

H. KARIK · K. PRINKMAN
V. RATASSEPP

KEEMIA



X-XI

KLASSILE

D. MENDELEJEVI



| Perioodid | Read | K e e m i l i s t e e l e | | | | | |
|-------------------------------------|------|---|--|--|--|--|--|
| | | I | II | III | IV | V | |
| I | 1 | H ^{1,00797} ¹ Vesinik | | | | | |
| II | 2 | Li ^{6,939} ³ Liitium | Be ^{9,0122} ⁴ Berüllium | ⁵ 10,811 Boor | B ^{12,01115} ⁶ Süsinik | C ^{14,0067} ⁷ Lämmastik | |
| III | 3 | Na ^{22,9898} ¹¹ Naatrium | Mg ^{24,312} ¹² Magneesium | ¹³ 26,9815 Alumiinium | Al ^{28,086} ¹⁴ Räni | Si ^{30,9738} ¹⁵ Fosfor | |
| 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 | |
| | 5 | ²⁹ 63,54 Cu | ³⁰ 65,37 Zn | ³¹ 69,72 Ga | ³² 72,59 Ge | ³³ 74,9218 As | |
| 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 Niobium | |
| | 7 | ⁴⁷ 107,870 Hõbe | ⁴⁸ 112,40 Kaadmium | ⁴⁹ 114,82 Indium | ⁵⁰ 118,69 Tina | ⁵¹ 121,75 Antimon | |
| VI | 8 | Cs ^{132,905} ⁵⁵ Tseesium | Ba ^{137,34} ⁵⁶ Baarium | La* ^{138,91} ⁵⁷ Lantaan | ⁵⁸⁻⁷¹ Lantaaniidid | Hf ^{178,49} ⁷² Hafnium | Ta ^{180,948} ⁷³ Tantaal |
| | 9 | ⁷⁹ 196,967 Au | ⁸⁰ 200,59 Elavhõbe | ⁸¹ 204,37 Tallium | ⁸² 207,19 Plii | ⁸³ 208,980 Vismut | |
| VII | 10 | Fr (223) ⁸⁷ Frantsium | Ra (226) ⁸⁸ Raadium | **Ac (227) ⁸⁹ Aktiinium | | | |
| Kõrgeimad soolatekitavad oksiidid | | R ₂ O | RO | R ₂ O ₃ | RO ₂ | R ₂ O ₅ | |
| Kõrgeimad gaasilised vesinikühendid | | | | | RH ₄ | RH ₃ | |

* L a n t a

| | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|
| ⁵⁸ 140,12 Ce Tseerium | ⁵⁹ 140,907 Pr Praseodüüm | ⁶⁰ 144,24 Nd Neodüüm | ⁸¹ (147) Pm Promeetium | ⁶² 150,35 Sm Samaarium | ⁶³ 151,96 Eu Euroopium | ⁶⁴ 157,25 Gd Gadoliinium |
|---|--|--|--|--|--|--|

** A k t i i n i

| | | | | | | | |
|---|---|---|---------------------------------------|--|--|---|---|
| ⁸⁹ (227) Ac Aktiinium | ⁹⁰ 232,038 Th Toorium | ⁹¹ (231) Pa Protaktiinium | ⁹² 238,03 U Uraan | ⁹³ (237) Np Neptuunium | ⁹⁴ (242) Pu Plutoonium | ⁹⁵ (243) Am Ameriitsium | ⁹⁶ (247) Cm Küürium |
|---|---|---|---------------------------------------|--|--|---|---|

