto-, traktori- ja lennukimootorite radiaatorites talvisel ajal, külmutusseadmete torudes ja mujal. Etaandiool on ka tooraineks mitmesuguste plastmasside ja sünteetiliste kiudude (lavsaani, terüleeni, dakroni) tootmisel.

Propaantriool (glütseriin). Lihtsaim kolmealuseline alkohol on propaantriool ehk glütseriin $C_3H_5(OH)_3$, mis on küllastunud süsivesiniku propaani C_3H_8 derivaat (propaani molekulis on kolm vesiniku aatomit asendunud hüdroksüülrühmadega). Tema struktuurivalem on järgmine:

* Koostanud tõlkija.



ehk $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

Glütseriin on värvuseta, viskoosne, väga hügroskoopne, magusa maitsega, vees hästi lahustuv vedelik, mille tihedus on 1,26 (temperatuuril 15 °C) ja keemistemperatuur 290 °C. Tema vesilahused külmuvad väga madalal temperatuuril.

Tööstuses saadakse glütseriini rasvade töötlemisel ja sünteetiliselt (nafta krakkimisel tekkivast propeenist).

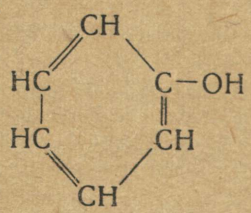
Et glütseriin on väga hügroskoopne, siis kaitseb ta kuivamise eest eemeid, mis on temaga kaetud. Sellel põhineb tema kasutamine kosmeetikas, meditsiinis, naha parkimisel ja tekstiilitööstuses (riide viimistlemisel). Suurel hulgal vajab glütseriini ka tubaka- ning toiduainete tööstus. Glütseriini kasutatakse nitroglütseriini tootmiseks.

Nitroglütseriin ehk glütseriintrinitraat (rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt propaantriüültrinitraat) $C_3H_5(ONO_2)_3$ on viskoosne vedelik, mille tihedus on 1,6 ja külmumistemperatuur 13,2 °C. Vees ta ei lahustu, kuid lahustub hästi orgaanilistes lahustites. Nitroglütseriin on väga tugev lõhkeaine. Teda saadakse glütseriinist kontsentreeritud lämmastikhappe toimel kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva vahendi manulusel. Reaktsiooni väljendab võrrand

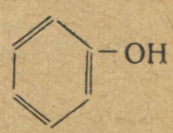
$$C_3H_5(OH)_3+3HNO_3=C_3H_5(ONO_2)_3+3H_2O.$$

Nitroglütseriini kasutatakse suitsuta püssirohu ja lõhkeainete, eriti dünamiidi tootmisel. Meditsiinis tarvitatakse nitroglütseriini 1%-list alkohollahust (või tablette) veresoonte laiendamiseks spasmide puhul (peamiselt südame piirkonnas ja ajus).

Fenool. Fenooli molekulaarvalem on C_6H_5OH ja struktuurivalem



ehk lihtsustatult



Fenooli tehniline nimetus on karbolhape. Nagu valem näitab, on fenool benseeni derivaat (hüdroksübenseen). Ta on terava lõhnaga tahke kristallaine. Tema pikad nõeljad kristallid, mis tekkimisel on värvuseta, muutuvad oksüdeerumise tagajärjel aegamööda roosaks ja lõpuks pruuniks. Fenooli sulamistemperatuur on 42,3 °C ja keemistemperatuur 182 °C. Tavalistes tingimustes lahustub 100 g vees umbes 6 g fenooli. Suurim on fenooli lahustuvus

temperatuuril 68 °C. Fenool on väga mürgine ja tugevasti antiseptiline aine.

Tahke fenooliga ja fenooli lahustega tuleb töötada väga ettevaatlikult, et vältida kardetavaid põletushaavu. Eriti tuleb hoolitseda selle eest, et fenooli ei satuks silma. Kui seda siiski juhtub, tuleb silma kiiresti loputada suure hulga külma veega ja pärast seda pöörduda arsti poole.

Keemilistelt omadustelt on fenool lähedane hapetele. Ta reageerib leelistega, tekitades soolasid, mida nimetatakse fenoksüühenditeks ehk fenolaatideks (näiteks C_6H_5ONa — fenoksünaatrium ehk naatriumfenolaat):

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

See reaktsioon näitab fenooli erinevust alkoholidest: alkoholidest tekivad alkoholaadid ainult vaba metalli toimel, fenooli hüdroksüülrühma vesinik aga asendub leelise toimel. Seega muutuvad hüdroksüüli omadused olenevalt sellest radikaalist, millega ta on molekulis seotud: fenüülradikaal C_6H_5- annab hüdroksüülile happelised omadused.

Fenoolist toodetakse plastmasse, värv- ja teisi aineid. Teda kasutatakse ka antiseptilise vahendina.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mis on alkoholid? Millest tuleneb nende nimetus? **2.** Jutustada etanooli a) koostisest, b) ehitusest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) saamisest, f) kasutamisest. **3.** Mida nimetatakse a) käärimiseks, b) fermentideks? **4.** Missuguseid alkohole nimetatakse a) ühealuselisteks, b) kahealuselisteks, c) kolmealuselisteks? Tuua näiteid. **5.** Jutustada etanooli keemilistest omadustest. **6.** Kirjutada a) kaaliumetanolaadi, b) naatriumpropanolaadi saamise reaktsioonide võrrandid. **7.** Jutustada glütseriini a) koostisest, b) ehitusest, c) omadustest, d) kasutamisest. **8.** Jutustada fenooli a) koostisest, b) ehitusest, c) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, d) kasutamisest. **9.** Miks on fenoolil happelised omadused, vaatamata sellele, et ta on samasugune süsivesiniku hüdroksüülderivaat kui neutraalne alkohol? Missugust Butlerovi struktuuriteooria põhialust tõendab see nähtus? **10.** Kui palju eraldub vesinikku 4 mooli metanooli reageerimisel küllaldase hulga kaaliumiga? **11.** Kui palju tekib fenooli kaaliumfenolaadi reageerimisel 2 mooli soolhappega? **12.** Kui palju hapnikku läheb tarvis 0,5 mooli butanooli täielikuks põletamiseks? **13.** Koostada reaktsioonide võrrandid, mis vastavad järgmistele muundumistele:

$$C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{11}Cl \longrightarrow C_5H_{11}OH \longrightarrow C_5H_{11}ONa.$$

§ 53. ALDEHÜÜDID JA KETOONID. KARBOKSÜÜLHAPPED

Aldehüüdid. Metanaal (formaldehüüd). Metanaali ehk formaldehüüdi (ladina keeles *formica* — sipelgas) molekulaarvalem on CH_2O ehk HCHO ja struktuurivalem



Füüsikalised omadused. Metanaal on värvuseta, terava lõhnaga gaas, mis mõjub lämmatavalt. Tema 30 . . . 40%-list vesilahust, millele on lisatud veidi metaanhapet (sipelghapet) HCOOH, nimetatakse formaliiniks. See on väga mürgine.

Saamine. Metanaali saadakse metanooli CH_3OH oksüdeerimisel vask(II)oksiidiga CuO. Viimane oksüdeerib alkoholi, võttes selle molekulilt ära kaks vesiniku aatomit ja redutseerudes ise vabaks vaseks:

$$CH_3OH + CuO \longrightarrow CH_2O + Cu + H_2O.$$

Vesiniku aatomite eraldumist aine molekulidest nimetatakse teatavasti dehüdrogenisatsiooniks. Seega aldehüüdi tekkimisel alkohol dehüdrogeenub. Sõnade «*al*kohol» ja «*dehüd*rogenisatsioon» esisilpidest tulenebki nimetus «aldehüüd». See tähendab alkoholi, mis on kaotanud vesiniku.

Tehnikas saadakse metanaali metanooli auru ja õhu segu läbijuhtimisel temperatuurini 400 . . . 600 °C kuumutatud vasktorust.

Keemilised omadused. Kui soojendada ettevaatlikult hõbeoksiidi ammoniakaalset lahust, millele on lisatud formaliini, siis kattub katseklaasi sisepind läikiva hõbedakirmega: metanaal HCHO oksüdeerub metaanhappeks HCOOH ja hõbe redutseerub oksiidist. Seda reaktsiooni väljendab lihtsustatud võrrand

$$HCHO + Ag_2O \longrightarrow HCOOH + 2Ag.$$

Äsjasaadud vask(II)hüdroksiidi $Cu(OH)_2$ soojendamisel vähese hulga formaliiniga sadestub punakaspruuni värvusega vask(I)oksiid Cu_2O ja tekib metaanhape HCOOH:

$$HCHO + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow HCOOH + Cu_2O + 2H_2O.$$

Selles reaktsioonis redutseerib metanaal vask(II)hüdroksiidi $Cu(OH)_2$ vask(I)hüdroksiidiks CuOH, mis laguneb edasi vask(I)-oksiidiks ja veeks.

Kasutamine. Metanaali kasutatakse paljude ainete tootmisel. Ammoniaagiga moodustab ta ravimina kasutatava urotropiini, fenoolidega annab tehisvaike (karboliite ja teisi). Temast valmistatakse värvaineid. Metanaali kasutatakse veekindla riide ja tallanaha tootmisel, sest valkudega reageerides moodustab ta vees mittetursuvaid aineid. Teda tarvitatakse desinfitseerimiseks ja anatoomiliste preparaatide konserveerimiseks. Põllumajanduses kasutatakse metanaali võitluses nõgihaiguse vastu.

Metanaal on küllastunud aldehüüdide homoloogilise rea lihtsaim esindaja.

Aldehüüdideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulid sisaldavad funktsionaalset rühma $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$ (aldehüüdrühma), mis on ühendatud süsivesiniku radikaaliga R:

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Nagu metanaal, nii võivad ka teised aldehüüdrühmi sisaldavad ained redutseerida a) hõbeoksiidi (ammoniakaalses lahuses) metalliliseks hõbedaks (hõbepeeglireaktsioon) ja b) vask(II)hüdroksiidi $Cu(OH)_2$ vask(I)hüdroksiidiks CuOH.

Aldehüüdide nomenklatuursed nimetused tuletatakse vastavate süsivesinike nimetustest liite **-aal** abil (vt. tabel 11). Varem nimetati neid ka hapete järgi, mis tekivad nende oksüdeerumisel (vastavad nimetused on tabelis 11 toodud sulgudes).

Tabel 11

Aldehüüdide seos alkoholide ja hapetega

Süsivesinik	Alkohol	Aldehüüd	Hape
Metaan CH_4	Metanool (metüülalkohol) CH_4O ehk CH_3OH	Metanaal (formaldehüüd) CH_2O ehk HCHO	Metaanhape (sipelghape) CH_2O_2 ehk HCOOH
Etaan C_2H_6	Etanool (etüülalkohol) C_2H_6O ehk C_2H_5OH	Etanaal (atseetaldehüüd) C_2H_4O ehk CH_3CHO	Etaanhape (äädikhape) $C_2H_4O_2$ ehk CH_3COOH
Propaan C_3H_8	Propanool (propüülalkohol) C_3H_8O ehk C_3H_7OH	Propanaal (propioonaldehüüd) C_3H_6O ehk C_2H_5CHO	Propaanhape (propioonhape) $C_3H_6O_2$ ehk C_2H_5COOH
Butaan C_4H_{10}	Butanool (butüülalkohol) $C_4H_{10}O$ ehk C_4H_9OH	Butanaal (võihappealdehüüd) C_4H_8O ehk C_3H_7CHO	Butaanhape (võihape) $C_4H_8O_2$ ehk C_3H_7COOH
Pentaan C_5H_{12}	Pentanool (amüülalkohol) $C_5H_{12}O$ ehk $C_5H_{11}OH$	Pentanaal (palderjanhappealdehüüd) $C_5H_{10}O$ ehk C_4H_9CHO	Pentaanhape (palderjanhape) $C_5H_{10}O_2$ ehk C_4H_9COOH

Ketoonid. * Aldehüüdide molekulides on rühm $\rangle CO$ (karbonüülrühm) seotud ühelt poolt vesiniku aatomiga ja teiselt poolt süsivesiniku radikaaliga. Ühendeid, mille molekulides karbonüülrühm on mõlemalt poolt seotud süsivesiniku radikaalidega, nimetatakse k e t o o n i d e k s. Ketoonide üldvalem on

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C{=}O \\ \diagup \\ R' \end{matrix} \quad \text{ehk} \quad R-CO-R'.$$

Ketoonide nomenklatuursed nimetused tuletatakse vastavate süsivesinike nimetustest liite **-oon** abil.

Lihtsaim ketoon on p r o p a n o o n (a t s e t o o n) CH_3COCH_3. Propanoon on kergesti lenduv vedelik (keemistemperatuur 56 °C); ta on hea lahusti. Propanooni saadakse tärklise kääritamisel vastavate bakterite abil ja mitmesugustel sünteetilistel meetoditel, näiteks 2-propanooli (isopropüülalkoholi) katalüütilisel dehüdrogeenimisel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CHOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2.$$

* Koostanud tõlkija.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid aineid nimetatakse aldehüüdideks? 2. Jutustada metanaali a) koostisest, b) saamisest, c) ehitusest, d) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, e) kasutamisest. 3. Mis on formaliin? Missugused on tema omadused? Kus teda kasutatakse? 4. Missugused reaktsioonid on aldehüüdidele iseloomulikud? 5. Kui palju hõbedat redutseerub hõbeoksiidi reageerimisel 90 g metanaaliga? 6. Struktuurivalemeid kasutades koostada reaktsiooni võrrand, mis vastab etanaali saamisele etanooli oksüdeerimise teel vask(II)oksiidiga.

Karboksüülhapped (karboonhapped). Koostis, ehitus, klassifikatsioon. *Karboksüülhapeteks nimetatakse orgaanilisi ühendeid, mille molekulid sisaldavad karboksüülrühmi* —COOH.

Karboksüülhapet võib vaadelda kui süsivesinikku, mille molekulis metüülrühm —CH_3 on järk-järgult (alkoholi ja aldehüüdi kaudu) oksüdeerunud karboksüülrühmaks —COOH:

süsivesinik	hape
metaan CH_4 ehk HCH_3	metaanhape (sipelghape) HCOOH
etaan CH_3CH_3	etaanhape (äädikhape) CH_3COOH
propeen $CH_2=CH-CH_3$	propeenhape (akrüülhape) $CH_2CHCOOH$
metüülbenseen $C_6H_5CH_3$	benseenkarboksüülhape (bensoehape) C_6H_5COOH

Karboksüül —COOH *on karboksüülhapete funktsionaalne rühm.* Tema nimetus tuleneb sellest, et teda võib vaadelda kahe funktsionaalse rühma — karbonüüli $-C\overset{O}{\diagdown}$ ja hüdroksüüli —OH ühendina.

Kõigi karboksüülhapete üldvalem on $R(COOH)_n$.

Karboksüülhapped jagunevad ehituse ja keemiliste omaduste järgi küllastunud, küllastumata ja aromaatseteks hapeteks. Etaanhape näiteks on küllastunud, propeenhape küllastumata ja benseenkarboksüülhape aromaatne hape.

Molekulis sisalduvate karboksüülrühmade arvu järgi jagatakse happeid ühealuselisteks, kahealuselisteks, kolmealuselisteks jne. Nii näiteks on etaanhape CH_3COOH ühealuseline hape ja butaandihape (merevaikhape) $C_2H_4(COOH)_2$ kahealuseline hape (rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt märgitakse mitmealuselise happe aluselisust vastava arvsõnaga — di, tri jne. —, mis paigutatakse happe nimetuses sõna «hape» ette).

Erineva ehituse ja aluselisusega karboksüülhapped moodustavad mitmesuguseid homoloogilisi ridu. Ühe karboksüüliga happed, mis esinevad küllastunud süsivesinike (alkaanide) derivaatidena, moodustavad näiteks küllastunud ühealuseliste hapete homoloogilise rea.

Märkus. Küllastunud ühealuseliste hapete hulka kuulub ka metaanhape (sipelghape) HCOOH, mille karboksüülrühm ei ole seotud süsivesiniku radi-

kaaliga, vaid vesiniku aatomiga: $H-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$. Seda ainet võib lugeda mitte ainult happeks, vaid ka aldehüüdiks, sest tema molekulis sisaldub aldehüüdrühm. Aldehüüdrühma olemasolu metaanhappe molekulis kinnitab hõbepeeglireaktsioon, mida annab see hape:

$$HCOOH + Ag_2O \longrightarrow H_2CO_3 + 2Ag.$$

Küllastunud ühealuselised happed. Koostis ja omadused. Küllastunud ühealuseliste hapete üldvalem on

$$C_nH_{2n+1}COOH.$$

Tabelis 12 on näidatud nende hapete füüsikalised omadused.

Tabel 12

Küllastunud ühealuseliste hapete füüsikalised omadused

Nimetus	Valem	Sulamistemperatuur °C	Keemistemperatuur °C	Tihedus temperatuuril 20 °C
Metaanhape (sipelghape)	$HCOOH$	+8	101	1,220
Etaanhape (äädikhape)	CH_3COOH	+17	118	1,049
Propaanhape (propioonhape)	CH_3CH_2COOH	−22	141	0,992
Butaanhape (võihape)	$CH_3CH_2CH_2COOH$	−8	162	0,959
Pentaanhape (palderjanhape)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−58,5	185	0,942
Heksaanhape (kaproonhape)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−1,5	205	0,929
. . . . .	. . . . .	. . . .	. . . .	. . . .
Heksadekaanhape (palmitiinhape)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+64		
. . . . .	. . . . .	. . . .	. . . .	. . . .
Oktadekaanhape (steariinhape)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+70		

Küllastunud ühealuseliste hapete homoloogilise rea madalamad esindajad on kergesti liikuvad, terava lõhnaga vedelikud, mis lahustuvad hästi vees. Pentaanhape ja sellele järgnevad happed on õlikad vedelikud ning rea kõrgemad esindajad on lõhnata tahked ained, mis ei lahustu vees. Niisiis kaasneb küllastunud ühealuseliste hapete molekulmassi kasvamisega keemistemperatuuri tõus, tiheduse vähenemine ja vees lahustuvuse kahanemine.

Küllastunud ühealuseliste hapete keemilised omadused sõltuvad nii süsivesiniku radikaali kui ka karboksüülrühma omadustest. Nende happelised omadused on tingitud karboksüülrühma koostisse kuuluvast vesiniku aatomist.

Karboksüülhapete puhul tuleb vahet teha kahe mõiste — happejäägi ja happeradikaali vahel.

Happejäägiks nimetatakse karboksüülhappe molekuli osa ilma karboksüülrühma vesiniku aatomita.

Etaanhappe CH_3COOH puhul on happejäägiks ühevalentne rühm $CH_3COO—$.

Happeradikaaliks nimetatakse karboksüülhappe molekuli osa ilma hüdroksüülrühmata.

Etaanhappe CH_3COOH puhul on happeradikaaliks ühevalentne rühm $CH_3CO—$.

Orgaanilistel hapetel on kõik hapete iseloomulikud üldomadused. Nad värvivad sinise lakmuse vesilahuse punaseks ja reageerivad metallidega, mis karboksüülrühmade vesinikku asendades tekitavad soolasid. Etaanhappe (äädikhappe) reageerimisel tsingiga näiteks tekib tsinketanaat (tsinkatsetaat) ja eraldub vesinik:

$$2CH_3COOH + Zn \longrightarrow \begin{matrix} CH_3COO \\ \\ CH_3COO \end{matrix} \!\!> Zn + H_2.$$

Alustega reageerides karboksüülhapped neutraliseeruvad. Etaanhape näiteks reageerib naatriumhüdroksiidiga:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O.$$

Karboksüülhapped võtavad osa ka vahetusreaktsioonidest:

$$CH_3COOH + AgNO_3 \longrightarrow CH_3COOAg + HNO_3.$$

Etaanhape (äädikhape). Etaanhape ehk äädikhape CH_3COOH on veevabas olekus värvuseta kristallaine, mis sulab temperatuuril 16,5 °C ning lahustub piiramatult vees, alkoholis ja eetris. 100%-list äädikhapet nimetatakse jää-äädikhappeks, sest tema kristallid meenutavad jääd. Äädikaessents on äädikhappe 70 . . . 80%-line vesilahus; 3 . . . 5%-list lahust nimetatakse äädikaks.

Anorgaaniliste hapetega, näiteks sool- ja väävelhappega võrreldes on etaanhape nõrk hape. Tema soolasid nimetatakse etanaatideks ehk atsetaatideks.

Etaanhapet tarvitatakse maitseainena ning liha-, kala- ja aedviljasaaduste konserveerimise vahendina; mitmesuguste värvainete, ravimite, lõhnaainete ja lahustite sünteesimisel; tehissiidi (atsetaatsiidi), mittesüttivate kinofilmide ja lakkide tootmisel; tekstiili-, naha- ja teistes tööstusharudes. Etaanhappe sooladest kasutatakse kõige rohkem alumiiniumi, kroomi ja raua soolasid (peitsina riide värvimisel).

Veel hiljuti saadi CH_3COOH kahel menetlusel: puidu utmisel ja etanooli sisaldavate vedelike bakteriaalsel oksüdeerimisel ehk äädikhappelisel kääritamisel. Puidu utmisel koguneb etaanhape uttevette koos metanooliga CH_3OH ja propanooniga $(CH_3)_2CO$.

Alkoholi sisaldavate vedelike äädikhappelisel käärimisel oksüdeerub etanool (etüülalkohol) eriliste äädikhappebakterite elutegevuse toimel äädikhappeks. Alkoholi sisaldava vedeliku pinnal paljunedes oksüdeerivad bakterid alkoholi õhuhapniku vahendusel:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O.$$

Käärimine võib toimuda ainult viinamarjamahlas, veinis, õlles jne., mitte puhtas alkoholi vesilahuses. Selle põhjuseks on asjaolu, et bakterid vajavad lämmastikku ja fosforit sisaldavat toitu, mis puudub puhtas alkoholi lahuses.

Käesoleval ajal toodetakse etaanhapet suurel hulgal sünteetiliselt (joon. 52).