PERIOODILISUSE SÜSTEEM

mentide rühmad

| VI | | VII | | VIII | | | | 0 | |
|-----------------------------|--|-------------------------------|--|------------------------------|--|-----------------------------|--|------------------------------|--|
| | | (H) | | | | | | 2 4,0026 Heelium | |
| 8 15,9994 O Hapnik | | 9 18,9984 F Fluor | | | | | | 10 20,183 Neon | |
| 16 32,064 S Väävel | | 17 35,453 Cl Kloor | | | | | | 18 39,948 Argoon | |
| 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 | |
| 34 78,96 Seleen | | 35 79,909 Broom | | | | | | 36 83,80 Krüptoon | |
| Mo 42 95,94 Molübdeen | | Tc 43 (97) Tehneetsium | | Ru 44 101,07 Ruteenium | | Rh 45 102,905 Roodium | | Pd 46 106,4 Pallaadium | |
| 52 127,60 Telluur | | 53 126,9044 I Jood | | | | | | 54 131,30 Ksenoon | |
| W 74 183,85 Volfram | | Re 75 186,2 Reenium | | Os 76 190,2 Osmium | | Ir 77 192,2 Iriidium | | Pt 78 195,09 Plaatina | |
| 84 (210) Poloonium | | 85 (210) Astaat | | | | | | 86 (222) Radoon | |
| | | | | | | | | | |
| RO ₃ | | R ₂ O ₇ | | RO ₄ | | | | | |
| RH ₂ | | RH | | | | | | | |

niidid

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|--|--------------------------------|--|------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|----------------------------------|--|
| 65 158,924 Tb Terbium | | 86 162,50 Dy Düsproosium | | 67 164,930 Ho Holmium | | 68 167,26 Er Erbium | | 69 168,934 Tm Tuulium | | 70 173,04 Yb Üterbium | | 71 174,97 Lu Luteetsium | |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|--|--------------------------------|--|------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|----------------------------------|--|

umirida

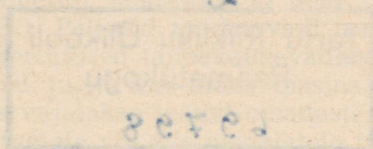
| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|----------------------------|--|---------------------------------|--|------------------------------|--|-----------------------|--|
| Bk 97 (247) Berkeelium | | Cf 98 (248) Kalifornium | | Es 99 (254) Einsteinium | | Fm 100 (253) Fermium | | Md 101 (256) Mendeleevium | | No 102 (255) Nobeelium | | Lw 103 Laurentsium | |
|------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|----------------------------|--|---------------------------------|--|------------------------------|--|-----------------------|--|

218557
H. KARIK, K. PRINKMAN, V. RATASSEPP

KEEMIA

X—XI KLASSILE

3. trükk



KIRJASTUS «VALGUS» · TALLINN 1967

Kunstiliselt kujundanud *G. Pant*

Kinnitatud Eesti NSV Haridusministeeriumi poolt

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
69798

I peatükk.

ORGAANILISED AINED JA ORGAANILINE KEEMIA.

Tänapäeval etendab inimese igapäevases elus ja tootmistegevuses järjest suuremat osa orgaaniline keemia. Suhkur, glükoos, mitmesugused lõhnaained, vitamiinid, värv- ja parkained, äädikhape, etanool, penitsilliin, mitmed fermendid ja hormoonid, tehisiid ja veel loendamatul hulgal aineid — nendeta ei kujuta me endale elu ette. Kaasaegne orgaaniline keemia ei rahuldu aga üksnes looduslikest ainetest saadavate ja neid imiteerivate produktidega (tehisiid jt.). Paljusid toodetavaid materjale ja aineid looduses ei esinegi (keemilised taimekaitsevahendid, sünteetilised kiudained ning vaigud jne.). Kui mõne masina, auto, kosmose-laeva vm. ehitamiseks vajatakse teatud omadustega (tugevus, kergus, vastupidavus kõrgetele või siis madalatele temperatuuridele) materjale, siis sellised materjalid sünteesitakse. Seejuures ei ole oluline, et uuel materjalil oleksid kõik võimalikud head omadused. Peamine on, et ta vastaks neile nõuetele, mis esitatakse loodava masina ühele või teisele detailile. Suurepäraseks näiteks on siin mitmesugused kautšukiliigid. Nii kasutatakse sünteetiliselt saadud butadieenstüroolkautšukit tänu tema suurele tugevusele ja kulumiskindlusele transportöörilintide ning autokummide valmistamiseks. Silikoonkautšuk on aga asendamatu nii madalate kui ka väga kõrgete temperatuuride (-70°C kuni $+400^{\circ}\text{C}$) tingimustes töötavatel masinatel. Muu kõrval on sünteetiliste materjalide saamine võrreldes looduslikega palju produktiivsem ja ökonoomsem. See ei sõltu ilmastikust ega muudest looduslikest tingimustest.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumil kavandatud plaani kohaselt tuleb 1970. aastal toota võrreldes 1963. aastaga 7,5 korda rohkem keemilisi taimekaitsevahendeid. Plastmasside ning sünteetiliste vaikude tootmine suureneb 6,9 korda ning keemiliste kiudainete tootmine 4,4 korda. Orgaaniline süntees annab tunduva osa meie maa varustamisel vajalike keemiatoodetega.