Etaanhappe saamise sünteetiline menetlus põhineb etüüni (atsetüleeni) C_2H_2 reaktsioonil veega kahevalentse elavhõbeda soolade kui katalüsaatorite manulusel. Selle reaktsiooni avastas 1881. aastal vene teadlane M. G. Kutšerov ja seda tuntakse Kutšerovi reaktsioonina:

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{[HgSO_4]} CH_3CHO.$$

Õhuhapnik oksüdeerib etanaali (atseetaldehüüdi) CH_3CHO mangaani soolade katalüütilisel toimel etaanhappeks:

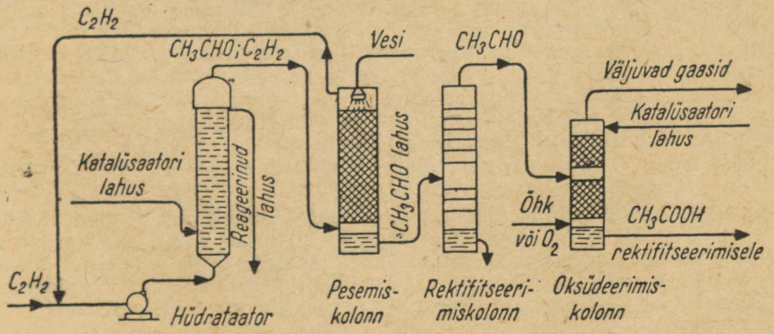
$$2CH_3CHO + O_2 \xrightarrow{[MnSO_4]} 2CH_3COOH.$$

Atsetüleeni saadakse teatavasti vee toimel kaltsiumikarbiidisse CaC_2, mis omakorda tekib kustutamata lubja ja koksi segu kuumutamisel. Seega võib etaanhappe saamist lähteainetest (lubjast ja söest) kujutada skeemiga

$$C + CaO \longrightarrow CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} C_2H_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_3CHO \xrightarrow{+O_2} CH_3COOH.$$

Orgaanilises keemias kasutatakse võrrandite asemel sageli selliseid skeeme.

Heksadekaanhape (palmitiinhape) ja oktadekaanhape (steariinhape). Kõrgematest küllastunud hapetest on suurima tähtsusega heksadekaanhape (palmitiinhape) $C_{15}H_{31}COOH$ ja oktadekaanhape (steariinhape) $C_{17}H_{35}COOH$. Mõlemad happed on värvuseta, lõhnata ja maitseta tahked ained, mis ei lahustu vees. Palmitiinhape sulab temperatuuril 62,6 °C, steariinhape temperatuuril 69,4 °C. Neid saadakse koos vedela küllastumata oleiinhappega rasvade seebistamisel.



Joon. 52. Sünteetilise etaanhappe saamise tööstusliku seadme skeem

cis-9-oktadetseenhape (oleiinhape) $C_{17}H_{33}COOH$ ehk $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ on küllastumata ühend. Rasvade koostisosana on ta looduses väga levinud. Oleiinhape esineb värvuseta õlika vedelikuna, mis on veest kergem. Külma käes tahkub see vedelik nõeljateks kristallideks, mis sulavad temperatuuril 14 °C. Õhus värvub oleiinhape oksüdeerumise tõttu kiiresti kollaseks. Oleiinhapet saadakse stearііnivabrikutes kõrvalproduktina. Teda kasutatakse seebi tootmisel, plaastrite valmistamisel ning villa töötlemisel enne selle ketramist.

Propeenhape (akrüülhape) ja metüülpropeenhape (metakrüülhape).* Küllastumata ühealuselistest hapetest väärivad märkimist propeenhape (akrüülhape) ja metüülpropeenhape (metakrüülhape).

Propeenhape $CH_2=CH-COOH$ on tavalistes tingimustes veest raskem terava lõhnaga vedelik, mis tahkub temperatuuril 13 °C.

Metüülpropeenhape $CH_2=C(CH_3)-COOH$ on tavalistes tingimustes värvuseta vedelik, mis tahkub temperatuuril 14,6 °C.

Mõlemad mainitud happed on tähtsad lähteained plastmasside, sünteetiliste kiudude ja kautšuki saamisel.

Seebid. *Kõrgemate küllastunud karboksüülhapete ja oleiinhappe soolasid nimetatakse tehnikas seepideks.*

Harilikud tahked seebid on palmitiin- ja stearііnhappe naatriumisoolade segud; neid tähistatakse valemitega $C_{15}H_{31}COONa$ ja $C_{17}H_{35}COONa$. Kaaliumseep on määrdesarnane. Teda nimetatakse vedelaks seebiks. Sageli on vedel seep värvitud roheliseks; sel juhul nimetatakse teda roheliseks seebiks.

Kuni viimase ajani toodeti seepe peamiselt rasvade lõhustamise teel. Nõukogude Liidu rahvamajanduse tähtsaks ülesandeks on seepide tootmisel kasutatavate rasvade järkjärguline asendamine sünteetiliste ainetega, mida saadakse looduslikest gaasidest ja nafta töötlemisel tekkivatest gaasidest.

Sünteetilised pesemisvahendid.* Kuigi seep on juba ammu tuntud universaalse pesemisvahendina, on tal siiski rida olulisi puudusi. Nii näiteks ei kõlba ta pesemiseks karedas vees, sest sel juhul tekivad lahustumatud soolad, mis sadestuvad pestava eseme pinnale. Samuti ei ole seep kasutatav happelises keskkonnas, kus ta laguneb. Väike on seebi pesemisvõime ka soolases merevees. Peale selle tuleb märkida asjaolu, et seebi tootmiseks kulutatakse suurel hulgal väärtuslikke toidurasvu. Loetletud põhjustel asendatakse seepi üha suuremal määral sünteetiliste pesemisvahenditega.

Sünteetiliste pesemisvahendite hulka kuuluvad alküülsulfaadid (kõrgemate alkoholide monosulfoonestrite naatriumisoolad üldvalemiga $C_nH_{2n+1}CH_2O-SO_2-ONa$), alküülsulfonaadid (sulfoonhapete soolad üldvalemiga RSO_3Na, kus R on 12...20 süsiniku aatomist koosnev alküülradikaal), alküülarüülsulfonaadid (alküülitud aromaatsete sulfoonhapete soolad) ja paljud teised ühendid. Neid ühendeid toodetakse käesoleval ajal mitte ainult kõrgmolekulaarsetest rasvhapetest, vaid ka naftast, põlevkivist jne. saadavatest süsivesinikest.

---

* Koostanud tõlkija.

Universaalseid pesemisvahendeid, mis kõlbaksid üheaegselt kõigi esemete pesemiseks, pole olemas. Seepärast tuleb rangelt kinni pidada pesemisvahendite tarvitamise juhistest, sest vastasel korral võidakse kahjustada pestavat eset.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Mida nimetatakse a) karboksüülrühmaks, b) karboksüülhappeks, c) happejäägiks, d) happeradikaaliks? Tuua vastavaid näiteid. 2. Tuua karboksüülhapete üldvalem. Mis määrab karboksüülhapete aluselisust? 3. Missuguseid happeid nimetatakse küllastunud ühealuselisteks hapeteks? Jutustada nende keemilistest omadustest. 4. Jutustada etaanhappe (äädikhappe) a) koostisest, b) ehitusest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) sooladest, f) kasutamisest. 5. Kirjutada a) palmitiinhappe, b) steariinhappe, c) oleiinhappe molekulaarvalem. Jutustada nende hapete omadustest, saamisest ja tähtsusest. 6. Missuguseid aineid nimetatakse seepideks? Tuua näiteid. Kuidas toodetakse seepe? 7. Kui palju eraldub vesinikku 2 g-aatomi tsingi toimel etaanhappesse? 8. Kui suure hulga naatriumhüdroksiidiga saab neutraliseerida 2 mooli etaanhapet? 9. Kui palju etaanhapet võib saada 52 g etüünist?

§ 54. ESTRID JA RASVAD

Estrid. Koostis ja nimetused. *Estrit võib vaadelda kui ühendit, mis on tekkinud alkoholi hüdroksüüli vesiniku asendumisel happeradikaaliga.*

Kui näiteks asendame etanooli C_2H_5OH molekulis vesiniku aatomi etaanhappe radikaaliga $CH_3CO—$, siis saame estri $CH_3COOC_2H_5$. Estrite nimetused on analoogilised vastavate hapete soolade nimetustega. Nii näiteks on $CH_3COOC_2H_5$ etüületanaat (etüülatsetaat), $HCOOC_2H_5$ etüülmetanaat jne.

Saamine. Estreid saadakse hapetest ja alkoholidest kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva katalüsaatori manulusel. Näiteks:

$$CH_3CO\boxed{OH}+H\boxed{OC_2H_5} \longrightarrow CH_3COOC_2H_5+H_2O.$$

Happe ja alkoholi vahelist reaktsiooni, mille tulemusel tekib ester, nimetatakse esterifikatsiooniks.

Selles reaktsioonis eraldub alkoholi molekuli hüdroksüülrühmast vesiniku aatom ja happe molekulist hüdroksüülrühm.

Omadused. Madalamad estrid on lenduvad, vees vähe lahustuvad vedelikud. Paljudel estritel on meeldiv lõhn, mis mõnel juhul meenutab puuviljade lõhna. Isopentüületanaadil (isoamüülatsetaadil) $CH_3COOC_5H_{11}$ näiteks on pirnilõhn (pirniessents). Sellise omaduse tõttu kasutatakse estreid kunstlike puuviljaessentsidena. Neid lisatakse karastusjookidele ja kondiitritoodetele.

Estritele on iseloomulik lagunemine vee toimel happeks ja alkoholiks (hüdrolüüs). Etüületanaat $CH_3COOC_2H_5$ näiteks hüdrolüüsub etaanhappeks ja etanooliks:

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH.$$

Seega väljendab esterifikatsiooni ja estri hüdrolüüsi ühine pöörduva reaktsiooni võrrand

$$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5+H_2O.$$

Estrite hüdrolüüs kulgeb aeglaselt. Vähese hulga anorgaanilise happe, näiteks soolhappe manulusel kiireneb reaktsioon tunduvalt. Hüdrolüüsi kiirendavad ka leelised. Leelis ei toimi ainuüksi katalüsaatorina, vaid ka reageerib hüdrolüüsi protsessis tekkiva happega, tekitades soola:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH,$$
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O.$$

Et mõlemad reaktsioonid kulgevad järjestikku, siis võib neid kujutada summaarse võrrandiga

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Seega muudab leelise manulus estri hüdrolüüsi reaktsiooni pöördumatuks. Estrite hüdrolüüsi nimetatakse seebistumiseks.

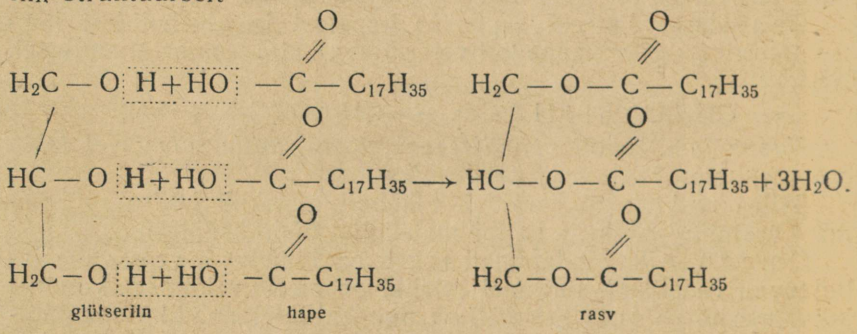
Rasvad. Koostis. Looduslikud taimse ja loomse päritoluga rasvad ja õlid on koostiselt mitmesuguste estrite segud. Nad on kõik tekkinud kolmealuselisest alkoholist glütseriinist $C_3H_5(OH)_3$ ja mõningatest kõrgematest karboksüülhapetest, nagu steariinhappest $C_{17}H_{35}COOH$, palmitiinhappest $C_{15}H_{31}COOH$ ja oleiinhappest $C_{17}H_{33}COOH$. Glütseriini estreid nimetatakse üldiselt hapete glütseriidideks.

Rasvad on karboksüülhapete glütseriidid.

Ühe sellise glütseriidi — tristeariini $C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3$ tekkimist kujutab võrrand

$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COOH \longrightarrow C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3 + 3H_2O$$

ehk struktuurselt



Omadused ja kasutamine. Steariin- ja palmitiinhape kuuluvad küllastunud ühealuseliste hapete homoloogilisse ritta; oleiinhape on küllastumata hape. Kaks esimest nendest on tavalistes tingimustes tahked ained, oleiinhape on vedel. Ka küllastunud hapete glütseriidid on tahked, küllastumata hapete glütseriidid aga vedelad ained. Kõik rasvad on veest kergemad: nende tihedus on 0,9... 0,95. Vees nad ei lahustu; hästi lahustuvad bensiinis ja teistes orgaanilistes lahustites.

Nagu kõik estrid, nii võivad ka rasvad hüdrolüüsuda (seebistuda). Nende hüdrolüüsi produktideks on hape ja glütseriin.

Näiteks:

$$\underset{\text{tristeariin}}{C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{steariinhape}}{3C_{17}H_{35}COOH} + \underset{\text{glütseriin}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Tavalistes tingimustes kulgeb rasvade hüdrolüüs väga aeglaselt. Protsess kiireneb tunduvalt hapete (HCl, H_2SO_4), leeliste (NaOH, KOH) ja lipaasi katalüütilisel toimel. Lipaas on ferment, mis eritub inimese ja loomade peensooltes.

Rasvade tähtsus toitainetena on tingitud nende suurest soojusväärtusest. Selles suhtes on nad toitainete hulgas esikohal. 1 g rasvu annab põlemisel keskmiselt 39 710 J soojust, 1 g valke 22 990 J ja 1 g süsivesikuid 16 720 J.

Rasvade hüdrolüüsil on suur tähtsus seebi, glütseriini ja teiste produktide tootmisel. Seebikeetmisel toimub kõige enne rasvade hüdrolüüs leelise manulusel. Seejuures tekivad vaba hape ja glütseriin (reaktsiooni võrrand on toodud eespool). Tekkinud happe reageerimisel leelisega moodustub sool:

$$3C_{17}H_{35}COOH + 3NaOH \longrightarrow 3C_{17}H_{35}COONa + 3H_2O.$$

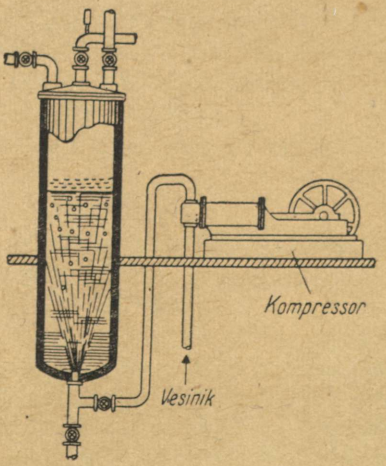
Mõlemad reaktsioonid — tristeariini hüdrolüüs ja happe neutralisatsioon — toimuvad järjestikku. Seepärast võib neid kujutada summaarse võrrandiga

$$C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3.$$

Naatriumstearaat $C_{17}H_{35}COONa$ on seep. Seetõttu nimetatakse rasvade hüdrolüüsi seebistumiseks. Glütseriin esineb seebikeetmise kõrvalproduktina. Viimastel aastatel on nii seepi kui ka glütseriini hakatud üha suuremal hulgal tootma sünteetiliselt.

Hüdrogeenimine. Paljude ainete tootmiseks vajatakse tahkeid rasvu. Vedelad rasvad (õlid) muundatakse tahkeks hüdrogeenimise teel (joon. 53). Vesinik liitub küllastumata rasvade süsivesiniku radikaalidega kaksiksidemete kohal. Sel teel muundatakse näiteks trioleiin tristeariiniks:

$$C_3H_5(C_{17}H_{33}COO)_3 + 3H_2 \longrightarrow C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3.$$



Joon. 53. Autoklaav rasvade hüdrogeenimiseks

Protsessi teostatakse soojendamisel, rõhul mõnisada kilonjuutonit ruutmeetri kohta ja katalüsaatori (näiteks peenestatud nikli) manulusel.

Rasvade hüdrogeenimisel saadakse nõndanimetatud õlirasu, mida kasutatakse seebi, steariini ja margariini tootmiseks. Margariini valmistatakse harilikult õlirasu, taimeõli ja piima segamise teel. Rasv muudetakse seejuures eriliste masinate abil emulsiooniks. Toiteväärtuselt seisab margariin või ja peki vahepeal.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada estrite a) saamisest, b) koostisest, c) hüdrolüüsist. 2. Kirjutada a) metüületanaadi, b) pentüületanaadi valem. 3. Koostada propüületanaadi hüdrolüüsi võrrand. Tuua hüdrolüüsi produktide nimetused. 4. Mida nimetatakse happe glütseriidiks? Tuua näiteid. 5. Missuguseid aineid nimetatakse rasvadeks? Tuua näiteid. 6. Jutustada rasvade a) omadustest, b) bioloogilisest tähtsusest, c) kasutamisest tehnikas. 7. Mida nimetatakse rasvade hüdrogeenimiseks? Milleks seda tehakse? 8. Kirjutada butüületanaadi tekkimise reaktsiooni võrrand. Kui palju tekib seda estrit 30 g happest ja 30 g alkoholist, kui estri tegelik saagis moodustab 20% teoreetiliselt võimalikust? 9. Koostada reaktsiooni võrrand, mis vastab tripalmitiini seebistumisele kaaliumhüdroksiidi toimel. Kui palju kumbagi reaktsiooniprodukti tekib 0,5 moolist rasvast?

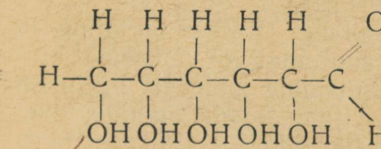
XVII PEATÜKK

Süsivesikud. Nitroühendid. Valkained

§ 55. SÜSIVESIKUD

Süsivesikute hulka kuuluvad ained, mis koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust, kusjuures vesiniku ja hapniku aatomite arvude suhe on nende molekulides samasugune nagu vee molekulis. Tähtsaimad süsivesikud on glükoos, fruktoos, sahharoos, tärklis ja tselluloos.

Glükoos. Koostis, ehitus ja omadused. Glükoos ehk viinamarjasuhkur $C_6H_{12}O_6$ on magusa maitsega, vees hästi lahustuv valge kristallaine. Tema ehitust väljendab struktuurivalem



ehk $CH_2OH(CHOH)_4CHO$.

Nagu valemist näha, on glükoos ühelt poolt aldehüüd (sisaldab rühma $-CHO$), teiselt poolt alkohol (sisaldab viit rühma $-OH$). Aldehüüdina redutseerib ta ammoniakaalses lahuses hõbeoksiidi (hõbepeeglireaktsioon), oksüdeerudes ise glükoonhappeks:

$$Ag_2O + CH_2OH(CHOH)_4CHO \rightarrow 2Ag\downarrow + CH_2OH(CHOH)_4COOH.$$

Samuti redutseerib ta vask(II)hüdroksiidi vask(I)hüdroksiidiks:

$$2Cu(OH)_2 + CH_2OH(CHOH)_4CHO \rightarrow 2CuOH + \\ + CH_2OH(CHOH)_4COOH + H_2O.$$

Reaktsioon toimub soojendamisel. Vask(I)hüdroksiid laguneb edasi vask(I)oksiidiks ja veeks:

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O.$$

Kogu protsessi võib väljendada järgmise summaarse võrrandiga:

$$2Cu(OH)_2 + CH_2OH(CHOH)_4CHO \rightarrow Cu_2O + \\ + CH_2OH(CHOH)_4COOH + 2H_2O.$$

Glükoosi iseloomulikuks omaduseks on käärimisvõime. Käärimiseks nimetatakse ainete molekulide lõhustumist mitmesuguste mikroorganismide (pärm- ja hallitusseente, bakterite) elutegevuse tulemusel. Need mikroorganismid eritavad fermente ehk ensüüme, mis toimivad käärimisprotsessis katalüsaatoritena. Mikroorganis-

mid kasutavad käärimisel eralduvat soojust. Käärimine on mikroorganismidele samasuguseks energiaallikaks nagu kõrgematele organismidele hingamine.

Olenevalt lõpp-produktidest eristatakse alkoholkäärimist, piimhappelist käärimist, võihappelist käärimist jne.

Käärimisprotsessidel on suur tähtsus veini- ja leivatööstuses, söötade sileerimisel ning kapsaste ja aedviljade hapendamisel, samuti või, kefiiri, juustu ja teiste piimasaaduste tootmisel.

Glükoos oksüdeerub oksüdeerivate fermentide mõjul. Lihtsustatult kujutab seda võrrand

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$$

Selline protsess toimub näiteks suurtes teraviljakogustes ja seda nimetatakse terade hingamiseks. Selle tulemusel eraldub väga palju soojust. Kui ventilatsioon on puudulik, siis võib see põhjustada vilja kuumenemist, eriti vilja pikemaajalisel säilitamisel.

Glükoosi ja mõnede teiste lihtsate süsivesikute molekulid võivad omavahel ühineda. Seejuures eraldub vesi ning tekivad keerukama ehitusega süsivesikute molekulid:

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O.$$

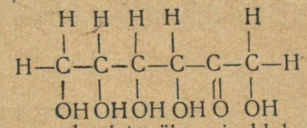
See protsess toimub pidevalt taimedes. Selle tulemusel tekivad kõrgemad süsivesikud (tärklis, tselluloos jt.).

Levik looduses ja kasutamine. Glükoos on taime- ja loomariigis väga levinud. Teda leidub suuremal või väiksemal hulgal peaaegu kõigis taim- ja loomorganismide kudedes. Palju on teda magusate puuviljade, eriti aga viinamarjade mahlas. Seepärast nimetataksegi glükoosi viinamarjasuhkruks. Glükoosi tähtsus elusorganismis on väga suur: tema oksüdeerumisel vabaneb organismi elutegevuseks vajalik energia.