§ 1. ORGAANILISED JA ANORGAANILISED AINED.

Orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Süsinikuühendite keemiat nimetatakse orgaaniliseks keemiaks.

Nimetus «orgaanilised ained» tuleneb sellest, et nad esinevad looduses taim- ja loomorganismide peamiste koostisosadena. Elu-

tust loodusest pärinevad ained (soolad, kivimid jm.) on saanud aga anorgaaniliste ainete ehk mineraalainete nimetuse.

Süsinikuühenditest ehk orgaanilistest ainetest on igapäevases elus tuntud ja varem õpitud aineteks glükoos ($C_6H_{12}O_6$), roo- ehk peedisuhkur ($C_{12}H_{22}O_{11}$), tärklis [$(C_6H_{10}O_5)_n$], etanool (C_2H_5OH), glütseriin [$C_3H_5(OH)_3$], mitmesugused rasvad, õlid, valkained jt. (Meenutame, kuidas on võimalik kindlaks teha süsiniku sisaldust orgaanilistes ainetes, näiteks suhkrus.) Mõned lihtsad süsinikuühendid (CO , CO_2 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ jt.) loetakse aga anorgaaniliste ainete hulka.

§ 2. ORGAANILINE KEEMIA — SÜSINIKUÜHENDITE KEEMIA.

Kuigi orgaanilised ja anorgaanilised ained koosnevad samadest keemilistest elementidest ning esimesi osatakse tänapäeval teistest sünteesida, käsitletakse orgaanilist keemiat eraldi õppeainena. Seda põhjustavad järgmised asjaolud: 1) orgaanilisel keemial on teaduses juba kindlad seaduspärasused, 2) suur osa orgaanilisi aineid saadakse ikkagi taimedest ja loomadest, 3) süsinikuühenditel on teatud iseärasused (keerukas koostis, väiksem termiline püsivus, etendavad tähtsat osa eluprotsessides), 4) süsinikuühendite arv on hiiglasuur (miljoneid), kusjuures neid sünteesitakse iga päev hulgaliselt juurde.

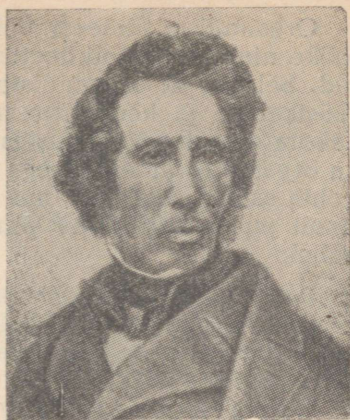
Seepärast osutubki otstarbekaks käsitleda orgaanilisi ühendeid keemia eriharus — orgaanilises keemias ehk süsinikuühendite keemias.

Asjaolu, et kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku, tehti kindlaks juba Lavoisier' poolt. Peale süsiniku kuuluvad orgaaniliste ainete koostisse sõltuvalt ühendeist elemendid vesinik, hapnik, lämmastik, fosfor, väävel, raud jt. Orgaanilised ained koosnevad seega väga väikesest arvust keemilistest elementidest. Orgaaniliste ainete põhilisteks koostisosadeks on aga süsinik, vesinik, hapnik ja lämmastik.

§ 3. IDEALISTLIK ÕPETUS «ELUJÕUST» JA SELLE ALUSETUS.

Paljude sajandite vältel on õpetlased püüdnud kunstlikult valmistada orgaanilisi aineid. See aga ei õnnestunud kaua. Seepärast kujunes arvamus, et tärklis, suhkur, valgud, rasvad ja teised elavast loodusest pärinevad ained võivad tekkida vaid elusorganismides. Ka teadlaste hulgas valitses arvamus, et elav loodus erineb elutust erilise «elujõu» poolest. Sellisel idealistlikul seisukohal oli isegi tuntud rootsi keemik Berzelius. Berzelius kirjutas oma keemia õpikus 1827. aastal, et orgaanilise aine moodustamiseks on vajalik «organismi elujõud» — jõud, mille olemust me ei saa mõista. Selline õpetus keemias ning loodusteaduses kandis nime — vitalism (ladinakeelsest terminist *vis vitalis* — elu-

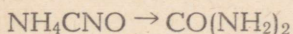
F. Wöhler (1800—1882).



jõud). Vitalismi tõttu jäi orgaanilisi aineid uuriv keemiaharu — orgaaniline keemia — kauaks ummikusse.