Glükoosi tarvitatakse meditsiinis, kondiitritoodete valmistamisel, tekstiili- ja nahatööstuses (riidele ja nahale läike andmiseks) ning peeglitööstuses.

Tehnikas saadakse glükoosi tärklisest (vt. tärklis).

Fruktoos.* Peaaegu kõigis taimedes, magusates marjades ja puuviljades ning mees leidub glükoosi kõrval ka tema isomeeri — fruktoosi ehk puuviljasuhkrut, mille struktuurivalem on



ehk $CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$.

Nagu valemist näha, sisaldab fruktoosi molekul ühevalentse rühma —CHO asemel kahevalentset rühma $\diagup\!\!>C=O$.

Fruktoos oksüdeerub palju raskemini kui glükoos. Tugeval oksüdeerimisel tema molekul laguneb.

Fruktoos on harilikes tingimustes tahke kristallaine, mille sulamistemperatuur on 102...104 °C. Ta on magusam kui glükoos. Fruktoosi saadakse sahha-

* Koostanud tõlkija.

roosi hüdrolüüsimisel. Suure magususe tõttu kasutatakse teda toiduainete tööstuses.

Sahharoos. Koostis ja omadused. Sahharoosi molekulaarvalem on $C_{12}H_{22}O_{11}$. Struktuurivalemit me selle keerukuse tõttu siin ei esita.

Sahharoos on kõigile hästi tuntud harilik suhkur. Füüsikalistelt omadustelt sarnaneb ta glükoosiga. Ta on glükoosist magusam valge kristallaine, mis lahustub hästi vees. Ettevaatlikul soojendamisel sulab sahharoos temperatuuril 150 ... 160 °C. Kestval soojendamisel värvub ta kollaseks, jahtumisel hangub läbipaistvaks amorfseks massiks. Tugevamal kuumutamisel see mass pruunistub ja muutub karamelliks, veel tugevamal kuumutamisel söestub. Tekkiv süsi koosneb peaaegu puhtast süsinikust.

Sahharoosi reageerimisel metalloksiididega tekivad sahharaadid. See näitab hüdroksüülrühmade olemasolu tema molekulis. Erinevalt glükoosist ei anna sahharoos hõbepeeglireaktsiooni. Järelikult puudub tema molekulis aldehüüdrühm.

Levik looduses. Saamine. Sahharoos on looduses laialt levinud. Pole sellist taime, mis ei sisalda väiksemal või suuremal hulgal sahharoosi. Eriti palju on sahharoosi suhkruroo mahlas (14 ... 26%), samuti suhkrupeedi mahlas (16 ... 20%). Tunduval hulgal sisaldavad sahharoosi maisivarred ning paljud puu- ja aedviljad (melonid, arbuusid, ploomid, porgandid). Ka mõne puuliigi (vahtra, kase, palmide) mahlas on rohkesti sahharoosi.

Troopikamaades saadakse sahharoosi suhkruroost, mõõduka kliimaga maades (nende hulgas Nõukogude Liidus) suhkrupeedist. Seetõttu nimetatakse sahharoosi ka roosuhkruks ja peedisuhkruks.

Tärklis. Levik looduses, füüsikalised omadused ja ehitus. Tärklis kuulub taimeriigis kõige rohkem levinud ainete hulka. Teda leidub mitmesuguste taimede seemnetes, kudedes ja juurtes. Eriti palju tärklist sisaldavad kartulimugulad (umbes 20%) ja kõrsviljaterad (kuni 80%). Tärklis on taimede toiduvaruaine.

Tärklis esineb valge pulbrina, mis ei lahustu vees; kuumas vees pundudes moodustab ta kliistri. Taimedes sisaldub tärklis teradena. Varem arvati, et tärklis on amorfne aine. Nüüd aga on selgunud, et tärklisetera on peenikeste nõeljate kristallide kerakujuline kogum.

Tärklis on väga hügroskoopne. Tema tihedus on 1,60 ... 1,65.

Tärklis ei ole koostiselt ühtne aine. Ta koosneb kahest kõrgmolekulaarsest ainest. Tera siseosa moodustab amüloos, mida katab kestana amülopektiin. Mõlema aine molekulid koosnevad paljudest lülidest $C_6H_{10}O_5$ (glükoosi jääkidest), mis amüloosis moodustavad sirgeid ja amülopektiinis tugevasti hargnenud ahelaid. Tärklise üldvalem on $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Keemilised omadused ja kasutamine. Tärklisele on iseloomulik see, et ta joodi toimel värvub siniseks. Tärklis hüd-

rolüüsub soojendamisel hapetega, samuti fermentide toimel, mida leidub taimedes ja mida eritavad loomade seedeelundite näärmed. Hüdrolüüs kulgeb järk-järgult rea vaheastmete kaudu. Tema lõppproduktiks on glükoos:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

Tärklis on tähtis toitaine, samuti kasutatakse teda paljudes tööstusharudes. Teda rakendatakse tekstiilitööstuses riide viimistlemisel. Selleks töödeldakse riiet tugevalt veega lahjendatud kliistriga ja valtsitakse. Tärklisest toodetakse dekstriini, siirupit, glükoosi ja etüülalkoholi. Tärklise hüdrolüüsi vaheprodukt dekstriin on liimaine ja leiab kasutamist sitsi trükkimisel.

Tärklise tekkimine looduses. Tärklis tekib süsihappegaasi omastamisel roheliste taimede poolt. See protsess toimub leherakkudes leiduva klorofülli osavõtul päikeseenergia mõjul. Lähteainete — süsihappegaasi ja vee muundumist tärkliseks võib kujutada järgmise lihtsustatud võrrandiga:

$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2.$$

Fotosüntees. * Roheliste taimede poolt päikeseenergia abil anorgaanilistest ainetest (süsihappegaasist, veest) orgaaniliste ainete sünteesimist nimetatakse fotosünteesiks. Peale tärklise sünteesivad taimed ka teisi oma elutegevuseks vajalikke orgaanilisi aineid (kõiki teisi süsivesikuid, orgaanilisi happeid ja nende soolasid, rasvu, valkusid jt.); mõnede nimetatud ainete ehitamiseks vajavad taimed mineraalsoolasid, mida nad omandavad mullast juurte kaudu.

Fotosüntees on endotermiline protsess, mille puhul neelduv valgusenergia muundub keemiliseks energiaks. Glükoosi sünteesi näiteks väljendab järgmine termokeemiline võrrand:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{klorofüll}]{\text{valgus}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 - 2823 \text{ kJ}.$$

Fotosüntees toimub ka kunstliku valguse mõjul. See asjaolu võimaldab kasvatada taimi mitte ainult kevadel ja suvel, vaid ka kasvuhoonetes sügisel ja talvel, kui päikesevalgusest fotosünteesiks ei piisa.

Taimedes toimuv fotosüntees on kõigi organismide elu aluseks.

Tselluloos. Levik looduses ja füüsikalised omadused. Tselluloos on taimerakkude kesta põhiaine. Enamik taimi sisaldab tselluloosi segus sideainetega (ligniini ja teistega). Peaaegu puhtast tselluloosist koosnevad puuvillakiud. Lina- ja kanepikiud koosnevad põhiliselt samuti tselluloosist. Okaspuidus on tselluloosi umbes 50%, lehtpuidus tunduvalt vähem.

Puhas tselluloos on valge, kiudse ehitusega, lõhnata ja maitseta, vees ja harilikes lahustites mittelahustuv aine.

Koostis ja ehitus. Tselluloosi molekul koosneb samuti nagu tärklise molekulgi glükoosi jääkidest $C_6H_{10}O_5$. Selliseid jääke ehk lülisid on tselluloosi molekulis väga palju — mitusada kuni mitukümmend tuhat. Seetõttu võib tselluloosi molekulmass ulatuda mitme miljoni ühikuni. Tselluloosil on sama valem mis tärklisel: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Et tema molekulid on kujult niiditaolised, siis moo-

* Koostanud tõlkija.

dustab ta kergesti kiude. Tselluloosi molekuli igas lülis $C_6H_{10}O_5$ on kolm hüdroksüülrühma. Seepärast kirjutatakse tselluloosi valemit ka kujul

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \quad \text{ehk} \quad \left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \right]_n$$

Keemilised omadused ja kasutamine. Nagu tärklis, nii hüdrolüüsub ka tselluloos soojendamisel lahjendatud hapetega, muundudes glükoosiks:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

Looduses toimub tselluloosi hüdrolüüs erilise fermendi mõjul mäletsejate loomade maos. Tehnikas hüdrolüüsitakse puitu väävel- või soolhappe abil. Leeliste suhtes on tselluloos väga püsiv. Külmas leeliselahuses ta pundub tugevasti ja moodustab leelisega ühendeid, mida nimetatakse leelistselluloosideks. Vee toimel lagunevad viimased kergesti, muundudes nõndanimetatud hüdrotselluloosiks. See aine sarnaneb koostiselt tselluloosiga, kuid on palju hügroskoopsem, värvub kergesti ja on keemiliselt vähem püsiv. Hüdrotselluloos tekib tehissiidi tootmisprotsessis.

Tselluloosi iseloomulikuks omaduseks on lahustuvus vask(II)-hüdroksiidi ammoniakaalses lahuses (Schweitzeri reaktiivis). Seda lahust kasutatakse vask-ammoniaaksiidi tootmisel.

Tselluloosi reageerimisel kontsentreeritud lämmastikhappega kontsentreeritud väävelhappe kui vett siduva katalüsaatori manulusel tekivad tselluloosi estrid, mida nimetatakse nitrotselluloosideks. Trinitrotselluloosi valem on järgmine:

$$\left[C_6H_7O_2 \begin{matrix} \diagup O-NO_2 \\ -O-NO_2 \\ \diagdown O-NO_2 \end{matrix} \right]_n$$

Harilikult saadakse tselluloosi nitreerimisel mono-, di- ja trinitrotselluloosi segu. Segu, mis sisaldab umbes 13% lämmastikku, nimetatakse püroksüliiniks. Pressitult tarvitatakse püroksüliini lõhkeainena mitmesugustel ehitustöödel. Etüülalkoholiga ja mõne teise ainega töödeldud püroksüliini nimetatakse suitsuta püssirohuks. See on plastiline mass, millest saab kergesti pressida torusid, linte jne.

Suurtes kogustes kasutatakse nitrotselluloosi tselluloidi, filmide ja kiiresti kuivavate nitrolakkide tootmisel.

Tselluloosi äädikhappeestreid, mida nimetatakse atsetüültselluloosideks, näiteks triatsetüültselluloosi $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$ kasutatakse tehissiidi ja lakkide tootmisel.

Tohutul hulgal kulub tselluloosi paberi tootmiseks. Paremaid paberisorte tehakse linasest ja puuvillasest toorainest, mis koosneb peaaegu puhtast tselluloosist. Odavamate paberisortide tooraineks on okaspuit. Tehnikas kasutatakse tselluloosi eraldamiseks mitmesuguseid menetlusi. Kõige levinum on sulfitimenetlus.

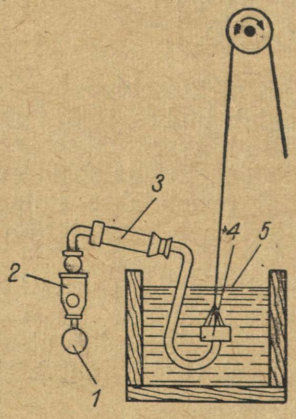
Sulfitimenetluse lähtematerjaliks on puit. Peenestatud puit paigutatakse suurtesse autoklaavidesse (300 m^3), kus teda soojendatakse («keedetakse») pikemat aega kaltsiumvesiniksulfiti lahuses. Puit laguneb seejuures ja lahustub osaliselt, temas sisalduv tselluloos aga jääb muutumatuks. Tselluloos eraldatakse lahusest, pestakse, vesi pressitakse välja, mass kuivatatakse ja suunatakse edasisele töötlemisele. Järelejäävast lahusest, nõndanimetatud sulfitlehelisest võib kääritamise teel saada etanooli (etüülalkoholi), sest ta sisaldab tunduval hulgal suhkuraineid.

Tehissiid. Tselluloosist valmistatakse mitut liiki tehissiidi: viskoossiidi, atsetaatsiidi ja vask-ammoniaaksiidi.

Viskoossiidi toodetakse sulfitimenetluse teel saadud tselluloosist (joon. 54). Esmalt töödeldakse tselluloosi naatriumhüdroksiidi kontsentreeritud lahusega ja siis süsinikdisulfiidiga, et teda muuta lahustuvaks — nn. ksantogenaadiks. Viimane lahustatakse naatriumhüdroksiidi lahjendatud (7%-lises) lahuses. Seejuures tekib veniv vedelik — viskoos. See surutakse läbi väga väikeste avadega varustatud filjeeri sadestusvanni, mis sisaldab lahjendatud väävelhapet. Hape neutraliseerib leelise ja tselluloos eraldub peente kiududena. Edasisel töötlemisel toodetatakse neist kiududest tehissiidi kangaid.

Staapelkiudude saamiseks lõigatakse siidniidid mõne sentimeetri pikkusteks osadeks. Saadavaid lühikesi kiude (staaplit) kedratakse koos hariliku villa või puuvillaga. Staapel teeb puuvillase riide pehmeks ja läikivaks. Staaplit sisaldavat villast riiet on kergem pesta.

Viskoosi surumisel sadestusvanni läbi kitsaste pilude saadakse



Joon. 54. Viskoossiidi tootmise skeem:
1 — viskoositoru; *2* — pump viskoosi edasisaatmiseks; *3* — filter; *4* — filjeer; *5* — sadestusvann

õhukest, läbipaistvat tselluloidpaberit, mis läheb peamiselt kondiitritoodete ja toiduainete, ravimite ja teiste saaduste pakkimiseks.

Atsetaatsiidi tootmisel lahustatakse tselluloosi äädikhappeester (atsetüültselluloos) atsetoonis. Saadav vedelik juhitakse filjeeri kaudu sooja õhu voolu, mis viib lahusti endaga kaasa. Sellist kiudude saamise meetodit nimetatakse kuivaks formeerimiseks. Atsetaatsiidi tootmiseks kasutatakse neid udemeid, mis jäävad puuvillataimede seemnetele pärast pikkade kiudude kõrvaldamist.

Vask-ammoniaaksiidi saamiseks lahustatakse tselluloos vask(II)hüdroksiidi ammoniakaalses lahuses. Saadav vedelik juhitakse filjeeri kaudu vanni, mis sisaldab sooja vett ja väävelhapet. Tselluloos eraldub lahusest niitidena. Ka vask-ammoniaaksiidi tooraineks on puuvillataimede seemnete udemed.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid aineid nimetatakse süsivesikuteks? Tuua näiteid. 2. Jutustada glükoosi a) koostisest, b) ehitusest, c) füüsikalistest omadustest, d) keemilistest omadustest, e) levikust looduses, f) kasutamisest tööstuses, g) bioloogilisest tähtsusest. 3. Mis on a) käärimine üldiselt, b) alkoholkäärimine, c) fermendid? 4. Jutustada sahharoosi a) koostisest, b) omadustest, c) levikust looduses, d) saamisest. 5. Jutustada tärklise a) levikust looduses, füüsikalistest omadustest ja ehitusest, b) keemilistest omadustest, c) bioloogilisest tähtsusest, d) kasutamisest tööstuses. 6. Jutustada tselluloosi a) koostisest ja ehitusest, b) levikust looduses ja bioloogilisest tähtsusest, c) füüsikalistest omadustest, d) kasutamisest tehnikas. 7. Kuidas saadakse a) viskoossiidi, b) atsetaatsiidi, c) vask-ammoniaaksiidi? 8. Kui palju glükoonhapet võib saada 0,5 mooli glükoosi oksüdeerimisel hõbeoksiidi ammoniakaalse lahusega? 9. Kui palju eraldub süsihappegaasi 2 mooli glükoosi alkoholkäärimisel?

§ 56. NITROÜHENDID. FENÜÜLAMIIN (ANILIIN). HAPPEAMIIDID

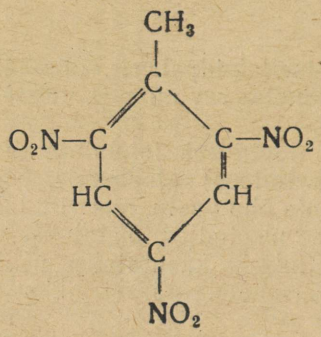
Nitroühendid. Lämmastikhappe toimel süsivesinikesse kontsentreeritud väävelhappe manulusel tekivad ained, mis kuuluvad nitroühendite klassi.

Nitroühendite funktsionaalseks rühmaks on ühevalentne radikaal $-NO_2$, *mida nimetatakse nitrorühmaks. Selle radikaali viimist molekulisse nimetatakse nitreerimiseks.*

Aromaatseid süsivesinikke saab kergesti nitreerida. Benseeni nitreerimisel näiteks tekib nitrobenseen:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Nitroühendeid võib vaadelda kui ühendeid, mis on tekkinud süsivesinike molekulide ühe või mitme vesiniku aatomi asendumisel nitrorühmadega. Nitrorühmade arvu järgi on need ühendid mono-, di- ja trinitroühendid. Viimaste hulka kuulub näiteks trinitrotolueen (trinitrotoluool ehk trotüül):



Nitroühendid, mille molekulid sisaldavad suuremal arvul nitrorühmasid, on lõhkeained. Nitroühenditel on suur praktiline tähtsus. Nad on vaheproduktideks teiste ainete, eriti värvainete tootmisel.

Nitrobenseen $C_6H_5NO_2$ on helekollane, veest veidi raskem vedelik (tihedus 1,2). Lõhnalt meenutab ta mandleid, lahustub halvasti vees ja on mürgine.

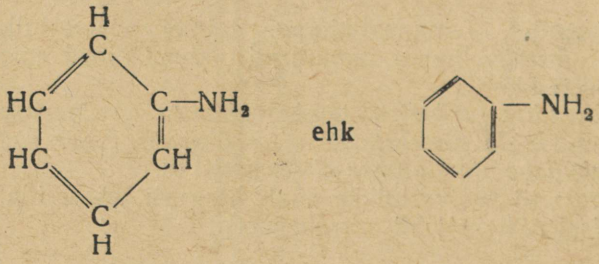
Nitrobenseeni toodetakse tööstuses suurel hulgal, sest ta on lähteaineks aniliini ja teiste ainete tootmisel.

Fenüülamiin (aniliin). Koostis, ehitus ja omadused. Fenüülamiini $C_6H_5NH_2$ võib vaadelda kui ühendit, mis on tekkinud nitrobenseeni $C_6H_5NO_2$ molekulis sisalduva nitrorühma $-NO_2$ asendumisel aminorühmaga $-NH_2$.

Aineid, mille molekulid sisaldavad süsivesiniku radikaaliga seotud aminorühma $-NH_2$, *nimetatakse amiinideks.* Amiinide nimetused tuletatakse neid moodustavate süsivesiniku radikaalide nimetustest, näiteks

CH_3NH_2 — metüülamiin, $C_2H_5NH_2$ — etüülamiin.

Aromaatsete amiinide lihtsaim esindaja on fenüülamiin ehk aniliin $C_6H_5NH_2$. Tema struktuur on järgmine:



Fenüülamiin on värvuseta, väga mürgine, õlitaoline vedelik, mis on veest raskem ja lahustub selles halvasti. Õhu käes värvub ta osalise oksüdeerumise tagajärjel esmalt kollaseks ja lõpuks pruuniks.

Saamine ja kasutamine. Aniliini saadakse silmapaistva keemiku N. N. Zinini poolt 1842. aastal leiutatud menet-

luse järgi, mille kohaselt nitrobenseeni $C_6H_5NO_2$ redutseeritakse vesinikuga selle tekkemomendil (atomaarse vesinikuga):

$$C_6H_5NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Aniliini tarvitatakse suurel hulgal aniliinvärvitööstuses.

Happeamiidid.* Happeamiidid on karboksüülhapete derivaadid, milles karboksüülrühma hüdroksüül on asendunud rühmaga $—NH_2$, mida eristamiseks amiinides sisalduvast sama koostisega aminorühmast nimetatakse amidorühmaks. Amiidide nimetused tuletatakse vastavate hapete nimetustest, kusjuures hapete rahvusvahelise nomenklatuuri puhul jäetakse sõna «hape» välja:

Hape	Amiid
metaanhape (sipelghape) HCOOH	metaanamiid (sipelghappeamiid) $HCONH_2$
etaanhape (äädikhape) CH_3COOH	etaanamiid (äädikhappeamiid) CH_3CONH_2

Tähtsaim happeamiid on karbamiid $CO(NH_2)_2$, mida võib vaadelda kui süsihappe H_2CO_3 $\left(\text{struktuurivalem } CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)$ diamiidi.

Karbamiid on valge, vees kergesti lahustuv kristallaine, mis sulab temperatuuril 133 °C. Ta tekib valkude lagunemise lõpp-produktina loomorganismides ja väljub organismist koos uriiniga (inimesel umbes 30 g ööpäevas).

Karbamiid oli esimene orgaaniline aine, mida saadi sünteetiliselt. Karbamiidi sünteesis esimesena saksa keemik F. Wöhler 1828. aastal.

Tööstuslikult saadakse karbamiidi käesoleval ajal ammoniaagi NH_3 ja süsinikdioksiidi CO_2 segu kuumutamisel kõrgel rõhul:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2—CO—NH_2 + H_2O.$$

Karbamiid on nõrgalt aluseliste omadustega ja moodustab soolasid mitmete hapetega. Kuumutamisel koos hapetega laguneb ta ammoniaagiks ja süsinikdioksiidiks. Samasugune lagunemisprotsess toimub bakterite fermentide mõjul.

Sisaldades 46% lämmastikku, on karbamiid kõige kontsentreeritum lämmastikväetis. Ühtlasi on ta kasutatav ka loomasöödana. Kariloomade söötmist sünteetilise karbamiidiga nimetatakse mõnikord «liha ja piima tootmiseks õhust», sest seda sööta valmistatakse keemiatehastes ammoniaagist ja süsihappegaasist, ammoniaaki aga omakorda saadakse õhulämmastikust.