Hilisemad uurimused näitasid, et vitalistlik õpetus on väär.

«Elujõu» õpetuse kummutamisel oli erakordselt suure tähtsusega saksa keemiku Wöhleri (loe: vööler) avastus. 1828. a. õnnestus tal saada anorgaanilisest aineist lähtudes esmakordselt loomse ainevahetuse produkti — karbamiidi ehk kusiainet $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Wöhler kuumutas ammooniumtsüanaadi (NH_4CNO) lahust, mille tulemusena toimus aatomite ümbergrupeerumine molekulides:



Karbamiidi süntees ei leidnud kohe tunnustust ja sellele vaidlesid veel kaua vastu paljud väljapaistvad teadlased. Kui nad hiljem faktide mõjul olid sunnitud seda tunnustama, väitsid nad, et karbamiid on organismi heitprodukt, mispärast sellise orgaanilise aine valmistamine on võimalik.

Vitalismiõpetusele anti aga järjest uusi lööke. Saksa keemik Kolbe sünteesis 1845. a. tüüpilise orgaanilise aine — äädikhape (CH_3COOH), kasutades lähteainetena anorgaanilisi aineid — sütt, väävlit, kloori ja vett. Veidi hiljem sünteesiti rida teisi orgaanilisi aineid, mida varem saadi ainult taimedest: viinhape, sidrunhape, õunhape jt.

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

1861. aastal teostas vene keemik Butlerov esmakordselt suhkru sünteesi. Suhkrud etendavad tähtsat osa taimede ja loomade elutegevusprotsessides.

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

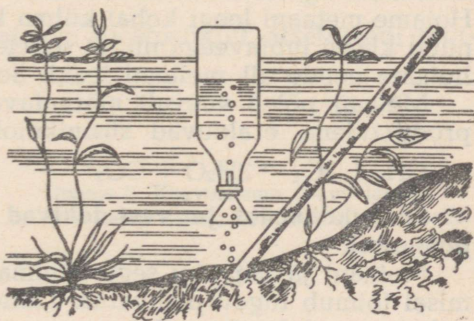
II peatükk.

KÜLLASTUNUD SÜSIVESINIKUD (ALKAANID).

Orgaanilisi aineid klassifitseeritakse nende koostise, molekuli ehituse ja omaduste põhjal. Kõige lihtsamad orgaanilised ained — süsivesinikud — koosnevad vaid kahest elemendist — süsinikust ja vesinikust. Mitmesuguste süsivesinike hulk on väga suur. Tutvume esmalt küllastunud süsivesinikega.

§ 1. METAAN (CH_4).

Metaan on looduslike gaaside peamiseks koostisosaks. Teda leidub neis 90—97%. Metaani tekib ka orgaaniliste ainete aeglasel lagunemisel kivisöekihtides. Kaevanduskäikudes esinevat gaasi, mis sisaldab metaani, nimetatakse sageli kaevandusgaasiks. Suurtes kogustes leidub metaani looduslikus gaasis, sealhulgas koos naftaga maapõuest väljuvates gaasides. Esmakordselt leiti metaani soos. Seepärast nimetati metaani varem ka soogaasiks.



Joonis 1. Soogaasi kogumine.

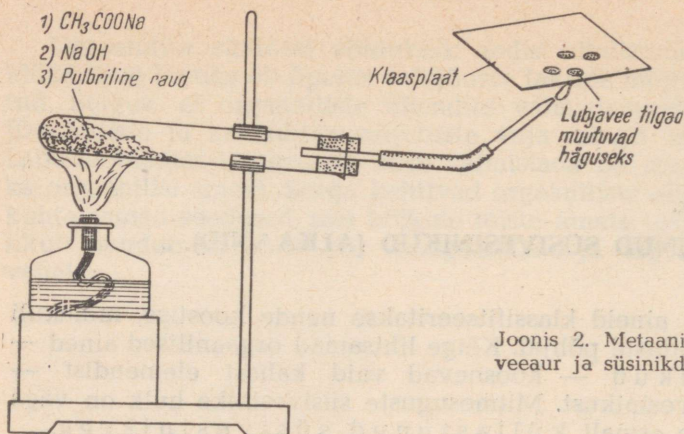
1. Metaani omadused.