Karbamiid ja selle derivaadid kondenseeruvad formaldehüüdiga, moodustades karbamiidvaike, millest toodetakse plastmasse — aminoplaste.

§ 57. VALKAINED

Kõige keerukamad ained nii ehituselt kui ka koostiselt on valkained.

Levik looduses ja tähtsus. Valgud on looduses laialdaselt levinud. Nad sisalduvad kõigis loom- ja taimorganismides, moodustades iga elusraku protoplasma ja tuuma põhilise osa. Valkudeta ei ole võimalik elu. Eriti palju on valke loomorganismides, kus nad moodustavad luustiku orgaanilise osa, kuuluvad lihas- ja närvikoe, naha, karvade, küünte jne. koostisse. Loomade küünised, sarved, kabjad ja sõrad ning lindude suled on koostiselt mitmesuguste valkude segud. Valke sisaldab veri ja piim. Valgud on kudede rakkude ehitusmaterjaliks. Ühtlasi on nad ka energee-

* Koostanud tõlkija.

tiliseks varumaterjaliks, sest liigsed valgud muunduvad organismis süsivesikuteks. Valgud kuuluvad fermentide koostisse.

Viimasel ajal on avastatud väljaspool rakkusid vabalt eksisteerivaid valke, millel on elu tunnused. Selliste valkude hulka kuuluvad mitmesuguseid haigusi tekitavate viiruste valgud.

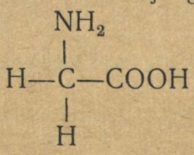
Taimed sisaldavad valke vähem kui loomad. Nende põhimassi moodustab teatavasti tselluloos. Taimede elutegevus on aga seotud nendes sisalduvate valkudega.

Valkude süntees lihtsamatest ainetest teostub ainult taimedes, mis kasutavad selleks protsessiks juurte kaudu mullast saadavat lämmastikku (liblikõielised taimed võivad kasutada ka õhulämmastikku). Loomorganismid pole suutelised valke sünteesima. Nad saavad valke taimse ja loomse toidu näol. Loomorganismis muunduvad toidus sisalduvad valgud uuteks valkaineteks, mis organismis oksüdeeruvad ja lagunevad. Seetõttu on valke sisaldav toit loomadele vältimatult vajalik.

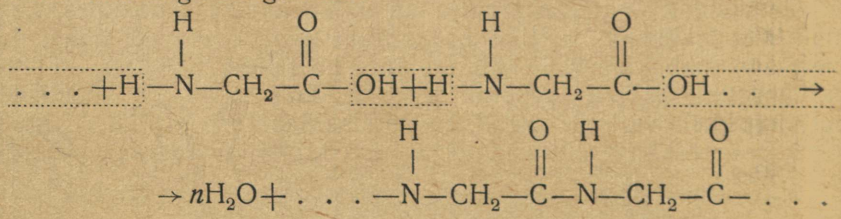
Koostis ja ehitus. Kõigi valkude koostisse kuuluvad süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik. Paljud valgud sisaldavad veel väävlit. Mõnedes valkudes on ka fosforit, joodi, rauda ja teisi elemente.

Valke on võrdlemisi vähe uuritud, sest neid on väga raske saada puhtal kujul. Valkude molekulmass võrdub kümnete ja sadade tuhandete ühikutega. Üksikutel valkudel ulatub see isegi mitme miljonini.

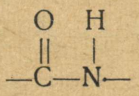
Esimesi andmeid valkude ehituse kohta võimaldas saada nende hüdrolüüsi protsessi tundmaõppimine. Valkude hüdrolüüsi lõppproduktideks on aminohapped — ained, millel on nii hapete kui ka amiinide omadused. Aminohapet võib vaadelda kui ühendit, mis on tekkinud karboksüülhappe süsivesiniku radikaali koostisse kuuluva vesiniku aatomi asendumisel aminorühmaga $-NH_2$. Niisugune ühend on näiteks aminoetaanhape (aminoäädikhape) $CH_2(NH_2)COOH$, mille struktuur on järgmine:



Et aminohapete molekulid sisaldavad kahte erinevat funktsionaalset rühma — karboksüül- ja aminorühma, siis on nad suutelised üksteisega reageerima:



Ühe molekuli karboksüülrühm reageerib teise molekuli aminorühmaga, kusjuures eraldub vesi. Tekkivaid aineid nimetatakse polüpeptiidideks. Viimased sarnanevad mõne omaduse poolest valkudega. Mainitud põhjusel jõuti järeldusele, et valgu molekulide koostisse kuuluvad polüpeptiidsed ahelad, millele on iseloomulikud aatomirühmad



Mitme molekuli ühinemist, mille puhul eraldub vesi või mõni teine madalmolekulaarne aine, nimetatakse polükondensatsiooniks.

Omadused. Valgud on tahked ained. Suurem osa neist on amorfsed. Ainult väheseid valke on saadud kristalsel kujul. Valgud ei sula ega aurustu temperatuuri tõusmisel. Nõrk soojendamine muudab (denatureerib) neid. Kõrgel temperatuuril nad lagunevad, levitades kõrbeva liha või sulgede lõhna. Selle tunnuse järgi saab villast riiet eristada puuvillasest.

Mõned valgud lahustuvad puhtas vees, mõned ainult soolade, hapete või leeliste manulusel. Alkoholides on nad peaaegu kõik lahustumatud. Neile on iseloomulikud kolloidlahused, mis ei ole suutelised loomsest kilest (näiteks põieseinast) läbi tungima. Mõningate soolade lisamisel valkude vesilahustele toimub valkude sadestumine (hüübimine); seejuures jäävad valgud muutumatuks ja neid saab uuesti lahustada (pöörduv hüübimine).

Hüübimisvõime on valkude tüüpiline omadus. Ühed valgud hüübivad soojendamisel, teised hapete ja peaaegu kõik alkoholide mõjul. Peale selle hüübivad mõned valgud teatavate fermentide toimel. Kui näiteks veri väljub soonest, siis tekib temas eriline ferment, mille mõjul hüübib üks vere valkudest — fibrinogeen. Soojendamisel hüübivad valgud pöördumatult ja neid ei saa enam endisse olekusse tagasi viia. Valkude hüübimise tõttu mõjub kõrge temperatuur kõigile elusorganismidele hävitavalt.

Enamik valke on amfoteersed ained. Analoogiliselt aminohapetega, mille jäägid kuuluvad valgu molekulide koostisse, võivad valgud reageerida nii hapetega kui ka leelistega, moodustades soolataolisi ühendeid.

Valkudele on iseloomulikud mõned värvusreaktsioonid; neist nimetame ksantoproteiini- ja biureedireaktsiooni. *Ksantoproteiinireaktsiooni* puhul värvub valk kontsentreeritud lämmastikhappe toimel kollaseks. See reaktsioon viitab benseenirühmituse olemasolule valkaines. Toimides valkainete molekulides sisalduvatesse aromaatsete aminohapete jääkidesse, muundab lämmastikhape need kollase värvusega nitroühenditeks. Kontsentreeritud lämmastikhappe tilkade sattumisel nahale tekib ksantoproteiinireaktsiooni tõttu kollane värvus (kreeka keeles *ksantos* — kollane).

Ammoniaagi või leelise vesilahuse lisamisel muutub lämmastikhappest tingitud kollane värvus oranžiks.

Biureedireaktsioon. Leelise ja mõne tilga vaskvitrioli lahjendatud lahuse toimel valgu lahusesse tekib violetne värvus. Reaktsiooni nimetus tuleneb sellest, et niisugune reaktsioon on iseloomulik lämmastiku ühendile biureedile.

Valkude kasutamine. Kõige rohkem kasutatakse valke toiduks. Tööstuses on nad tähtsad toorained. Juba ammusest ajast kasutatakse villa ja siidi riide tootmisel, loomade sarvi ja kilpkonnade kilpe nööpide, kammide jne. valmistamisel. Loomanahkadest valmistatakse pärast vajalikku töötlemist jalatseid ja rõivaid. Toornahkade töötlemise ülesandeks on muuta neis leiduvad valgud lahustumatuks, teha nad vastupidavaks, pehmeks ja elastseks. Kontidest, kõhredest, kõõlustest ja nahajäätmetest veega keetmise teel eraldatud valke kasutatakse liimidena.

Kõige puhtamat liimi nimetatakse želatiiniks. Viimast tarvitatakse kondiitritoodete valmistamisel ning fotopaberite ja filmide tootmisel. Piimavalku, mida nimetatakse kaseiiniks, kasutatakse toorainena plastmassi (galaliidi) ja tehisvilla tootmisel.

Valkude sünteesi probleem. * Nagu nägime, koosneb valgu molekul suurest arvust aminohapete jääkidest, mis on omavahel seotud väga erinevate sidemetega. Keemikute ees seisab ülesanne mitte ainult lagundada valke, vaid ka neid sünteesida. Kaasaegne orgaaniline keemia tunneb küll mitmesuguseid meetodeid polüpeptiidide sünteesimiseks, valkaineid aga ei ole teadlastel seni veel õnnestunud otsese sünteesi teel luua.

Üheks raskuseks selle ülesande lahendamisel on võimalike isomeersete sünteesiproduktide tohutu suur arv. Kahekümnest erinevast aminohappest võib näiteks moodustuda $2{,}3 \cdot 10^{18}$ erinevat polüpeptiidset ahelat, milles iga aminohappe jääk esineb ainult üks kord. Et aga tegelikult võib iga aminohappe jääk valgu molekulis esineda ka rohkem kui üks kord ning valgud võivad üksteisest erineda aatomite ruumilise asetuse poolest, siis on see arv veel palju suurem.

Nagu on selgunud, toimivad organismides esinevad fermendid mitte ainult lagundavalt, vaid ka sünteesivalt. Selliste fermentide abil on viimasel ajal valkude hüdrolüüsi produktidest saadud lähtevalgutaolisi aineid. Protsessi õnnestus teostada kõrgel rõhul.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid aineid nimetatakse a) nitroühenditeks, b) amiinideks, c) valkudeks? 2. Jutustada nitrobenseeni a) koostisest, b) ehitusest, c) saamisest, d) omadustest, e) kasutamisest. 3. Jutustada fenüülamiini (aniliini) a) koostisest, b) ehitusest, c) saamisest, d) kasutamisest ja tähtsusest tehnikas. 4. Jutustada aniliini sünteesist. Kelle nimega on seotud see süntees? Mis tähtsus oli aniliini sünteesil tehnikas? 5. Jutustada valkude a) levikust looduses ja tähtsusest, b) elementaarkoostisest ja ehitusest, c) omadustest, d) kasutamisest, e) hüdrolüüsist ja sünteesist. 6. Missuguseid aineid nimetatakse aminohapeteks? Tuua näiteid. 7. Missugused on aminohapete keemilised omadused? 8. Mida nimetatakse a) biureedireaktsiooniks, b) ksantoproteiinireaktsiooniks? 9. Arvutada nitrobenseeni protsentuaalne koostis. 10. Kui palju aniliini võib saada 6 moolist nitrobenseenist, kui tegelik saagis moodustab 80% teoreetilisest?

---

* Koostanud tõlkija.

XVIII PEATÜKK

Sünteetilised kõrgmolekulaarsed ained (polümeerid)

§ 58. ÜLDINE ÜLEVAADE POLÜMEERIDEST

Koostis, molekulmass ja struktuur. Kõrgmolekulaarseteks aineteks ehk polümeerideks nimetatakse suure molekulmassiga keemilisi ühendeid.

Looduslikud polümeerid on valgud, tselluloos, tärklis ja teised. Keemia ja tehnika saavutused viimaste aastakümnete jooksul on võimalikuks teinud polümeeride kunstliku saamise.

Molekulmassi mõiste on polümeeride puhul teistsugune kui madalmolekulaarsete ühendite puhul, sest polümeerid ei koosne ühesuurustest molekulidest, vaid kujutavad enesest erineva massiga molekulide segu. See, mida nimetatakse polümeeri molekulmassiks, on keskmine molekulmass.

Polümeeride molekulide ehitus on võrdlemisi lihtne. Nad koosnevad paljudest ühesugustest elementaarlülidest. Polüetüleeni molekulis näiteks on selliseks lüliks $-CH_2-CH_2-$. Polüetüleeni valem on $(-CH_2-CH_2-)_n$.

Polümeeri molekulis sisalduvate elementaarlülide arvu n nimetatakse polümerisatsiooniastmeks ehk polümerisatsioniteguriks. Ühel ja samal polümeeril võib olla mitmesugune polümerisatsiooniaste. See sõltub polümerisatsiooniprotsessi tingimustest, polümeeri töötlemisviisist ja muudest asjaoludest.

Lülide asetuse järgi molekulis võib polümeeri struktuur olla kas lineaarne või kolmemõõtmeline (ruumiline). Lineaarset struktuuri kujutab järgmine skeem, milles elementaarlüli on tinglikult tähistatud tähega A:

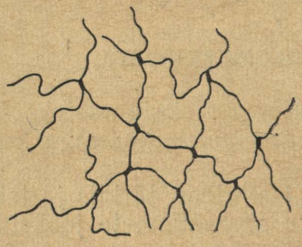
—A—A—A—A—A—

Selline struktuur on polüetüleenil. Lineaarsed molekulid kujutavad endast pikki, niiditaolisi, painduvaid aatomiahelaid, mille pikkus on umbes tuhat korda suurem ristläbimõõdust. Kolmemõõtmelise struktuuri puhul on polümeeri lineaarsed molekulid teiste aatomite või radikaalide abil harilike valentssidemete kaudu «kokku õmmeldud» suuremateks molekulideks. Kolmemõõtmelise struktuuriga polümeer on näiteks kummi, milles loodusliku kaut-

šuki lineaarsed molekulid on «kokku õmmeldud» väävli aatomite abil (joon. 55).

Omadused. Kõik polümeerid on mittelenduvad ained, mida ei saa destilleerida. Soojendamisel sulavad ühed polümeerid lagunemata, teised lagunevad. Polümeeride sulamine toimub omapäraselt: nad ei sula kindlal temperatuuril, vaid teatavas temperatuurivahemikus. Mõned neist ei sula, vaid ainult pehmenevad veidi.

Lineaarse struktuuriga ained on elastsed ja painduvad, sulavad ja lahustuvad. Paljusid neist saab lahusest või sulamassist välja tõmmata peenikeste, painduvate ja vastupidavate niitidena.



Joon. 55. Vulkaniseeritud kautšuki ehitus (looklevad kautšuki ahelmolekulid on väävli aatomitega «kokku õmmeldud»)

Kolmemõõtmelise struktuuriga polümeerid on mehhaaniliselt tugevamad ja sulavad ainult kõrgel temperatuuril; soojendamisel paljud neist lagunevad; harilikes lahustites lahustuvad nad halvasti või ei lahustu üldse; kiude nad ei moodusta.

Polümeeri tugevus sõltub ka teistest teguritest, eriti molekulide asetusest üksteise suhtes. Kui molekulid asetsevad ridadena, siis on nende omavaheline külgetõmme tugevam. Molekulide korratu asetuse puhul on külgetõmme nõrgem ning polümeeri tugevus järelikult väiksem.

Kõrgmolekulaarsete ainete sünteesi põhilised meetodid. Polümeere saadakse kahel viisil: polümerisatsiooni ja polükondensatsiooni teel.

Polümerisatsioon. *Polümerisatsiooniks nimetatakse madalmolekulaarsete ainete (monomeeride) molekulide ühinemist kordsete sidemete kohal, kusjuures tekivad keerukama ehitusega polümeeride molekulid.*

Lihtsa polümerisatsiooni korral ühinevad üksteisega ühe monomeeri molekulid. Näitena võib nimetada polüetüleeni tekkimist.

Kopolümerisatsiooniks nimetatakse vähemalt kahe monomeeri molekulide ühinemist.

Kopolümerisatsiooni näitena nimetame butadieenstüroolkautšuki tekkimist butadieenist $CH_2=CH-CH=CH_2$ ja fenüületeenist (stüroolist) $CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}$ (vt. lk. 275). Kopolümerisatsiooni tulemusel

tekkiva polümeeri makromolekul koosneb vähemalt kahte liiki elementaarlülidest. Toodud näite puhul on sellisteks lülideks radikaalid

$$-CH_2-CH=CH-CH_2- \text{ ja } -CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-$$

Polükondensatsioon. *Polükondensatsiooniks nimetatakse polümeeride tekkimist monomeeridest, kusjuures eralduvad madalmolekulaarsed kõrvalproduktid (kõige sagedamini vesi).*

Eespool mainisime, et aminohapete vastastikusel toimel tekivad sel teel polüpeptiidid.

Polüetüleen. Polüisobutüleen. Tähtsaimate tehispolümeeride hulka kuuluvad polüetüleen ja polüisobutüleen.

Polüetüleen $(-CH_2-CH_2-)_n$. Kõrgmolekulaarne polüetüleen on kollakasvalge, plastiline, kerge, külmakindel aine. Kontsentreeritud leelised ja happed, kaasa arvatud vesinikfluoriidhape, temasse ei toimi. Polüetüleen on üks paremaid isoleermaterjale, mida kasutatakse raadio- ja televisioonitehnikas. Polüetüleenist valmistatakse keemiatööstuse jaoks mitmesuguseid armatuuridetaile, torusid, voolikuid ja teisi vajalikke tooteid.

Polüisobutüleen on 2-metüül-1-propeeni (isobutüleeni) polümeer. Isobutüleen $CH_2=C(CH_3)_2$ on värvuseta gaas (veeldumistemperatuur —69 °C), mida saadakse nafta töötlemisel tekkivatest gaasidest. Esmakordselt sünteesis selle aine A. M. Butlerov 1868. aastal.

Katalüsaatorite ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ jt.) toimel isobutüleen polümeriseerub. Olenevalt tingimustest saadakse erineva molekulmassiga polümeere, alates viskoossetest vedelikest ja lõpetades tahkete elastsete materjalidega. Tööstus vajab kõrgmolekulaarset tahket polümeeri. Polüisobutüleen on keemiliselt vastupidav ja veekindel. Tavalistes tingimustes on ta püsiv peaaegu kõigi hapete, leeliste ja halogeenide suhtes. Teda kasutatakse korrosioonivastase kattena. Polüisobutüleenist plaatide abil tehakse põrandaid, vundamente, tunneleid jne. veekindlaks.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Jutustada polümeeride a) molekulmassist ja struktuurist, b) omadustest ning omaduste ja ehituse vahelisest sõltuvusest, c) põhilistest sünteesimismeetoditest. 2. Mis on a) polümerisatsioon, b) polümerisatsiooniaste, c) monomeerid, d) kopolümerisatsioon, e) kopolümeerid, f) polükondensatsioon? Tuua näiteid tähtsamatest monomeeridest. 3. Jutustada a) polüetüleeni, b) polüisobutüleeni koostisest, ehitusest, saamisest, omadustest ja kasutamisest.

§ 59. SÜNTEETILISED KAUTŠUKID

Nõukogude Liit oli esimene riik, kus teostati kautšuki sünteesi.

Sünteetilise kautšuki tootmine koosneb kahest põhilisest protsessist: monomeeride — kautšukogeenide saamisest ja nende polümeriseerimisest. Kautšukogeenidena kasutatakse butadieeni (divi-

nüüli), klorobutadieeni (kloropeeni), 2-metüül-1,3-butadieeni (isopreeni), 2-metüül-1-propeeni (isobutüleeni) ja teisi, kopolümeriseerimisel ka fenüületeeni (stürooli), propeennitriili (akrüülnitriili) jne. Kautšukogeenide tootmise tooraineteks on nafta töötlemisel tekkivad gaasid, maa- ja naftagaasid, atsetüleen, etüülalkohol jt. Tööstuslikult tähtsaim monomeer on käesoleval ajal butadieen, millest toodetakse üle 70% kõigist sünteetilistest kautšukitest.

Polümerisatsiooni teostatakse monomeeri soojendamise teel katalüsaatori manulusel. Soojendatakse tahket monomeeri, selle lahust või vesiemulsiooni. Viimast töötlemisviisi rakendatakse kõige sagedamini. Sel puhul muutub monomeeri sisaldav emulsioon polümeeri suspensiooniks — sünteetiliseks lateksiks. Viimase koaguleerimisel saadakse kautšuk, mida pärast pesemist ja kuivatamist töödeldakse mehhaaniliselt.

Butadieenkautšukit, mis on üheks sünteetilise kautšuki põhiliigiks, saadakse butadieeni polümeriseerimisel naatriumi kui katalüsaatori manulusel. Teisi kautšukiliike saadakse butadieeni kopolümeriseerimisel stürooliga (butadieenstüroolkautšuk) ja akrüülnitriiliga (butadieennitriilkautšuk). Tööstuslikult on tähtsad veel kloropreenkautšuk, mis tekib kloropreeni polümeriseerumisel, ja butüülkautšuk, mida saadakse isobutüleeni kopolümeriseerimisel vähese hulga isopreeniga. Välja on töötatud menetlus isopreenkautšuki tootmiseks; see kautšukiliik on omadustelt lähedane looduslikule kautšukile.

Kaasajal toodetakse mitutkümmend liiki sünteetilist kautšukit. Mõned nendest kautšukiliikidest ületavad teatavate omaduste poolest (näiteks püsivuselt lahustite suhtes ja puhtuselt) looduslikku kautšukit. Viimane sisaldab alati mitmesuguseid lisandeid (valke, mineraalaineid jt.). Seetõttu on sünteetilisest kautšukist saadud eboniidid paremad isoleermaterjalid kui looduslikust kautšukist valmistatud eboniidid.

Sünteetilise kautšuki toodang moodustas 1958. aastal 40% maailma kautšukitoodangust.

Butadieenkautšuk $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$ on butadieeni polümeer. Butadieenkautšuk oli üks esimestest sünteetilistest kautšukitest ja ta on oma tähtsuse säilitanud tänapäevani. Teda sünteesis esimesena akadeemik S. V. Lebedev Nõukogude Liidus. Tööstuslikult hakati Nõukogude Liidus sünteetilist kautšukit S. V. Lebedevi menetluse järgi tootma 1932. aastal. See menetlus jaguneb kaheks staadiumiks:

a) butadieeni saamine etanoolist (etüülalkoholist)

$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O+H_2;$$

b) butadieeni polümeriseerimine naatriumi kui katalüsaatori manulusel

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

Butadieenkautšuki tootmiseks S. V. Lebedevi menetluse järgi kulub väga palju etüülalkoholi. Kuni viimase ajani saadi seda teraviljast ja kartulitest. Kaasajal püütakse toidutooraineid üha suuremal määral asendada mittetoiduliste toorainetega. Selle ülesande lahendamiseks on kaks teed: etüülalkoholi tootmine mittetoidulistest toorainetest ja butadieeni saamine mitte etüülalkoholist, vaid mingitest teistest ainetest. Suurel hulgal annab etüülalkoholi käesoleval ajal hüdrolüüsitööstus. Etüülalkoholi saadakse ka etüleeni hüdratiseerimisel väävelhappe või mõne tahke katalüsaatori manulusel. Uusimaks butadieeni tootmise menetluseks on naftagaasist eraldatud butaani dehüdrogeenimine:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2.$$

Butadieenkautšukist valmistatakse väga mitmesuguseid tooteid: lennuki-, auto- ja jalgrattakumme, kummijalatseid, -mantleid ja -kindaid, laste mänguasju, elektriisolatsioonimaterjale jne.

Butadieenstüroolkautšuk. Butadieenstüroolkautšuk on butadieeni $CH_2=CH-CH=CH_2$ ja stürooli $CH_2=CH-C_6H_5$ kopolümeer:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+CH_2=CH$$
$$|$$
$$C_6H_5$$
$$+CH_2=CH-CH=CH_2+CH_2=CH+\ldots\rightarrow$$
$$|$$
$$C_6H_5$$
$$\rightarrow(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH-$$
$$|$$
$$C_6H_5$$
$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH-\ldots)_n.$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

Kopolümerisatsioonimeetod võimaldab saada aineid, millel üheaegselt on erinevate polümeeride väärtuslikud omadused. Nõnda on butadieenstüroolkautšuk palju tugevam kui butadieenkautšuk ja läheneb kulumiskindluselt looduslikule kautšukile. Butadieenstüroolkautšukit kasutatakse autokummide, transportöörilintide ja mitmesuguste teiste tehniliste toodete valmistamiseks.

Silikoonkautšuk. * Silikoonkautšuk on polümeer, mille niiditaolised molekulid koosnevad vahelduvatest hapniku ja räni aatomitest ning viimastega seotud süsivesiniku radikaalidest. Tema molekuli struktuuri kujutab järgmine skeem, kus R tähistab süsivesiniku radikaali:

$$\ldots-O-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-\ldots$$

* Koostanud tõlkija.

Orgaanilisi aineid, mille molekulid sisaldavad räni aatomeid, nimetatakse räniorgaanilisteks aineteks. Silikoonkautšuk on seega räniorgaaniline polümeer.

Räniorgaanilised polümeerid on tugevad ja vastupidavad. Mida suurem on sellise polümeeri molekulmass, seda suurem on ka tema elastsus ja mehhaaniline tugevus.

Silikoonkautšuki elastsus säilib temperatuurivahemikus —60 °C kuni 250 °C. Ta on vastupidav osooni, bensiini ja õlide toimele.

Silikoonkautšukit tarvitatakse seadmetes, kus on tegemist väga madala või kõrge temperatuuriga.

Küsimusi ja ülesandeid. Jutustada sünteetiliste kautšukite a) põhilistest tootmisprotsessidest, b) tähtsamatest liikidest, koostisest, omadustest ja rakendamisaladest.

§ 60. PLASTMASSID

Üldandmeid. *Plastmassideks nimetatakse plastilisi materjale, mida saadakse kõrgmolekulaarsetest orgaanilistest ainetest, nõndanimetatud vaikudest.*

Plastilisuseks nimetatakse tahkete ainete võimet muuta oma kuju välisjõu toimel ja säilitada omandatud kuju pärast selle jõu toime lakkamist. Aine (või materjali) plastilisus ilmneb teataval kindlal temperatuuril. Plastmasside tehniliselt väärtuslikuks omaduseks on see, et nad kõrgel temperatuuril on kergesti vormitavad, jahtumisel aga kaotavad plastilisuse. See võimaldab plastmassidest toota igasuguse soovitava kujuga esemeid.

Plastmasside koostis võib olla mitmesugune. Nõndanimetatud lihtplastmassid koosnevad ainult ühest teatavast vaigust. Niisugune plastmass on näiteks polüetüleen. Enamik plastmasse, nõndanimetatud liitplastmassid aga sisaldavad peale vaigu veel teisi aineid: täiteaineid, plastifikaatoreid, määrdeaineid ja värvaineid.

Vaik on plastmassi tähtsaim koostisosa, millest sõltuvad plastmassi põhilised omadused. Täiteained (puidujahu, paber, riie, asbest jt.) annavad plastmassile nõutavaid mehhaanilisi, füüsikalisi ja teisi omadusi. Plastifikaatorid suurendavad materjali plastilisust (muudavad teda vähem rabedaks ja paremini töödeldavaks). Määrdeõlid (oleiinhape, kaltsiumstearaat jne.) väldivad plastmassi kleepumist vormi siseseina külge toodete valmistamisel. Värvained annavad massile soovitava värvuse. Keeruka koostisega plastmassid on näiteks fenoplastid ja aminoplastid.

Plastmasside töötlemine sõltub nende käitumisest soojendamisel. Termoplastiliste plastmasside töötlemismenetlustest nimetame valamist rõhu all, valtsimist ja ekstrusiooni (surumist läbi avauste).

Termoplastilisteks nimetatakse selliseid plastmasse, mis soojendamisel muutuvad pehmeks, plastiliseks ja kergesti vormitavaks ning jahtumisel kõvastuvad, ilma et nad kaotaksid esialgseid omadusi.

Kuumpressimise menetlusel töödeldakse termoreaktiivseid plastmasse. *Termoreaktiivsed plastmassid on materjalid, mis soojendamisel ei pehmene, vaid muutuvad sulamatuks ja lahustumatuks.*

* Plastmasse on väga palju. Vaatleme nendest polütetrafluoretüleeni, polümetüülmetakrülaati, polüstürooli, fenoplaste (fenoolformaldehüüdplastmasse) ja aminoplaste.

Polütetrafluoretüleeni ehk fluorplasti-4 saadakse tetrafluoroeteeni (tetrafluoretüleeni) $CF_2=CF_2$ polümeriseerimisel emulsioonis. Ta on valge raske aine (tihedus 2,2). Teda iseloomustab suur kuuma- ja külmakindlus ning keemiline vastupidavus.

Fluorplast-4 on sobiv materjal kasutamiseks keemiamasinaehituses, elektrotehnikas ja mujal, kus masinad töötavad agressiivses keskkonnas või väga madala ja kõrge temperatuuri tingimustes.

Polümetüülmetakrülaati saadakse metüül-2-metüülpropenaadi (metüülmetakrülaadi) ** $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ polümeriseerimisel. Polümetüülmetakrülaat on tuntud orgaanilise klaasi ehk pleksiklaasi nimetuse all.

Orgaaniline klaas on läbipaistev värvuseta klaasjas mass. Ta on vastupidav vee, hapete, leeliste, bensiini ja õlide toimele, elastne ja löögitugev. Ta laseb läbi 73,5% päikesevalguse ultraviolettkiirtest (kvartsklaas 100%, harilik silikaatklaas 0,6%). Mehhaaniliselt on teda kerge töödelda. Kõigi nende väärtuslike omaduste tõttu tarvitatakse orgaanilist klaasi laialdaselt. Temast valmistatakse lennuki- ja autokabiinide klaase, mitmesuguste seadiste kaitseklaase jne.

Polümetüülmetakrülaadi pulbrist tehakse hamba- ja silmaproteese, prilliklaase ja mitmesuguseid majapidamisesemeid. Polümetüülmetakrülaadi emulsioonidega immutatakse riiet ja paberit.

Polüstürool, mida saadakse fenüületeeni (stürooli) $CH_2=CH(C_6H_5)$ polümeriseerimisel (vt. § 51), on üks levinumaid plastmasse. Ta on valge pulbriline või läbipaistev klaasitaoline termoplastiline materjal. Tugevad happed ja leelised polüstüroolile ei mõju. Mitmes orgaanilises lahustis polüstürool lahustub.

Heade dielektriliste omaduste tõttu tarvitatakse polüstürooli raadio- ja elektriaparatuuri detailide valmistamisel. Temast toodetakse happekindlaid torusid ja taarat, mitmesuguseid majapidamisesemeid, vahtplastmasse jne.

Polüstürooli puuduseks on väike kuumakindlus. Seda võimaldab suurendada mitmesuguste lisandite kasutamine, samuti stürooli kopolümeriseerimine teiste monomeeridega.

Fenoplaste toodetakse fenoolformaldehüüdvaikude baasil. Viimaseid saadakse fenooli C_6H_5OH ja metanaali (formaldehüüdi) HCHO mitmeastmelisel polükondenseerimisel happeliste või aluseliste katalüsaatorite manulusel. Sõltuvalt lähteainete hulkade vahekorrast ja katalüsaatori omadustest saadakse termoreaktiivseid resoolvaike (formaldehüüdi liia korral) või termoplastilisi novolakkvaike (fenooli liia korral). Kõrge temperatuuri mõjul muutub resoolvaik väga kõvaks resiitvaiguks.

Resoolvaikude baasil saadavad plastmassid on novolakkvaikudega võrreldes tunduvalt püsivamad kemikaalide ja vee suhtes ning paremad dielektrikud. Nendest nimetame faoliiti ja bakeliiti. Faoliidi täiteaineks on asbest. Teda kasutatakse peamiselt keemiatööstuse aparatuuri (mitmesuguste torude, kraanide, ventiilide), happekindla vooderdise jne. valmistamiseks. Bakeliidi tootmisel kasutatakse täiteainetena puidu- ja graniidijahu, paberit jne. Heade mehhaaniliste

* Koostanud tõlkija.

** Metüülmetakrülaat on metakrüülhappe (vt. § 53) ja metüülalkoholi ester.

ja elektriisolatsiooniliste omaduste tõttu leiab bakeliit laialdast kasutamist, eriti raadio- ja elektrotehnikas.

Aminoplastide aluseks on karbamiidformaldehüüdvaigud, mida saadakse karbamiidi $CO(NH_2)_2$ ja formaldehüüdi HCHO polükondenseerimisel vesilahuses happeliste või aluseliste katalüsaatorite manulusel.

Karbamiidformaldehüüdvaigud kuuluvad termoreaktiivsete vaikude hulka. Puhtad aminoplastid on värvuseta läbipaistvad ained, millele värvainete lisamise teel võib saada igasuguse värvusega materjale.

Aminoplastidest toodetakse mitmesuguseid laiatarbekaupu ja teisi esemeid, millelt ei nõuta veekindlust ja häid dielektrilisi omadusi. Nendest valmistatakse ka liime.

§ 61. SÜNTEETILISED KIUD

Kiudude liigitus. Kangaste tootmiseks ja muudeks otstarveteks kasutatavaid kiude liigitatakse looduslikeks ja keemilisteks kiududeks. Looduslike kiudude hulka kuuluvad need kiud, mida saadakse otseselt looduslikest materjalidest: puuvillast, linast, villast ja naturaalsiidist. Neid kiude, mida saadakse keemiliste meetodite rakendamisel, nimetatakse keemilisteks kiududeks. Viimased jagunevad omakorda tehiskiududeks ja sünteetilisteks kiududeks.

Tehiskiududeks nimetatakse selliseid kiude, mida saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ainete (näiteks tselluloosi või valkude) keemilise töötlemise teel.

Tehiskiudude hulka kuuluvad näiteks viskoos-, atsetaat- ja kaseiinkiud.

Sünteetilisteks nimetatakse kiude, mida toodetakse sünteetilistest polümeeridest.

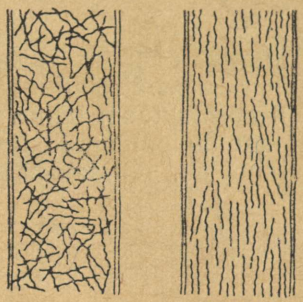
Sünteetiline kiud on näiteks kaproonkiud. Sünteetiliste kiudude saamiseks sünteesitakse esmalt monomeerid, need polümeriseeritakse ning polümeerid töödeldakse sünteetilisteks kiududeks.

Keemiliste kiudude ehitus ja tootmismenetlused. Tekstiilkiududelt nõutakse eeskätt suurt mehhaanilist tugevust. Aine tugevus oleneb temas mõjuvatest molekulidevahelistest külgetõmbejõududest. Teatavasti on need jõud seda suuremad, mida suuremad on molekulid ja mida lähemal nad üksteisele asetsevad.

Keemiliste kiudude tootmiseks kasutatavad polümeerid koosnevad korratult asetsevatest lineaarsetest molekulidest. Et muuta polümeeri struktuuri kiudseks ja suurendada tema tugevust, tuleb suurendada tema molekule ja muuta nende asetus korrapäraseks kiu pikisuunas (joon. 56). Ümberkujunduste hõlbustamiseks nõrgendatakse molekulidevaheliste jõudude toimet polümeeri sulatamise või lahustamise teel. Sellele vastab keemiliste kiudude tootmise kaks menetlust: ketramine sulamassist ja ketramine lahusest.

Sulamassist ketramisel surutakse sulatatud polümeer läbi filjeeri. Väljuvad peened niidikesed hanguvad jahtumisel, millele järgneb nende edasine töötlemine.

Sünteetiliste kiudude liigid ja kasutusalad. Paljusid sünteetilisi kiude toodetakse samadest monomeeridest, mis plastmassegi (polü-



Joon. 56. Lineaarsete makromolekulide asetus: vasakul korratu asetus, paremal korrapärane asetus kiu pikisuunas

etüleen-, polüpropüleen-, polüvinüülkloriid-, polüstürool- ja teised kiud). Need kiud erinevad vastavatest plastmassidest ainult molekulide suuruselt ja asetuselt.

Tähtsad sünteetilised kiud on kloriin ja kaproon.

Kloriinkiud. Seda kiudu saadakse polüvinüülkloriidist, mida täiendavalt klooritakse, et muuta polümeeri lahustuvamaks. See on vajalik viskoossete ketruslahuste saamiseks. Klooritud produkt lahustatakse atsetoonis. Lahus suunatakse filjeeri kaudu vette, mis lahustab atsetooni. Kloriin eraldub seejuures peenikeste niitide kujul.

Kloriinile on iseloomulik tulekindlus ja suur vastupidavus kemikaalidele, mistõttu teda kasutatakse keemiaaparatuuri ja filterriide valmistamisel. Et kloriin vees ei tursu ega mädane, siis valmistatakse temast kalavõrke. Kloriinist toodetakse spetsiaalset meditsiinilist pesu reuma, radikuliidi ja teiste haiguste ravimiseks. Sellise pesu ravitoime on tingitud elektrilaengutest, mis tekivad pesu hõõrdumisel vastu haige nahka. Kloriini puuduseks on väike kuumakindlus. Temperatuuril 80 . . . 90 °C kloriinkiud deformeerub ja laguneb. Seepärast ei tohi kloriinpesu triikida kuuma rauaga ega keeta.

Kaproonkiud (perloon, siloon). Kaproonkiudu toodetakse kõrgmolekulaarsest kaproonvaigust. Polümeeri koostist väljendab valem

$$\ldots -\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ldots$$

Nagu valemist nähtub, on vaigu makromolekulidel lineaarne struktuur. Nad sisaldavad umbes 200 aminokaproonlüli

$$-\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$$

Kaproonvaigu saamise lähteaineks on nõndanimetatud kaprolaktaam, mida on võimalik toota mitmesugustest võrdlemisi kergesti saadavatest ainetest: fenoolist, aniliinist, tsükloheksaanist.

Puhas kaprolaktaam on valge kristallaine, mille keemistemperatuur on normaalrõhul 258 °C ja sulamistemperatuur 69...71 °C. Kaprolaktaam lahustub peaaegu kõigis lahustites.

Kaproon kuulub polüamiidkiudude rühma, mille molekulidele on iseloomulikud nn. amiidsidemed

$$-C(=O)-N(H)-$$

Kaproonvaik sulab temperatuuril 200...220 °C. Kiude saadakse kergesti sulamassist.

Väärtuslike mehhaaniliste omaduste tõttu leiab kaproon laialdast kasutamist. Peale tehniliste toodete valmistatakse temast mitmesuguseid õmblus- ja trikootooteid, nagu sukki ja sokke, samuti kalapüügivahendeid, kunstharjast jne. Kaproonkiud on puuvillakiust kaks korda tugevam, ta ei tursu vees ja teda ei kahjusta koid. Kaproonesemeid pole tarvis pärast pesemist triikida: kiiresti kuivades omandavad nad sellise kuju, mis on neile antud vabrikus. Kaproonkedrus on 15...20 korda elastsem kui looduslikust siidist kedrus. Kaprooni kasutatakse ka plastmassina, millest valmistatakse mitmesuguseid mehhanismide detaile. Kaproonkiust kootud riide puuduseks on see, et ta ei ima niiskust.

Kaproonniidid on 4 korda kergemad kui viskoossiidi niidid, kuid nende tugevus on 2...3 korda suurem. Seetõttu valmistatakse kaproonist kerget langevarjuriiet, mis ei rebene järsust tõmbest langevarju avanemisel.

Väga tugev on kaproonist kord. Kui lõigata auto- või jalgrattakummi, siis võib näha punutud niite, mis on kummisse pressitud. See ongi nõndanimetatud kord. Sellistest niitidest valmistatakse paelu, mida immutatakse toorkummiga. Iga auto- ja jalgrattakumm koosneb hulgast sellistest kummiga immutatud paeltest, mis on risti üksteise peale asetatud. Need paelad etendavad kummis samasugust osa nagu raudsõrestik raudbetoonis.

* Sünteetilistest kiududest tuleb märkida veel polüakrüülnitriil- ja polüesterkiude.

Polüakrüülnitriilkiude saadakse propeennitriili (akrüülnitriili) $CH_2=CH-CN$ polümeriseerumisel tekkivast vaigust. Neid kiude tuntakse nitrooni ehk orlooni nimetuse all.

Polüakrüülnitriilkiudude iseloomulikeks omadusteks on elastsus, kergus (tihedus 1,13...1,16), tugevus, suur valgus- ja ilmastikukindlus. Viimase omaduse tõttu valmistatakse nendest autokatteid, purjesid, troopikavarustust jne. Teistest väärtuslikest omadustest tuleb mainida kuumakindlust (kuni 200 °C). Polüakrüülnitriilkiude ei kahjusta koid. Kemikaalidele on nad vähem vastupidavad kui teised sünteetilised kiud. Sageli tarvitatakse neid segus teiste kiudainetega. Neist valmistatakse mantliriiet, trikootooteid, tehiskarusnahka jne.

Polüesterkiududest tuntakse Nõukogude Liidus lavsaani (välismaades terüleeni, dakronit). Neid saadakse dimetüül-1,4-benseendikarboksülaadi (tere-

* Koostanud tõlkija.

ftaalhappedimetüülestri) $C_6H_4(COOCH_3)_2$ töötlemisel etaandiooliga (etüleenglükooliga) $CH_2OH—CH_2OH$ ja tekkiva produkti (dietüüloolterefta laadi) polükondenseerimisel.

Polüesterkiudude positiivsetest omadustest märgime tugevust, elastsust, kortsumatust, kuuma- ja valguskindlust ning mittehügroskoopsust. Väliselt sarnaneb lavsaan villaga, ületab aga seda kantavuselt.

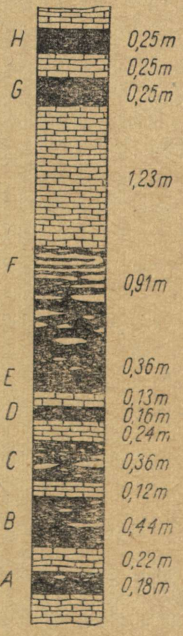
Kulumiskindlus on polüesterkiududel väiksem kui polüamiidkiududel (kaproonil, nailonil, perloonil). Ka tuleb nende puuduseks pidada asjaolu, et neid on raske värvida. Polüesterkiude lisatakse vähesel määral villale kõrgekvaliteedilise ülikonna- ja mantliriide tootmisel. Polüesterkiududest valmistatakse vihmamantleid ja trikootooteid.

Küsimusi ja ülesandeid. 1. Missuguseid kiude nimetatakse a) keemilisteks kiududeks, b) tehiskiududeks, c) sünteetilisteks kiududeks? Tuua näiteid. 2. Missuguseid nõudeid esitab kaasaja tehnika sünteetilistele kiududele? 3. Tuua näiteid sünteetilistest kiududest, kirjeldada nende omadusi ja näidata alad, kus neid kasutatakse. 4. Missugused paremused on sünteetilistel kiududel looduslike kiududega võrreldes?

XIX PEATÜKK

Eesti NSV keemiatööstus *

Käesolevas peatükis on antud lühike ülevaade Eesti NSV keemiatööstusest. Tema toodete saamise tehnoloogilisi protsesse on pealiskaudselt käsitletud ainult mõnel üksikul juhul.



Joon. 57. Põlevkivi leiukoha läbilõige. Põlevkivikihid on tähistatud ladina tähestiku suurte tähtedega

§ 62. PÕLEVKIVITÖÖSTUS

Eesti NSV tähtsaim maapõuevara on põlevkivi ehk kukersiit (viimane nimetus tuleneb Kukruse küla nimest).

Põlevkivi levik ja varud. Kaevandamiseks kõlblikud põlevkivilademed paiknevad Kirde-Eestis Kadrina ja Narva vahel. Nad jätkuvad Leningradi oblastis.