Metaani omadustega tutvumiseks kogume teda ja teeme järgmised katsed.

Metaani põlemine.

Valmistame metaani.

Katse 1. Võtame katseklaasi naatriumatsetaadi ja naatriumhüdrosiidi segu kaalulises vahekorras vastavalt 2:1 ning lisame



Joonis 2. Metaani põlemisel tekib veeaur ja süsinikdioksiid.

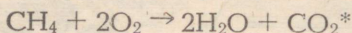
katalüsaatorina pulbrilist rauda või tsinki. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ning kuumutame segu tugevasti. Gaasi kogume läbi vee katseklaasi. Tutvume eralduva metaani värvuse ja lõhnaga.

Asetame nüüd metaaniga täidetud katseklaasi kohale teise, tühja katseklaasi ning laseme metaanil sellesse voolata. Viime katseklaasi metaaniga (suue allpool) põletati leeki.

Mis toimub? Mida näitab katse metaani valamisega?

Katse 2. Süütame gaasijuhtetorust väljuva metaani. Selleks asendame gaasijuhtetoru otsiku peenekstõmmatud otsikuga. Hoiame metaani leegi kohal külma klaasi. Mis toimub? Niisutame nüüd klaasi lubjaveega nii, et sellele jääksid lubjavee piisad ning hoiame nende all metaani leeki. Seletada toimuvat!

Metaan põleb vaevalt märgatava leegiga, kusjuures põlemisproduktidena eralduvad süsinikdioksiid ja veeaur:



Süsinikdioksiid ja vesi tekivad ka kõigi teiste süsivesinike põlemisel.

Metaani ja hapniku segu (ruumalalises vahekorras 1:2) süütamisel toimub tugev plahvatus. Lähteainete teistsuguse vahekorra puhul on plahvatus nõrgem.

Plahvatav gaasisegu (metaanist ja õhust) võib mõnikord tekkida ka kaevanduskäikudes, kui neid halvasti ventileeritakse. Tagajärjeks võib olla tugev plahvatus, inimohvrid ja šahtide varisemine. Seda juhtus eriti aegadel, mil kaevandustes puudus elektrivalgustus ja kasutati õlilampe ning laternaide. Plahvatuste vältimiseks võeti kaevandustes kasutusele kaevurilamp (joonis 3). See oli õlilamp, mille leek oli ümbritsetud tiheda vaskvõrguga. Lambi sisemuses tekkiva plahvatuse korral juhib hea soojusjuhtivuse ja suure soojusmahtuvusega vaskvõrk

* Reaktsiooni võrrandit kirjutamisel orgaanilises keemias kasutatakse võrdsmärgi asemel noolt.

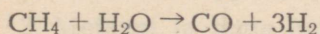
soojuse kiiresti suurele pinnale, millega välditakse lambi välisosade kuumenemist ja seega plahvatuse kandumist väljapoole lampi. Käesoleval ajal kasutatakse kaevandustes aga elektrivalgustust ja tugevat ventilatsiooni.

Tavalistel tingimustel ei oksüdeeru metaan õhuhapniku ega ka tugevate oksüdeerijate toimetel. Juhtides teda läbi kaaliumpermanganaadi lilla lahuse, ei toimu viimasega mingit muudatust. Kaaliumpermanganaat ei redutseeru. Sellest võime järeldada metaani vastupidavust oksüdeerijate toimele tavalistel tingimustel.

Metaani vähest aktiivsust normaaltingimustel näitab ka see, et temasse ei mõju kontsentreeritud happed ega ka leelised.

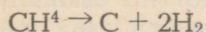
Metaani termiline lagunemine.

Kõrgel temperatuuril (800—1000°C) reageerib metaan veeauruga, kusjuures moodustub veegaasile lähedane gaasisegu:



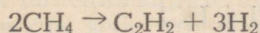
Tööstuslikes tingimustes eraldatakse sellest gaasisegust vesinik. Vesinikku tarvitatakse ammoniaagi sünteesil jm.