Põlevkivi ei esine ühtse massina, vaid tema kihid vahelduvad paksemate või õhemate lubjakivikihtidega (joon. 57). Kohati paljanduvad nad Tallinna—Narva maantee joonel. Lõuna pool laskuvad põlevkivikihid pikkamööda sügavamale.

Kahte ülemist kihti (G ja H) allmaakaevandustes ei kaevandata, sest F-kihil lasub paks ja kõva lubjakivilade; G- ja H-kihti kaevandatakse ainult lahtistes karjäärides. Tavaliselt kaevandatavate kihtide üldpaksus on keskmiselt 2 m ja põlevkivi varud nendes hinnangute järgi umbes 8,7 miljardit tonni.

Põlevkivi tekkimine. Eesti põlevkivi tekkis umbes 400 miljoni aasta eest paleosoilise aegkonna ordoviitsiumi ajastu keskpaiku. Tol ajal laius Eesti NSV territooriumil meri rikkaliku taimestikuga (eeskätt vetikatega), mikroorganismidega, madalamate selgrootute loomadega. Nende jäänustest tekkiski põlevkivi. Aegade jooksul mere põhi kerkis ja laskus, samuti muutus kliima. Kui temperatuur tõusis üle 15 °C, algas lubjabakterite intensiivne arenemine, mere põhja sadestus lubi ning tekkis lubjakivi (paas). Temperatuuri langemisel soikus lubjabakterite arenemine, algas uuesti orgaanilise muda (sapropeeli) sadestumine ja tekkis põlevkivi. Nii vaheldusid paekihid põlevkivikihtidega.

---

* Koostanud tõlkija.

Põlevkivi omadused ja koostis. Värvuselt on Eesti NSV põlevkivi kollakaspruun; murdekohal on näha kihilist ehitust. Põlevkivi kõvadus pole suur: teda saab isegi küünega kriimustada.

Põlevkivi keemiline koostis on muutlik: tumedamad sordid sisaldavad rohkem orgaanilist ainet ja vähem paasi, heledamad aga vastupidi. Keskmiselt sisaldab põlevkivi orgaanilist ainet ehk kerogeeni 43%, mineraalaineid 45% ja vett 12%.

Põlevkivi küteväärtus on väiksem nafta ja kivisöe küteväärtusest — keskmiselt 14 200 kJ/kg.

Põlevkivi kasutamise ajaloost. Põlevkivi tunti juba ammu, kuid tema tootmisele ja töötlemisele ei pööratud tähelepanu. Alles Esimese maailmasõja ajal, kui Petrograd oli ära lõigatud kütusebaasidest, tekkis huvi Eesti põlevkivi vastu: võeti proove ja katsetati õli tootmisega. Need katsed andsid positiivseid tulemusi.

Kodanliku vabariigi algaastail oli peamiseks kütuseks puit. Raudteed ja tehased vajasid aga suurel hulgal kütust. Metsi ähvardas kadu. Seetõttu hakati vedurite ja tehaste kütmiseks tarvitama põlevkivi.

1921. aastal ehitati Kohtla-Järvele katsetehas põlevkivi keemiliseks töötlemiseks ja mõni aasta hiljem õlivabrik.

Katsetehase saavutused õli tootmisel äratasid tähelepanu välismaa kapitalistide hulgas, kes pöördusid kodanliku valitsuse poole kontsessioonide saamiseks. Et kodanlikul valitsusel puudusid majanduslikud vahendid põlevkivitööstuse intensiivsemaks arendamiseks, siis tekkis riikliku ettevõtte kõrval rida välismaa kapitaliga töötavaid ettevõtteid.

1940. aastaks ulatus põlevkivi toodang 1,9 miljoni tonnini aastas, millest ligi kaks kolmandikku kasutati töötlemiseks, üks kolmandik otseseks põletamiseks. Põlevkivi töötlemise põhisaadusteks olid kütteõli, bensiin, immutusõli ja bituumen.

1940. aastal, seoses nõukogude võimu taastamisega Eestis, avanesid põlevkivitööstuse ees laiad arenguperspektiivid. Kuid uute kavade teostamise katkestas Suur Isamaasõda.

1944. aastal hävitasid põgenevad saksa okupandid põlevkivitööstuse — purustasid tehased ja seadmed, lasksid kaevandused vett täis, jätsid maha varemed.

Pärast sõja lõppu algas kiire taastamis- ja ülesehitustöö. Juba 1946. aastaks olid taastatud kõik kaevandused ja isegi ületatud 1939. aasta tase.

Sõjajärgsetel aastatel on ehitatud rida võimsaid kaevandusi ja lahtisi karjääre. Põlevkivi kaevandamine on mehhaniseeritud ja elektrifitseeritud, kaevuri tööviljakus mitmekordselt kasvanud.

Tähtsateks sündmusteks põlevkivitööstuses olid võimsa gaasitehase ehitamine ning õlitöötlemistehaste rekonstrueerimine ja laiendamine. Igal aastal saadetakse nüüd sadu miljoneid kuupmeetreid gaasi Kohtla-Järvelt torustiku kaudu Tallinna, Narva ja Leningradi.

Et põlevkivi on suhteliselt odav ja tema varud väga suured, siis ehitati Narva lähedale põlevkiviküttel töötav võimas Balti Soojuselektrijaam (koguvõimsusega 1 625 000 kilovatti) ning 1964. aastal alustati teise, veel suurema võimsusega soojuselektrijaama ehitamist. Siiski jääb põlevkivi ka tulevikus väärtuslikuks tooraineks keemiatööstusele.

Käesoleval ajal on põlevkivi töötlemine koondatud kahte ettevõttesse: V. I. Lenini nimelisse Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaati ja Põlevkivikeemiakombinaati «Kiviõli».

Põlevkivi keemiline töötlemine ja saadused. Põlevkivi kuumutamisel õhu juurdepääsuta laguneb tema orgaaniline osa (kerogeen). Seejuures tekivad gaasid, mis jahtudes osaliselt veelduvad, andes õli. Järele jääb tahke osa — koks.

Põlevkivi termilise töötlemise viise on kaks: kuumutamine temperatuurini 500 °C (utmine ehk poolkoksistamine) ja kuumutamine temperatuurini 1000...1200 °C (koksistamine). Utmise eesmärgiks on õli saamine. Temperatuuril 500 °C saadav utteõli (uttetõrv) on keemiliselt koostiselt lähedane kerogeenile. Temperatuuril 1000 °C või kõrgemal temperatuuril saadav koksitõrv eri-

neb tunduvalt uttetõrvast, eelkõige aromaatsete süsivesinike suure sisalduse poolest.

Meil kasutatakse peamiselt kahte tüüpi utmisseadmeid: generaatoreid ja tunnelahje.

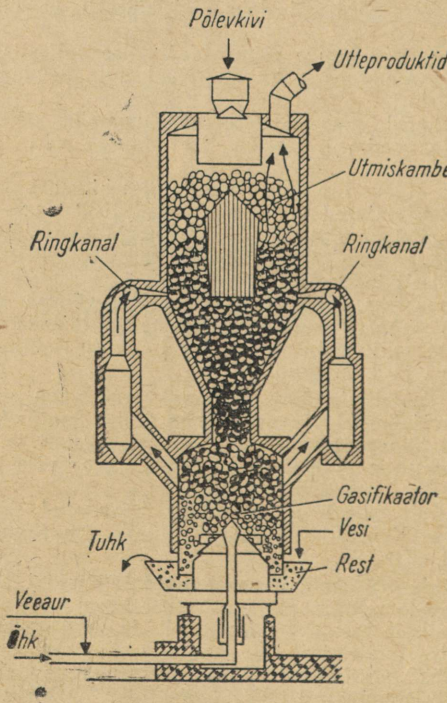
Generaator koosneb kahest tulekindlate tellistega vooderdatud silindrist: utmiskambrist ja gasifikaatorist, mis on omavahel ühendatud kitsama kaelusega (joon. 58). Utmiskambris toimub alt tõusvate kuumade gaaside mõjul põlevkivi utmine. Põlevkivist eralduvad lenduvad ained ning järele jääb poolkoks, mis vajub gasifikaatorisse. Viimases toimub poolkoksi gaasistamine. Selleks puhutakse gasifikaatorisse õhku ja veeauru, mille mõjul toimub reaktsioon

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2.$$

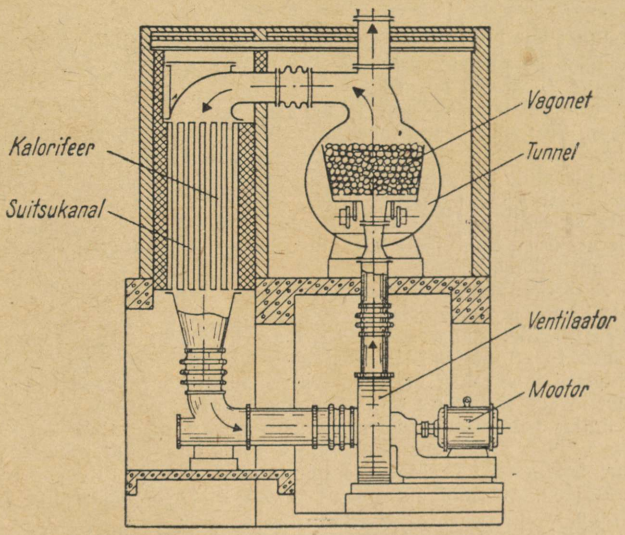
Järelejääv tuhk kõrvaldatakse resti kaudu, kuumad gaasid tõusevad utmiskambrisse. Utmiskambrist juhitakse uttegaasid kondensatsioonitsehhi, kus õliaur kondenseerub ning järele jääb generaatorigaas.

Generaatorid on ehituselt lihtsad, ökonoomsed ja suure läbilaskevõimega. Nende puudusteks on väike õlisaagis ja saadava õli madal kvaliteet. See õli sisaldab vähe bensiini ja läheb seepärast kütteks. Gaasi saadakse palju, kuid väikese küttevääruse tõttu (3600 ... 4200 kJ/m³) tarvitatakse seda kütteks ainult kohapeal.

Tunnelahi (joon. 59) kujutab endast 50 meetri pikkust ja 2-meetrise läbimõõduga tunnelit, millesse suunatakse põlevkiviga täidetud vagonetid. Utmiseks vajaliku soojuse saamiseks põletatakse tunneli kõrval asuvates küttekolle-

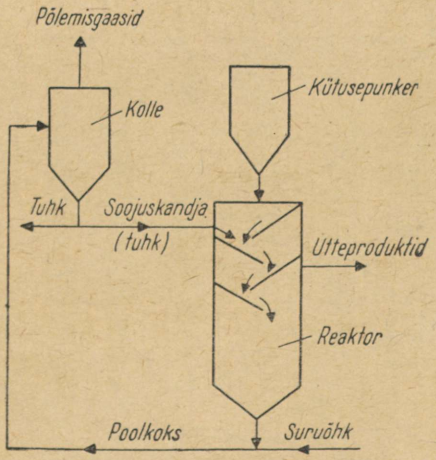


Joon. 58. Generaator põlevkivi utmiseks



Joon. 59. Tunnelahju ristlõige

tes masuuti ja gaasi. Kuumad põlemisgaasid liiguvad mööda tulekindlatest tellistest kanalit, mis on paralleelne utmistunneliga. Kanalisse on monteeritud torude kimbud — kalorifeerid, millesse puhutakse ventilaatorite abil utmistunnelist uttegaase. Kalorifeerides kuumenenud gaasid pöörduvad tagasi utmistunnelisse ja kuumutavad seal omakorda põlevkivi. Põhiline osa utteproduktidest tsirkuleerib kogu aeg kinnises ringis: kalorifeer—ventilaator—utmistunnel—kalorifeer; gaaside liig suunatakse kondensatsiooniosakonda.



Joon. 60. Tahke soojuskandjaga utmisseadme skeem

Tunnelahjust saadav õli on kergem kui generaatoriõli; temast toodetakse bensiini ja teisi kergemaid produkte. Gaas on suurema kütteväärtusega kui generaatorigaas (~36 000 kJ/m³).

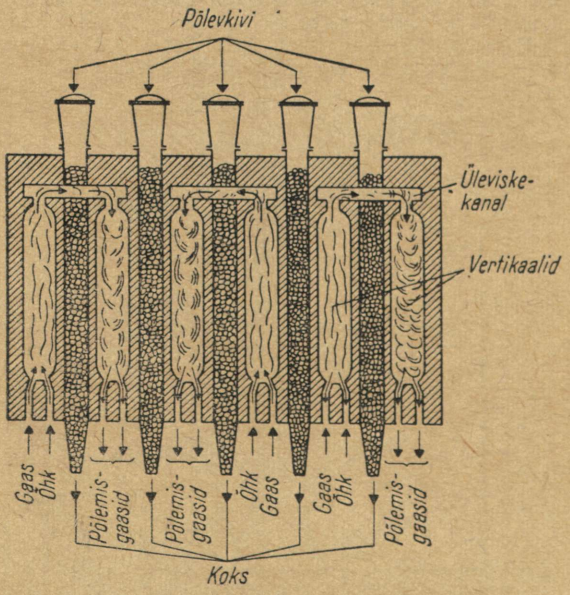
Uueks utmissüsteemiks on tahke soojuskandjaga utmisseade (joon. 60). Siin kasutatakse põlevkivi kuumutamiseks mitte gaase, vaid kuuma tuhka. Utmisruumi ehk reaktorisse laaditakse peent põlevkivi koos kuuma tuhaga. Peeneteraline põlevkivi kuumeneb kiiresti ja laguneb. Utteproduktid lähevad reaktorist kondensatsioonitsehhi, poolkoks aga langeb reaktori põhja ning suunatakse sealt suruõhu abil koldesse, kus teda põletatakse. Tekkiv kuum tuhk (temperatuuriga kuni 1000 °C) juhitakse osaliselt tagasi reaktorisse, osaliselt viiakse süsteemist välja.

Tahke soojuskandjaga seadmest saadakse heakvaliteedilist õli. Tuhk on edukalt kasutatav ehitusmaterjalide tootmisel.

Kõrgeväärtuslikku gaasi saadakse kamberahjudes (joon. 61). Kamberahi koosneb tulekindlatest tellistest ehitatud piklikest lõõritaolistest kambritest. Kambritesse laaditakse ülalt põlevkivi, mis oma raskuse tõttu vajub allapoole. Kambrite soojendamine toimub nende seintes olevate vertikaalsete kanalite kaudu, milles põletatakse generaatorigaasi. Et temperatuur on kambris kuni 1100 °C, siis toimub kerogeeni lagunemine kiiresti ja tekib rohkesti gaasi.

Tekkinud töörgaasist eraldatakse jahutamisel tõrv ja uttevesi, seejärel toorbenseen, naftaleen, ammoniaak ning vesiniksulfiid ja puhastatud gaas saadetakse tarbijaile.

Põlevkivi töötlemise saadused. Põlevkiviõli on omapärase lõhnaga tumepruun vedelik, mis koosneb väga paljudest individuaalsetest keemilistest ühenditest. Komponentide keemispiiride järgi võib temast saada kolme liiki õli: kerge-, kesk- ja raskeõli. Kahest esimesest toodetakse bensiini ja teisi mootorikütuseid, raskeõli kasutatakse kütteõlina ning temast saadakse bituumenit teede ehitamiseks ja tõrvapapi tootmiseks.



Joon. 61. Kamberahju küttekorraldus

Koostiselt erineb põlevkiviõli tunduvalt naftast. Viimane koosneb peamiselt küllastunud süsivesinikest, põlevkiviõlis on aga palju hapniku ühendeid (65...70%), teatav hulk väävli ühendeid ja vähesel määral lämmastiku ühendeid. Põlevkiviõli koostis sõltub utmisviisist. Madalamal utmistemperatuuril saadav õli sisaldab rohkem küllastumata süsivesinikke, utmistemperatuuri tõusmisel kasvab fenoolide ja hapniku ühendite hulk.

Tunduvalt erineb teistest kõrgemal temperatuuril saadav kamberahjutõrv, mis sisaldab palju aromaatseid süsivesinikke.

Põlevkiviõlis leiduvatest aromaatsetest ühenditest nimetame kõigepealt *fenoole*, millel on head antiseptilised omadused. Sel põhjusel on põlevkiviõli kasutatud puidu immutamiseks.

Teatavasti on fenoolid lähteaineteks mitmesuguste sünteetiliste materjalide tootmisel. Põlevkivi fenoolid, eriti uttevee fenoolid on hästi sobivad *liimvaikude* sünteesimiseks. Liimvaik DFK-9 näiteks on edukalt tarvitatav linoleumi, silikaltsiidi, plastmasside, keraamiliste plaatide ja teiste materjalide liimimiseks.

Fenoolidest saadakse ka taimekaitsevahendit *nitrafeeni*, *sünteetilist parkainet* jne.

Küllastumata süsivesinike baasil hakatakse tootma *sünteetilisi pesemisvahendeid*.

Nagu katsed näitavad, võib põlevkiviõli raskemast fraktsioonist, mis praegu läheb kütteks ja bituumeni valmistamiseks, saada head ja odavat *elektroodikoksi* metallurgia vajaduste rahuldamiseks. Praegu on Kohtla-Järvel ehitamisel elektroodikoksi tootmise tsehh.

Kamberahjutõrvast eraldatakse *naftaleen* (*naftaliin*), mis on lähteaineks *lakivaikude* tootmisel (glüftaalvaigud, pentaftaalvaigud jt.).

Kamberahjugaasi puhastamisel vesiniksulfiidist saadakse *väävlit* ja *naatriumtiosulfaati* $Na_2S_2O_3$. Viimast kasutatakse «hüposulfiti» nimetuse all fotograafias kinnistina.

Põlevkivigaas sisaldab N_2, H_2, CO, CO_2 ja teiste komponentide kõrval mitmesuguseid küllastumata ja küllastunud süsivesinikke. Keemiliseks sünteesiks on neist kõige sobivamad küllastumata süsivesinikud, mis avavad uusi perspektiive meie keemiatööstusele.

Kamberahjugaasis leiduvast vesinikust ja lämmastikust on kõrgel rõhul ja temperatuuril katalüsaatorite manulusel võimalik saada *ammoniaaki* NH_3 (vt. § 31). Selleks rajatakse Kohtla-Järvele ammoniaagitehas. Saadavast ammoniaagist kavatsetakse toota *karbamiidi* — väärtuslikku lämmastikväetist, loomasööta ja orgaanilise sünteesi lähteainet (vt. § 56).

Kiviõlis toodetakse *formaliini*, milleks vajalik metüülalkohol CH_3OH tuuakse väljastpoolt. Sünteesi teel võib metüülalkoholi saada süsinikoksiidist ja vesinikust ka kohapeal:

$$CO+2H_2=CH_3OH.$$

Hiljuti alustati Kohtla-Järvel *karbamiidvaikude* tootmist sisseveetava karbamiidi ja Kiviõlist saadava formaliini baasil. Karbamiiditsehhi käikulaskmisel ja formaliini tootmisel kohapealsetest lähteainetest langeb ära karbamiidvaikude valmistamiseks tarvilike materjalide sisseveo vajadus.

Põlevkivi termilisel töötlemisel tekkiv uttevesi sisaldab mitmesuguseid ühendeid, millest tähtsaimad on fenoolid, atsetoon jt. Uttevett ei või temas sisalduvate ainete mürgisuse tõttu juhtida veekogudesse. Seepärast eraldatakse need ained (fenoolid) utteveest ja kasutatakse ära toorainetena mitmesuguste produktide saamiseks.

Põlevkivikoksist saadakse kerget ja soojapidavat *mineraalvatti*.

Põlevkivi kerogeeni saab töödelda ka otseselt. Katsed näitavad, et kerogeeni oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadi, lämmastikhappe ja teiste ainetega võib saada mitmesuguseid *karboksüülhappeid*, mis on lähteaineteks plastifikaatorite, taimekasvustimulaatorite, plastmasside, sünteetiliste kiudude jne. tootmisel.

Põlevkivituhast valmistatakse juba kauemat aega sideainet — *kukermiiti*; tuhka kasutatakse ka ehitusdetailide tootmisel.

Häid tulemusi annab põlevkivituha lisamine tsemendiklinkrile selle jahvatamisel. Sel teel saadakse kiiresti tarduvat ja külmakindlat portlandtsementi.

Uurimistööd põlevkivi töötlemise alal jätkuvad; kahtlemata leitakse veel palju meetodeid temast uute väärtuslike ainete saamiseks.

§ 63. MINERAALVÄETISTE TOOTMINE

Käesoleval ajal toodetakse Eesti NSV-s ainult ühte liiki mineraalväetisi — *fosforväetisi*, mille tootmise keskuseks on Tallinna lähedal asuv Maardu Keemiakombinaat. Fosforväetisi toodetakse Maardus Hibiinidest (Koola poolsaarelt) sisseveetavast apatiidikontsentraadist ja kohapeal kaevandatavast fosforiidist.

Superfosfaadi tootmine. Apatiidis sisalduv mineraal fluorapatiit on vees lahustumatu. Et teda muuta lahustuvaks, tuleb teda töödelda väävelhappega. Maardus toodetakse väävelhapet Uraalist sisseveetavast püriidist FeS_2, kusjuures väävelhappe saamise viis erineb käesolevas õpikus kirjeldatud kontaktmenetlusest (vt. § 29). Püriidi särdamisel tekkiv vääveldioksiid SO_2 oksüdeeritakse vääveltrioksiidiks SO_3 lämmastikhappe HNO_3 abil (nitroosimenetlusel).

Püriidi särdamisel järelejääv räbu sisaldab peale raua veel vähesel hulgal teisi metalle (näiteks 0,3...0,6% vaske). Ta on kasutatav raua ja teiste metallide tootmiseks ning põllumajanduses mikroväetisena.

Superfosfaadi peamiseks koostisosaks on lahustuv $Ca(H_2SO_4)_2$ (vt. § 33). Et värskelt toodetud superfosfaadis leidub vaba hapet, mis kahjustab taimi, siis segatakse teda happe neutraliseerimiseks fosforiidijahuga vahekorras 1 : 1; seejuures muutub ka happega reageeriv fosforiit lahustuvaks ja taimedele kättesaadavaks. Sellist fosforväetist nimetatakse *segafosfaadiks*. Fosforiidijahu lisamine superfosfaadile parendab ühtlasi väetise füüsikalisi omadusi.