1200°C juures metaan laguneb:

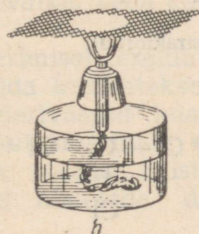
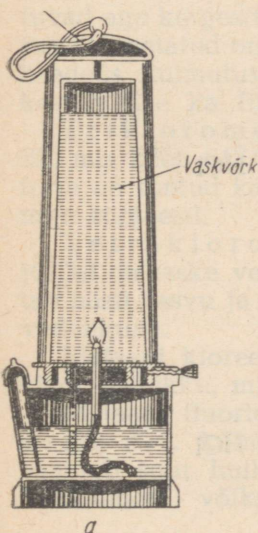


Süsinik eraldub seejuures tahmana, mida kasutatakse kummitööstuses ja trükivärvide valmistamisel.

Veelgi kõrgemal temperatuuril (üle 1500°C) saadakse metaani lagunemisel atsetüleen ja vesinik:



Toodud reaktsiooni kasutatakse tööstuslikult atsetüleeni tootmisel.



Joonis 3. Kaevurilamp (Davy lamp):
a — lamp lõikes; b — leek ei läbi võrku.

Reaktsioon kulgeb hajutatud päikesevalguses. Otseses päikesevalguses kulgeb reaktsioon plahvatusena. Reaktsiooni olemus seisneb selles, et kloori aatomid asendavad metaani molekulides olevaid vesiniku aatomeid. Kloori molekuli teine aatom ühineb aga asendatud vesinikuga kloorvesinikuks. Sellega erinevad toodud asendusreaktsioonid anorgaanilises keemias tuntud asendusreaktsioonidest.

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

Jälgides metaani klooriderivaatide valemid, võime järeldada, et nende erinev koostis ja sellest tingitud omadused on põhjustatud erinevast kloori ja vesiniku aatomite arvust molekulides.

2. Metaani ja tema halogeenderivaatide kasutamine.

Suur hulk metaani (looduslikku ja utmisgaasi) läheb kasutusele väärtusliku kütusena. Käesoleval ajal kasvab gaasilise kütuse osatähtsus nii tööstuses, transpordis kui ka majapidamises. Metaani kasutatakse koos hapnikuga rohkesti gaasikeevitusel ning metallide lõikamisel.

Metaani sisaldavate gaaside põlemisel hapniku vajakul saadakse tahma. Viimane on vajalikuks täiteaineks kautšukile kummi valmistamisel ning oluliseks komponendiks trükivärvides. Metaan on lähteaineks atsetüleen ja vesiniku tootmisel. (Milline metaani omadus seda võimaldab?) Metaani kasutatakse ka halogeenderivaatide valmistamisel, millest tähtsamad on järgmised.

Kloro- ja diklorometaan (CH_3Cl ja CH_2Cl_2). Need metaani klooriderivaadid on kergesti veelduvad gaasid. Nad muutuvad aga kergesti gaasiks tagasi. Seejuures neeldub rohkesti soojust. Nimetatud omaduse tõttu on nii kloro- kui ka diklorometaan headeks külmutusagentideks külmutusmasinates. Diklorometaani kasutatakse ka filmilintide valmistamisel.

Triklorometaan ehk kloroform (CHCl_3) on vedelik, mis keeb 61°C juures. Ta on tugev narkootiline aine. Kloroform on tuntud ka hea lahustina ja poolproduktina näiteks arstimate sünteesil.

Tetraklorometaan ehk süsiniktetrakloriid (CCl_4) on raske vedelik, mis keeb 76°C juures. Ta ei põle, lahustab hästi rasvu ja vaike. Teda kasutatakse lahustina, tulekustutusvedelikuna.

Metaani kloreerimisel eraldub kõrvalproduktina hulgaliselt kloorvesiniku, mida kasutatakse ära soolhappe saamiseks.