Lähematel aastatel hakatakse tootma teralist ehk *granuleeritud superfosfaati*, mida rikastatakse mikroelementidega. Granuleerimine parendab väetise füüsikalis-keemilisi omadusi, vähendab tema kadusid mullas ning kergendab tema külvamist, transportimist ja hoidmist.

Tuleviku ülesandeks on fosforirikka *topeltsuperfosfaadi* tootmine. Selleks vajalikku fosforhapet on võimalik saada fosforiidist väävelhappe toimel.

Superfosfaadi tootmisel eraldub apatiidist osa (40...50%) selles sisalduvast fluorist gaaside HF ja SiF_4 kujul, mis keedusoolaga NaCl reageerides annavad kõrvalproduktina *naatriumfluorosilikaadi* N_2SiF_6. Viimast tarvitatakse taimekahjurite tõrjeks, puuvillalehtede kõrvaldamiseks enne saagi kogumist, happekindla betooni, emailide ja muude toodete valmistamiseks.

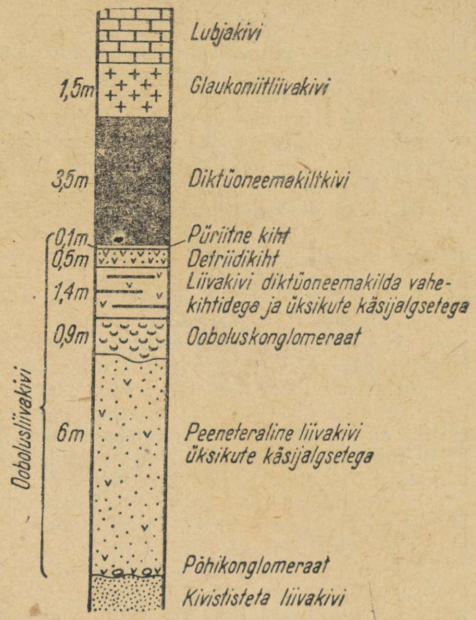
Fosforiit on põlevkivi kõrval Eesti NSV tähtsaim maapõuevara.

Levik ja tekkimine. Põhja-Eesti aluspõhjas lubjakivi, diktüoneemakiltkivi ja teiste kivimite all lasuv fosforiit ehk oobolusliivakivi (joon. 62) paljandub kõrgel paekaldal ja seda läbivate jõgede orgudes. Kõige rohkem sisaldab fosforit nn. ooboluskonglomeraat, milles on 6...14% P_2O_5. Harilikult esineb konglomeraat läätsedena, mille läbimõõt kõigub mõnest meetrist kuni mõne kilomeetrini ja paksus mõnest sentimeetrist kuni meetrini ja rohkem.

Oobolusliivakivi tekkis paleosoilise aegkonna ordoviitsiumi ajastu algul (seega varem kui põlevkivi) madalas meres. Mere tolleaegses loomastikus olid rikkalikult esindatud käsijalgsed (oobolused ja teised). Nende jäänustest, mis sadestusid koos liivaga mere põhja, tekkiski oobolusliivakivi.

Eesti NSV-s on tähtsaimad fosforiidi leiukohad Maardus, Aseris ja Narva läheduses; fosforiiti leidub ka Leningradi oblastis. Käesoleval ajal kaevandatakse fosforiiti Maardus; lähemal ajal kavatsetakse seda teha ka Aseris.

Tootmine ja töötlemine. Maardus alustati fosforiidi kaevandamist 1940. aastal (varem tehti seda Ülgastes). Pärast sõja lõppu algas asutatud Maardu Keemiakombinaadis intensiivne fosforväetiste tööstuse ülesehitamine. 1955. aastal lasti käiku väävelhappe- ja superfosfaaditsehhid.



Joon. 62. Oobolusliivakivi ja sellel lasuvate kihtide läbilõige

Viimase ajani toodeti fosforiiti peamiselt allmaakaevandustes, hiljuti aga mindi üle odavamale ja lihtsamale kaevandamisele lahtistes karjäärides. Fosforiidil lasuva lubjakivi ärakasutamiseks ehitatakse killustikutehas.

Kaevandatud maak tuleb kõigepealt r i k a s t a d a, s. t. vabastada aherainest — liivast. Kõige lihtsam on seda teha mehhaanilise sõelumisega. Sel puhul jääb aga palju kasulikku materjali aherainesse. Paremaid tulemusi annab flotatsioon. Selleks segatakse peenestatud fosforiidimaak veega, millele on lisatud nn. floteerimisreagente. Kui segust puhutakse läbi õhku, siis jäävad õhumullid floteerimisreagendi kilega kaetud liivaterade külge ja tõstavad need vahuga veepinnale, fosforiidiosakesed aga langevad põhja. Mõlemat nimetatud rikastamisviisi kasutatakse praegu Maardus.

Kuivatatud fosforiit jahvatatakse peeneks pulbriks — f o s f o r i i d i j a h u k s.

Fosforiidijahu sobib happeliste turvasmuldade väetamiseks ja sõnniku- ning turbakompostide valmistamiseks. Kompostis muutub lahustumatu kaltsiumfosfaat hapete ja mikroorganismide toimel aegamööda lahustuvaks ja seega taimedele kättesaadavaks.

Seoses lämmastikväetiste tootmisega Kohtla-Järvel avaneb tulevikus võimalus toota k o m p l e k s v ä e t i s i, mis sisaldavad vajalikus vahekorras lämmastikku, fosforit ja kaaliumi. Eestis puuduvaid kaaliumi soolasid võib sisse vedada Valgevene NSV-st.

§ 64. TARBEKEEMIATÖÖSTUS JA KEEMIATÖÖSTUSELE LÄHEDASED TÖÖSTUSHARUD

Tarbekeemiatööstus toodab väga mitmesuguseid kaupu, mis on tarvilikud igapäevaste elukondlike vajaduste rahuldamiseks. Siia kuuluvad pesemis-, puhastus-, pleegitus-, plekikõrvaldamis-, poonimis- jne. vahendid, värvid ja lakid,

liimid, küünlad, lõhnaõlid, nahakreemid, suusamäärded, tint ja teised tarbematerjalid. Eesti NSV-s toodetavate tarbekeemiakaupade nomenklatuur sisaldab praegu üle 120 nimetuse.

Juhtivaks tarbekeemiatööstuse ettevõtteks on Tarbekeemia Tootmiskoondis «Flora», mis annab 80% selle tööstusharu toodangust. Tarbekeemiamaterjale toodavad ka Tallinna Parfümeeria ja Toidurasvade Kombinaat (näiteks seepi), ETKVL Keemiakombinaat «Orto» ja teised ettevõtted.

Farmaatsiatööstus, mida esindab Tallinna Keemia- ja Farmaatsiatehas, toodab ravimeid peamiselt sisseveetavate toorainete baasil. Ainult tinktuure toodetakse kohalikest ravimtaimedest; kohalikest toorainetest saadakse ka mõningaid uusi raviaineid, näiteks ainevahetust reguleerivat mesilasema toitepiima ja närvivaludevastast rästikumürki vipratoksi.

Tselluloosi- ja paberitööstus. Tselluloosi saamiseks töödeldakse puitu teatavasti kas kaltsiumvesiniksulfitiga $Ca(HSO_3)_2$ (sulfittselluloos) või naatriumhüdroksiidiga NaOH ja naatriumsulfaadiga Na_2SO_4 (sulfaattselluloos).

Sulfittselluloosi toodab V. Kingissepa nimeline Tselluloosi- ja Paberikombinaat Tallinnas. Tselluloosi tootmisel järelejääva «sulfitlehelise» ärakasutamiseks ehitati siin 1959. aastal söödapärmitehas, mille võimsus ulatub käesoleval ajal 5700 tonnini aastas. Söödapärm on kõrgeväärtuslik valgu- ja vitamiinirikas sööt kariloomadele ja kodulindudele.

Lähematel aastatel hakatakse Püssis ehitama puidu hüdrolüüsi tehast, mille võimsuseks kujuneb 40 000 tonni söödapärmi aastas. Toorainena kasutatakse siin puidutööstuse jäätmeid.

Kehra Tselluloosi- ja Paberikombinaadis toodetakse sulfaattselluloosi. Kõrvalproduktideks on siin sulfaatseep, tärpentin jt. Sulfaatseep on lähteaineks mitmete vajalike materjalide (tallõli, sulfaatkampoli jt.) tootmisel.

Suure osa ehitusmaterjalide tootmine põhineb samuti keemilistel protsessidel. Siia kuuluvatest tööstusharudest on tähtsamad järgmised.

Lubjatööstus. Suuremad lubjatehased asuvad Rakkes ja Tamsalus.

Tsementitööstus. Tsementi toodab «Punane Kunda».

Klaasitööstuse ettevõtetest märgime «Järvakandi Tehaseid» ja «Tarbeklaasi».

Keraamika- ja tellisetööstus. Ehitusmaterjalide sortiment on väga mitmekesine. Siia kuuluvad savist põletamise teel saadavad tellised ja muud tooted ning põletamata tooted, nagu silikaat-, silikaltsiit-, põlevkivituhksilikaattellised jne.

Silikaattelliseid valmistatakse kustutatud lubja $Ca(OH)_2$ ja kvartsliiva SiO_2 segust pressimise teel. Vormitud tellised kivistuvad autoklaavides veeauru toimel kõrgel rõhul ja temperatuuril, kusjuures SiO_2 ja $Ca(OH)_2$ teineteisega reageerides tekitavad kaltsiumvesiniksilikaadi, mis seob liivaterad tugevaks monoliidiks.

Tugevuselt on märkimisväärne silikaltsiit. Selle valmistamiseks suunatakse lubja ja liiva segu nn. desintegraatorisse, kus liivaterad killunevad. Et nende värske murdepind on väga reageerimisvõimeline, siis seostuvad nad autoklaavides töötlemisel eriti kindlalt.

Suurematest ehitusmaterjalide tootmise ettevõtetest nimetame ehitusmaterjalide tehaseid «Männiku» ja «Silikaat» Tallinnas, Tallinna Ehituskeraamikatehast, Loksa Tellisetehast, Aseri Tellisetehast, Ahtme Ehitusmaterjalide Kombinaati, Tellisetehast «Võru Kivi», Tartu Ehitusmaterjalide Tehast jt.

Andmed tähtsamate elementide kohta

Eestikeelne nimetus	Ladinakeelne nimetus	Keemiline sümbol	Aatommass süsinikuühikutes	Eestikeelne nimetus	Ladinakeelne nimetus	Keemiline sümbol	Aatommass süsinikuühikutes
Alumiinium	*Aluminium*	Al	26,9815	Molübdeen	*Molybdaenum*	Mo	95,94
Antimon	*Stibium*	Sb	121,75	Naatrium	*Natrium*	Na	22,9898
Argoon	*Argon*	Ar	39,948	Neoon	*Neon*	Ne	20,183
Arseen	*Arsenicum*	As	74,9216	Nikkel	*Niccolum*	Ni	58,71
Baarium	*Barium*	Ba	137,34	Plaatina	*Platinum*	Pt	195,09
Berüllium	*Beryllium*	Be	9,0122	Plii	*Plumbum*	Pb	207,19
Boor	*Borum*	B	10,811	Raadium	*Radium*	Ra	226,05
Broom	*Bromum*	Br	79,909	Raud	*Ferrum*	Fe	55,847
Elavhõbe	*Hydrargyrum*	Hg	200,59	Rubiidium	*Rubidium*	Rb	85,47
Fluor	*Fluorum*	F	18,9984	Räni	*Silicium*	Si	28,086
Fosfor	*Phosphorus*	P	30,9738	Seleen	*Selenium*	Se	78,96
Hapnik	*Oxygenium*	O	15,9994	Strontsium	*Strontium*	Sr	87,62
Heelium	*Helium*	He	4,0026	Süsinik	*Carboneum*	C	12,01115
Hõbe	*Argentum*	Ag	107,870	Telluur	*Tellurium*	Te	127,60
Iriidium	*Iridium*	Ir	192,2	Tina	*Stannum*	Sn	118,69
Jood	*Iodum*	I	126,9044	Titaan	*Titanium*	Ti	47,90
Kaadmium	*Cadmium*	Cd	112,40	Toorium	*Thorium*	Th	232,038
Kaalium	*Kalium*	K	39,102	Tseerium	*Cerium*	Ce	140,12
Kaltsium	*Calcium*	Ca	40,08	Tseesium	*Cesium*	Cs	132,905
Kloor	*Chlorum*	Cl	35,453	Tsink	*Zincum*	Zn	65,37
Koobalt	*Cobaltum*	Co	58,9332	Tsirkoonium	*Zirconium*	Zr	91,22
Kroom	*Chromium*	Cr	51,996	Uraan	*Uranium*	U	238,03
Kuld	*Aurum*	Au	196,967	Vask	*Cuprum*	Cu	63,54
Liitium	*Litium*	Li	6,939	Vesinik	*Hydrogenium*	H	1,00797
Lämmastik	*Nitrogenium*	N	14,0067	Vismut	*Bismuthum*	Bi	208,980
Magneesium	*Magnesium*	Mg	24,312	Volfram	*Wolfram*	W	183,85
Mangaan	*Manganum*	Mn	54,9380	Väävel	*Sulfur*	S	32,064

REGISTER

A

aatomi ehituse elektroniteooria 30... 37, 123, 124
— elektroneutraalsus 31
aatomid 17, 18
—, märgitud 128
aatomituum 30
aatomituuma massiarv 30, 128
aatommass 18, 127, 128
adsorbent 166
adsorptsioon 166
ahelad 216
aine 10
— füüsikalised omadused 11
— keemilised omadused 11
ained, anorgaanilised 215
—, aromaatsed 239
—, orgaanilised 215
—, radioaktiivsed 125
akrüülhape vt. propeenhape
aldehüüdid 247...249
aliteerimine 193
alkaanid, parafiinid 220, 221
alkeenid, olefiinid 227
alkoholaadid, alkoksü-ühendid 244
alkoholid 243, 245
alküülid 221
alküünid 229
allotroopia 47, 48, 158, 163
alumiinium 189...193
alumiiniumhape 192
alumiiniumhüdroksiid 192, 193
alumiiniumkloriid 194
alumiiniumoksiid 193
alumiiniumsulfaat 194
aluminotermia 179, 192
alused 62...64, 79
—, lahustumatud 63, 64
—, lahustuvad 63
aluselised oksiidid 55
— soolad 65
amalgaamid 182, 202
amfoteersed hüdroksiidid 79
— oksiidid 57
amidorühm 267
amiidid 267
amiinid 266
aminohapped 268
aminoplastid 278
aminorühm 266
ammofoss 161
ammonaal 155
ammoniaak 146...149
ammooniumhüdroksiid 150
ammooniumkloriid, salmiaak 151
ammooniumnitraat 150
ammooniumsulfaat 151
amorfne süsinik 163
analüüs, füüsikalis-keemiline 212, 213
—, termiline 213
anhüdriit 141
aniliin vt. fenüülamiin
anioniidid 188
anioonid 85
anorgaanilised ained 215
apatiit 157, 160, 185
argoon 146
aromaatsed ained 239
Arrhenius, S. 75
asendusreaktsioon 13
asfalt 237, 238
atomaarne side 36
atomaarsed ühendid 36, 37
atseetaldehüüd vt. etanaal
atsetaadid vt. etanaadid
atsetaatsiid 265
atsetoon vt. propanoon
atsetüleen vt. etüün
atsetüültselluloos 263
atsüklilised ahelad 216
aviobensiin 235, 236
Avogadro, A. 20
Avogadro seadus 19, 20

B

babiidid 195, 196
bakeliit 277
Becquerei, H. 125
Beketov, N. N. 180
benseen, bensool 239 ... 241
benseenituum 239
bensiin 235, 236
—, etüülitud 237
bensool vt. benseen
Bertholiet' sool vt. kaaliumkloraat
Bessemeri menetlus 209, 210
bessemerteras 210
betoon 176
bituumen 286
biureedireaktsioon 270
boksiit 178, 189
bordoo vedelik 201
briljant 164
bromiidid 96
broom 95, 96
broomvesinik vt. vesinikbromiid
1,3-butadieen, divinüül 228
butadieenkautšuk 274, 275
butadieenstüroolkautšuk 275
Butlerov, A. M. 226
Butlerovi struktuuriteooria 222, 223

C

Curie, I. 128
Curie, P. 125

D

Dalton, J. 17
DDT 242
dehüdratatsioon 43
Demokritos 17
desinfitseerimine 134
desinsekteerimine 134
detonatsioon 236, 237
deuteerium 128
diammofoss 161
difosfiin 159
difosforpentoksiid 159
diklorometaan 218
dikroomhape 198
dipoolid 37
dissotsiatsioon, aluste 79
—, astmeline 79
—, elektrolüütiline 75, 76
—, hapete 77 ... 79
—, soolade 79, 80
dissotsiatsiooniaste 80
divesinikfosfaadid 160
divinüül vt. 1,3-butadieen
dolomiit 184
dust 242

E

ehituskips 141
eksotermilised reaktsioonid 15, 16
elavhõbe 202
elavhõbe(I)kloriid, kalomel 202
elavhõbe(II)kloriid, sublimaat 94, 202
elavhõbe(II)oksiid 202
elavhõbe(II)sulfiid, kinaver 202
elektrolüüdid 74
—, nõrgad 80
—, tugevad 80
elektrolüüs 83 ... 87
elektrolüütiline dissotsiatsioon 75 ... 77
elektron 31
elektron (sulam) 182, 185
elektronid, ühised 36
elektronipaar 36
elektronkate 31 ... 33
elemendi ekvivalent 15
—järjenumber 123
element 13, 18, 127
emulsioon 44
endotermilised reaktsioonid 15, 16
ensüümid 245
esterifikatsioon 255
estrid 255, 256
etaan 219
etaandiool, etüleenglükool 245
etaanhape 252, 253
etanaadid, atsetaadid 252
etanaal, atseetaldehüüd 229
etanool, etüülalkohol 244
eteen, etüleen 227, 228
etenüül 228
etüleen vt. eteen
etüleenglükool vt. etaandiool
etüülalkohol vt. etanool
etüülitud bensiin 237
etüün, atsetüleen 229, 230
eutektikum 213
eutektiline punkt 213
— sulam 213

faoliit 277
fenolaadid, fenoksü-ühendid 247
fenool, karbolhape 246, 247, 287
fenoolftaleiin 58
fenoplastid 277
fenüülamiin, aniliin 266
fenüületeen 241
fermendid 245
ferrokroom 197
flotatsioon 289
fluor 98
fluorapatiit 98, 157
fluoriidid 99
fluoriit 98
fluorplast-4 277
fluorvesinik vt. vesiniklfuoriid
formaldehüüd vt. metanaal

gaasbensiin 236
gaaside mooliruumala 19
— suhteline tihedus 20
galeniit 130
galmei 201
galvanoplastika 86
galvanosteegia 87
gasoliin 236
geel 44
generaator 284
generaatorigaas 168
glasuur 175

hall malm 207
halogeenid 88...101
hapendaja vt. oksüdeerija
hapendid vt. oksiidid
hapendumine vt. oksüdeerumine
hapete aluselisus 59
— nimetused 58, 59
— struktuurivalemid 61, 62
hapnik 45...49
hapnikfluoriid 99
hapniku-atsetüleenipõleti 48, 49
happeamiidid 267
happed 58...62
happejääk 59, 251

indiferentsed oksiidid 55
indikaatorid 58
inertgaasid 145, 146

F

formaliin 248
fosfaadid 160
fosfiin 159
fosfor 157...159
—, must 159
—, punane 158
—, valge 158
fosforhapped 159, 160
fosforiidijahu 160, 161, 289
fosforiit 157, 158, 160, 185, 288
fosforväetised 160, 161
fotosüntees 262
fruktoos, puuviljasuhkur 260
füüsikaline keha 10
— nähtus 11, 20
füüsikalis-keemiline analüüs 212, 213

G

glaubrisool vt. naatriumsulfaat
glükoos, viinamarjasuhkur 259, 260
glütseriidid 256
glütseriin vt. propaantriool
glütseriintrinitraat 246
grafiit 164, 165
grammaatom 19
grammekvivalent 15
gramm-molekul, mool 19
graniit 172
gudroon 235

H

happelised oksiidid 56, 57
— soolad 65
heelium 146
heksadekaanhape 253
heksakloraan 242
hematiit 178, 203
homoloogid 220
homoloogiline diferents 220
— rida 220
hõbekloriid 94
hüdriidid 51
hüdrogenisatsioon 228
hüdroksiidid, amfoteersed 79
hüdroksüülrühm 62

I

infusoormuld 173
inhibiitorid (korrosiooni) 181
intermetallilised ühendid 212

ioniidid 188
ioonid 32, 75
ioonireaktsioonid 81
ioonivahetajad 188
iooniühendid 35, 36
ioonvõrrandid 81
isomeeria 221, 222
isomeerid 222
isooktaan 236
isopreen vt. 2-metüül-1,3-butadieen
isotoobid 127
isotoopia 127
isoühendid 222
Ivanenko, D. D. 30

J

Jakobi, B. S. 86
jodiidid 97
Joliot-Curie, F. 128
jood 96, 97
joodvesinik vt. vesinikjodiid
jootesulam 182, 195

K

kaalium 107, 108
kaaliumalumiiniummaarjas 194
kaaliumbromiid 96
kaaliumdikromaat 198
kaaliumfluoriid 99
kaaliumhüdroksiid 108
kaaliumkloraat, Berthollet' sool 94, 95
kaaliumkloriid 94
kaaliumkroommaarjas 197
kaaliumnitraat, kaaliumsalpeeter 108, 155
kaaliumoksiid 108
kaaliumpermanganaat 198, 199
kaaliumsalpeeter vt. kaaliumnitraat
kaaliumväetised 108
Kablukov, I. A. 40, 75, 76
kaevandusgaas 217
kaksiksoolad 65
kalkopüriit 200
kalkosiin 200
kalomel vt. elavhõbe(I)kloriid
kaltsiit 171
kaltsineeritud sooda 106, 171
kaltsium 185, 186
kaltsiumfluoriid 99
kaltsiumhüdroksiid, kustutatud lubi 187
kaltsiumkarbiid 229
kaltsiumkarbonaat 170, 171, 185
kaltsiumkloriid 94
kaltsiumoksiid, kustutamata lubi 186, 187
kaltsiumsulfaat 141, 185
kamberahjud 286
kangväävel 131
kaoliin 174
kaproonkiud 279
karaat 164
karastatud teras 211
karbamiid 267
karbiidid 167
karboksüülhapped, karboonhapped 250...254
karbolhape vt. fenool
karbonaadid 170, 171
karboonhapped vt. karboksüülhapped
karborund 173
kare vesi 187, 188
karnalliit 108, 184
kassiteriit 195
katalüsaatorid 45
kationiidid 188
katioonid 85
katlakivi 187
kauper 208
kautšuk 231, 232
kautšukid, sünteetilised 273...275
keedusool vt. naatriumkloriid
keemia põhimõisted 10...14
— põhiseadused 14...16
keemiline element 13, 18, 127
— märk 22
— nähtus 11, 20
— sümbol 22
— valem 22
— võrrand 22
keemiliste reaktsioonide tüübid 12...14
Kekulé, A. 222
keraamikatööstus 175
kerged metallid 180
kerogeen 283
ketoonid 249
kinaver vt. elavhõbe(II)sulfiid
kips 141
kiud, kaproon- 279
—, kloriin- 279
—, polüakrüülnitriil- 280
—, polüester- 280, 281
—, sünteetilised 278
—, tehis- 278
kivisool 178
kivisöetõrv 238

kivisüsi 238
klaas 175
—, lahustuv 174
—, orgaaniline 277
—, vesi- 174
klaasitööstus 175
klinker 175
kloor 88...90
kloorivesi 90
kloorlubi, pleeklubi 95
kloorvesinik vt. vesinikkloriid
kloriidid 94, 95
kloriinkiud 279
kloroeteen, vinüülkloriid 229, 230
kloroform vt. trikloorometaan
kloorometaan, metüülkloriid 218
koks 165
koksigaas 238, 239
kolloidlahused, soolid 44
kompleksmaagid 178
kontsentreeritud lahused 42
konverter 209
koostise püsivuse seadus 14, 15, 21
kopolümerisatsioon 272
korrosioon 181
korund 193
kovalentne side 36
krakkimine 235, 236
kriit 170, 185
kristallhüdraadid 42
kristallid 42, 165
kristallisatsioon 42
kristallisatsioonivesi 42, 43
kristallsooda 106, 171
kromaadid 198
kromiit 197
kroom 196, 197
kroomhape 198
kroomkarbiid 197
kroom(III)oksiid 197
kroom(VI)oksiid 198
kroomsegu 198
krüoliit 99, 189
ksantoproteiinireaktsioon 269
ksenoon 146
ksüloliit 185
kuiv jää 169, 170
kuivdestillatsioon vt. utmine
kukersiit 282
kummi 231, 271
kuningvesi 154
kunstlik radioaktiivsus 128, 129
kupriit 200
Kurnakov, N. S. 212
kustutamata lubi vt. kaltsiumoksiid
kustutatud lubi vt. kaltsiumhüdroksiid
Kutšerovi reaktsioon 229
kvarts 172, 173
kvartsklaas 173
kõrgahi 204...206
käärimine 244, 245
küllastumata lahused 41
— süsivesinikud 227...230
küllastunud lahused 41
— süsivesinikud 217...225

L

lagunemisreaktsioon 13
lahuse kontsentratsioon 41, 42
lahused 39...42, 44
—, kolloid- 44
—, kontsentreeritud 42
—, küllastumata 41
—, küllastunud 41
—, lahjendatud 42
—, molaarsed 42
—, molekulaarsed 44
—, tahked 212
—, tõelised 44
lahustumatud alused 63, 64
lahustuv klaas 174
lahustuvad alused 63
lahustuvus, aluste ja soolade (tabel) 68
—, tahkete ainete 39, 40
—, vedelike ja gaaside 40
lahustuvusköverad 41
lakmus 58
lantaniidid 120
lateks 231, 274
Lavoisier, A. 46, 144
lavsaan 280
Lebedev, S. V. 274
leelised 63
leelismetallid 102...112
leelismuldmetallid 183, 184
legeeritud teras 212
Leukippos 17
lihtained 13
lihtioonid 75
lihtsoolad 65
liitained 13
liitioonid 75
liitium 108, 109
liiv 173
lipaas 257
Lomonossov, M. V. 17
lubi 186, 187
lubjakivi 170
lubjapiim 187
lubjavesi 187
lõõmutatud teras 212
lämmastik 143, 144

lämmastikdioksiid 151, 152
lämmastikhape 152...154
lämmastikoksiid 151
lämmastiku ringkäik 156
lämmastikväetised 150, 155, 156, 267

M

maagaas 218, 232
maagid 178
maarjad 194, 197
maavaha 237
magneesium 184
magneesiumkarbonaat 185
magneesiumkloriid 185
magneesiumoksiid 185
magneesiumsulfaat 185
magnesiaaltsement 185
magnesiit 184
magnetiit 203
malahhiit 200
malm 204...208
mangaan 198
mangaan(II)kloriid 199
mangaan(II)nitraat 199
mangaan(IV)oksiid 199
mangaan(II)sulfaat 199
Markovnikov, V. V. 222
marmor 170, 185
martäänmenetlus 210...212
massi jäävuse seadus 14, 15
massiarv 30, 128
masuut 234, 235
materia 10
mehhaaniline segu 11, 12
melhior 201
Mendelejev, D. I. 76, 113...115, 205
Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse süsteem 113, 118...123
— perioodilisusseadus 113, 115...118
messing 182, 201
metaan 217...219
metaani homoloogiline rida 219
— kloorderivaadid 218
metafosforhape 159, 160
metakrüülhape vt. metüülpropeenhape
metallid 178...214
—, kerged 180
—, mustad 180
—, rasked 180
—, värvilised 180
metallurgia, must 214
—, värviline 203
metanaal, formaldehüüd 247...249
metanool, metüülalkohol 243, 245
2-metüül-1,3-butadieen, isopreen 228, 229, 231
metüülkloriid vt. klorometaan
metüülrühm 221
mikroelemendid 201
mikroväetised 201
mineraalid 172
mitteelektrolüüdid 74
molaarsed lahused 42
molarisatsioon 77
molekulaar-atomistlik teooria 17...21
molekulaarsed lahused 44
molekulid 17, 18
—, polaarsed 37
molekulmass 19
monohüdraat 137
monokliinne väävel 131, 132
mool vt. gramm-molekul
must fosfor 159
— metallurgia 214
— püssirohi 155
mustad metallid 180
mõrusool 141, 185
mäekristall 173
märgitud aatomid 128
määrdeõlid 235

N

naatrium 102...104
naatriumbromiid 96
naatriumfluoriid 99
naatriumhüdroksiid, seebikivi 105
naatriumkarbonaat, pesusooda 106, 171
naatriumkloriid, keedusool 94, 106
naatriumoksiid 104
naatriumperoksiid 104, 105
naatriumstearaat 257
naatriumsulfaat, glaubrisool 106, 141
naatriumvesinikkarbonaat, söögisooda 106, 171
nafta 233...237
naftagaas 232
naftaleen, naftaliin 287
neoon 146
neutralisatsioon 60
neutron 30
nitraadid 155
nitreerimine 265
nitrobenseen 266
nitroglütseriin 246
nitroon 280
nitrorühm 265

nitrotselluloos 263
nitroühendid 265
normaalsed ühendid 222
nukleonid 30
nõrgad elektrolüüdid 80

O

oksiidid, hapendid 54 ... 57
—, aluselised 55
—, amfoteersed 57
—, happelised 56, 57
—, indiferentsed 55
—, soolasid moodustavad 55
oksooniumioon 78
oksüdeerija, hapendaja 47
oksüdeerumine, hapendumine 46, 47
oktaaniarv 236
oktadekaanhape 253
cis-9-oktadetseenhape, oleiinhape 254
olefiinid vt. alkeenid
oleiinhape vt. *cis*-9-oktadetseenhape
oleum 137
oobolusliivakivi 288
orgaaniline klaas 277
orgaanilised ühendid 215 ... 217
orloon 280
ortofosforhape 160
osokeriit 237
osoon 47, 48

P

palmitiinhape vt. heksadekaanhape
parafiin 235
parafiinid vt. alkaanid
paukgaas 51
peedisuhkur vt. sahharoos
pehme vesi 188
perhüdrool 53
perioodilisusseadus 113, 115 ... 118
permutiit 188
pesemisvahendid, sünteetilised 254, 287
pesusooda vt. naatriumkarbonaat
pigi 238
pingerida 180
plastiline väävel 131, 132
plastmassid 276 ... 278
—, termoplastilised 276
—, termoreaktiivsed 277
pleeklubi vt. kloorlubi
pleksiklaas 277
plii 196
pobediit 182
polaarsed molekulid 37
polüakrüülnitriilkiud 280
polüesterkiud 280, 281
polüetüleen 273
polüisobutüleen 273
polükondensatsioon 269, 273
polümeer 228, 271, 272
polümerisatsioon 228
polümetallilised maagid 178
polüpeptiidid 269
polüstürool 242, 277
polüsulfiidid 134
polütetrafluoretüleen 277
polüvinüülkloriid 230
poolestusaeg 127
pretsipitaat 161
pronks 182, 195, 201
prooton 30
propaan 219
propaantriool, glütseriin 245, 246
propanoon, atsetoon 249
propeenhape, akrüülhape 254
punane fosfor 158
puuviljasuhkur vt. fruktoos
põhi-keemiatööstus 6, 138
põlevkivi 282, 283
põlevkiviõli 286, 287
päevakivi 172
pöörduvad reaktsioonid 51, 52
püroksüliin, suitsuta püssirohi 263
pürolusiit 198
püssirohi, must 155
—, suitsuta vt. püroksüliin

R

raadium 125
radikaal 221
radioaktiivne lagunemine 126, 127
radioaktiivsed ained 125
radioaktiivsete ainete kiired 126
radioaktiivsus 125
—, kunstlik 128, 129
radoon 146
raske vesi 128
rasked metallid 180
rasvad 256 ... 258
raud 203, 204
—, taotav 208
raudvitriol 141, 204

redoksreaktsioonid 47
redutseerija, taandaja 47
redutseerumine, taandumine 47
roheline seep 254
rombiline väävel 131, 132
roosuhkur vt. sahharoos
rubiidium 108, 109
rubiin 193
räni 172, 173
ränidioksiid 172, 173
räniorgaanilised ained 276

S

safiir 193
sahharoos, roosuhkur, peedisuhkur 261
salmiaak vt. ammooniumkloriid
salpeetrid 155
savi 174
seebid 254
seebikivi vt. naatriumhüdroksiid
seebistumine 256
segafosfaat 288
sfaleriit 178, 201
silikaadid 174
silikaaditööstus 175
silikageel 174
silikaltsiit 290
silikoonkautšukid 275, 276
Sklodovska-Curie, M. 125
smirgel 193
sooda 106, 171
soogaas 217
soolad 64...71
soolasid moodustavad oksiidid 55
soolhape vt. vesinikkloriidhape
soolid vt. kolloidlahused
stanniol 195
steariinhape vt. oktadekaanhape
struktuuriteooria, Butlerovi 222, 223
stüürool vt. fenüületeen
sublimaat vt. elavhõbe(II)kloriid
sublimeerimine 97
suhkrud 259...261
suitsuta püssirohi vt. püroksüliin
sulam, eutektiline 213
sulamid 182
sulapagu 98
sulfaadid 141, 142
sulfaattselluloos 290
sulfiidid 133
sulfitid 135
sulfittselluloos 290
superfosfaat 161, 288
suspensioon 44
söögisooda vt. naatriumvesinikkarbonaat
sülviin 107
sülviniit 107
sümaas 245
sünteetilised kautšukid 273...275
— kiud 278
— pesemisvahendid 254, 287
süsihape 170
süsihappegaas vt. süsinikdioksiid
süsinik 163...167
süsinikdioksiid, süsihappegaas 168...170
süsinikoksiid, vingugaas 167
süsiniktetrakloriid 218
süsivesikud 259...264
süsivesinikud, küllastumata 227...230
—, küllastunud 217...225

Z

Zinin, N. N. 266

T

taandaja vt. redutseerija
taandumine vt. redutseerumine
tahked lahused 212
tahm 166
taotav raud 208
tarbekeemiatööstus 289
tarre 44
teemant 163, 164
tehiskiud 278
tehissiid 264, 265
teras 208...212
teras, karastatud 211
—, legeeritud 212
—, lõõmutatud 212
termiit 192
termiline analüüs 213
termoplastilised plastmassid 276
termoreaktiivsed plastmassid 277
tetraklorometaan 218
tina 195
tina(II)kloriid 196
tina(IV)kloriid 196

tina(II)sulfiid 196
toomasjahu 209
topeltsuperfosfaat 166, 288
treepel 173
triklorometaan, kloroform 218
trinitrotoluool, trotüül 265
trükitina 196
tseesium 108, 109
tselluloos 262 ... 264
—, atsetüül- 263
—, nitro- 263
—, sulfaat- 290
—, sulfit- 290

utmine, kuivdestillatsioon 229

vahetusreaktsioon 13, 14, 81 ... 83
vahttulekustuti 171
valents 27 ... 29, 33, 36, 69
valge fosfor 158
— malm 207
valgevask 182, 201
valgud 267 ... 270
vaseliin 237
vask 199 ... 201
vask-ammoniaaksiid 265
vaskvitriol 141, 200
vedel seep 254
vee puhastamine 39
veegaas 168
vesi 38 ... 44
—, hügroskoopsus- 43
—, kare 187, 188
—, kristallisatsiooni- 42
—, pehme 188
—, raske 128
vesiklaas 174
vesinik 49 ... 52
vesinikbromiid, broomvesinik 96
vesinikbromiidhape 96
vesinikfluoriid, fluorvesinik 98
vesinikfluoriidhape 98
vesinikfosfaadid 160

Woodi sulam 182
Wurtz, C. A. 220

õhk 144, 145

tsement 175, 176
tserussiit 196
tsink 201, 202
tsinkkloriid 94, 202
tsinkoksiid 202
tsinksulfaat 202
tsinkvitriol 142, 202
tsüklilised ahelad 216
tsükloheksaan 241
tugevad elektrolüüdid 80
tunnelahi 284 ... 286
tuumareaktsioonid 129
tõelised lahused 44

U

uvioolklaas 174

V

vesinikjodiid, joodvesinik 97
vesinikjodiidhape 97
vesinikkloriid, kloorvesinik 90, 91
vesinikkloriidhape, soolhape 91 ... 93
vesiniksoolad 65
vesiniksulfaadid 141
vesiniksulfiid, väävelvesinik 132, 133
vesiniksulfiidhape 133
vesiniksulfitid 135
vesiniku isotoobid 128
viinamarjasuhkur vt. glükoos
vilk 172
vingugaas vt. süsinikoksiid
vinüül vt. etenüül
vinüülkloriid vt. kloroeteen
viskoossiid 264
vulkaniseerimine 132, 232
väljatõrjerida 180
värviline metallurgia 203
värvilised metallid 180
väävel 130 ... 132
vääveldioksiid 134, 135
väävelhape 136 ... 141
vääveltrioksiid 136
väävelvesinik vt. vesiniksulfiid
väävlishape 135
väävliõis 131

W

Wurtzi süntees 220
Wöhler, F. 267

Õ

Ä

äädikhape vt. etaanhape

Ü

ühendid, anorgaanilised 215
—, atomaarsed 36, 37
—, atsüklilised 216
—, iooni- 35, 36
—, iso- 222
—, küllastumata 217
ühendid, küllastunud 217
—, normaalsed 222
—, orgaanilised 215
—, tsüklilised 216
ühinemisreaktsioon 12
ühised elektronid 36

SISUKORD

Kirjastuselt 3
Sissejuhatus 5

I peatükk. **Keemia põhimõisted ja -seadused** 10
§ 1. Keemia põhimõisted 10
§ 2. Keemia põhiseadused 14

II peatükk. **Molekulaar-atomistlik teooria** 17
§ 3. Ajalooline ülevaade kujutlustest aine ehituse kohta ja molekulaar-atomistliku teooria põhialused 17

III peatükk. **Keemiline sümboolika** 22
§ 4. Keemilised märgid, valemid, võrrandid ja arvutused nende abil 22

IV peatükk. **Valents. Aatomi ehituse elektroniteooria alused** . . . 27
§ 5. Elementaarne kujutlus valentsist 27
§ 6. Aatomi ehituse elektroniteooria. Aatom kui keerukas süsteem 30
§ 7. Valents aatomi ehituse teooria valgusel. Keemiliste ühendite tekkimine 33

V peatükk. **Vesi ja lahused. Hapnik. Vesinik** 38
§ 8. Vesi 38
§ 9. Hapnik 45
§ 10. Vesinik 49

VI peatükk. **Anorgaaniliste ühendite põhiklassid** 54
§ 11. Oksiidid 54
§ 12. Happed 58
§ 13. Alused 62
§ 14. Soolad 64

VII peatükk. **Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria** 74
§ 15. Hapete, aluste ja soolade lahuste ning sulatiste elektrijuhtivus 74
§ 16. Elektrolüüs 83

VIII peatükk. **Halogeenid** 88
§ 17. Kloor ja selle ühendid 88
§ 18. Broom, jood, fluor ja nende ühendid 95
§ 19. Halogeenide võrdlev iseloomustus 100

IX peatükk. **Leelismetallid** 102
§ 20. Naatrium ja selle ühendid 102
§ 21. Kaalium ja selle ühendid. Liitium, rubiidium ja tseesium 107
§ 22. Leelismetallide võrdlev iseloomustus 109

X peatükk. **D. I. Mendelejevi perioodilisusseadus ja keemiliste elementide perioodilisuse süsteem** 113
§ 23. Perioodilisusseadus 115
§ 24. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteem 118
§ 25. Perioodilisusseadus ja aatomi ehitus 123
§ 26. Radioaktiivsus 125

XI peatükk. **Väävel ja selle ühendid** 130
§ 27. Väävel. Vesiniksulfiid 130
§ 28. Neljavalentse väävli ühendid 134
§ 29. Kuuevalentse väävli ühendid 136
XII peatükk. **Lämmastik, fosfor ja nende ühendid** 143
§ 30. Lämmastik ja õhk 143
§ 31. Lämmastiku ühendid vesinikuga 146
§ 32. Lämmastiku ühendid hapnikuga 151
§ 33. Fosfor ja selle ühendid 157
XIII peatükk. **Süsinik, räni ja nende ühendid** 163
§ 34. Süsinik 163
§ 35. Süsiniku ühendid hapnikuga 167
§ 36. Räni 172
§ 37. Räni ühendid hapnikuga 173
XIV peatükk. **Metallid** 178
§ 38. Üldine ülevaade metallidest 178
§ 39. Teise rühma metallid 183
§ 40. Alumiinium 189
§ 41. Tina, plii, kroom ja mangaan 195
§ 42. Esimese ja teise rühma kõrvalalarühmade metallid. Vask. Tsink ja elavhõbe 199
§ 43. Värviline metallurgia 203
§ 44. Raud 203
§ 45. Malmi tootmine 204
§ 46. Terase tootmine 208
§ 47. Must metallurgia 214
XV peatükk. **Orgaanilised ühendid. Süsivesinikud** 215
§ 48. Küllastunud süsivesinikud 217
§ 49. Küllastumata süsivesinikud. Eteen (etüleen). Etüün (atsetüleen) 227
§ 50. Süsivesinikud looduses 231
§ 51. Kivisüsi. Aromaatsed süsivesinikud 238
XVI peatükk. **Alkoholid. Fenool. Aldehüüdid. Karboksüülhapped. Estrid. Rasvad** 243
§ 52. Alkoholid ja fenool 243
§ 53. Aldehüüdid ja ketoonid. Karboksüülhapped 247
§ 54. Estrid ja rasvad 255
XVII peatükk. **Süsivesikud. Nitroühendid. Valkained** 259
§ 55. Süsivesikud 259
§ 56. Nitroühendid. Fenüülamiin (aniliin). Happeamiidid . . 265
§ 57. Valkained 267
XVIII peatükk. **Sünteetilised kõrgmolekulaarsed ained (polümeerid)** . 271
§ 58. Üldine ülevaade polümeeridest 271
§ 59. Sünteetilised kautšukid 273
§ 60. Plastmassid 276
§ 61. Sünteetilised kiud 278
XIX peatükk. **Eesti NSV keemiatööstus** 282
§ 62. Põlevkivitööstus 282
§ 63. Mineraalväetiste tootmine 288
§ 64. Tarbekeemiatööstus ja keemiatööstusele lähedased tööstusharud 289
Andmed tähtsamate elementide kohta 291
Register 292

Васюченко Софья Ивановна
ХИМИЯ ДЛЯ ТЕХНИКУМОВ
Издание второе, переработанное
На эстонском языке
Оформление Л. Круусмаа
Издательство «Валгус»
Таллин, Пярнуское шоссе, 10

*

Toimetaja R. Toming
Kunstiline toimetaja H. Keigo
Tehniline toimetaja E. Toivere
Korrektorid V. Leibak ja H. Kahar

Ladumisele antud 9. III 1966. Trükkimisele antud 18. VII 1966. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 19,0. Arvestuspoognaid 20,76. Trükiarv 10 000. MB-08003. Tellimise nr. 768. Trükikoda «Ühiselu», Tallinn, Pikk t. 40/42.

Hind 66 kop.

2—1—5

66 kop.

66 kop.

KEEMIA

S. VASJUTŠENKO

KEEMIA TEHNIKUMIDELE

KIRJASTUS „VALGUS"