Metaani fluoriderivaadid leiavad kasutamist nn. freoonidena, s. t. külmutusmasinate vedelikuna. Nende aurustumisel neeldub suur hulk soojust, mistõttu toimub tugev jahtumine. Freoonidest võiks nimetada difluorodiklorometaani

(CF₂Cl₂), fluorotriklorometaani (CFCl₃) jt. Nimetatud ühendeid kasutatakse ka tulekustutusseadmetes.

Metaani joodiderivaatidest väärrib märkimist trijodomeetaan ehk jodoform (CHI₃). See on omapärase lõhnaga ja kollase värvusega tahke aine, mida kasutatakse väikeste haavade raviks peamiselt veterinaarias.

Metaani leidub koos teiste gaasiliste süsivesinikega ka põlevkivigaasis, mis saab tooraineks järjest uutele keemiatööstuse toodetele. Eesti NSV-s Kohtla-Järvel hakatakse põlevkivigaasi baasil tootma väärtuslikku lämmastikväetist ja loomasööta — karbamiidi [CO(NH₂)₂]. Looduslikust või põlevkivigaasist saadud vesinikust valmistatakse esmalt sünteetilist ammoniaaki ning viimasest omakorda karbamiidi.

Metaani eraldub Eestis vähesel määral Prangli ja Keri saartel asuvatest allikatest. Viimasest eralduvat looduslikku gaasi kasutati varem tuletorni valgustamiseks.

Kokkuvõte.

Metaan on nii looduslike kui ka tööstuslike gaaside tähtsaks koostisosaks. Metaanil pole värvust ega lõhna, vees lahustub ta vähesel määral. Õhust on metaan ligi kaks korda kergem. Normaalingimustel on metaan keemiliselt vähe aktiivne. Ta on vastupidav tugevate oksüdeerijate toimele. Temasse ei toimi kontsentreeritud happed ja leelised. Temperatuuri tõusuga suureneb metaani keemiline aktiivsus. Metaani termilisel lagundamisel tekkivad ained (vesinik, atsetüleen, tahm) leiavad väga laialdast kasutamist. Asendusreaktsioonidel halogeenidega tekitab metaan halogeenderivaate. Metaani ja õhu segu on plahvatusohtlik.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas saadakse metaani laboratoorselt?
2. Nimetada metaani keemilisi omadusi.
3. Jutustada metaani ja temast saadavate ainete kasutamisest seoses omadustega, millel põhineb nende ainete kasutamine. Koostada tabel, mille ühte lahtrisse märkida metaani ja tema halogeenderivaatide omadused, teise aga vastavatel omadustel põhinevad kasutusala.

| Aine nimetus | Omadused | Kasutamine |
|--------------|----------|------------|
| | | |

4. Kirjutada kloroformi tekkimise reaktsiooni võrrandid molekuli- ja struktuurivalemitega.
5. Arvutada metaani tihedus a) vesiniku, b) õhu suhtes.
6. Arvutada ühe liitri metaani kaal normaalingimustel.
7. Kui suure ruumala võtab normaalingimustel enda alla 800 g metaani?
8. Kui palju kaalub 1 m³ generaatorigaasi, milles on 27% CO, 16% H₂, 2% CH₄, 5% CO₂ ja 50% N₂?
9. Arvutada gaasisegu tihedus õhu suhtes, kui selle koostisse kuulub 10% CH₄, 20% CO₂, 30% CO ja 40% O₂.

10. Arvutada, mitu kuupmeetrit õhku (õhus on ruumalaliselt 21% hapnikku) kulub 1 m³ metaani põlemiseks.
11. Dašava looduslik gaas sisaldab metaani ja peale selle 1,5% mittepõlevaid lisandeid. Mitu kuupmeetrit õhku kulub 10 m³ selle gaasi põlemisel ja mitu kilogrammi vett tekib seejuures?
12. Metaani võib saada sünteetiliselt söest ja vesinikust kõrgel temperatuuril (1200° C) katalüsaatori juuresolekul. Kui palju lähteaineid kulub 1 m³ metaani sünteesimiseks (kui kadusid ei esine)?
13. Mitu liitrit a) kloori ja b) metaani kulub reaktsioonil, kui seejuures tekis 10,1 g klorometaani?
14. Mitu liitrit metaani lagunes, kui tekis 720 g tahma ja 600 l vesinikku?
15. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 5 mooli metaani põlemisel?

§ 2. METAANI HOMOLOOGILINE RIDA.

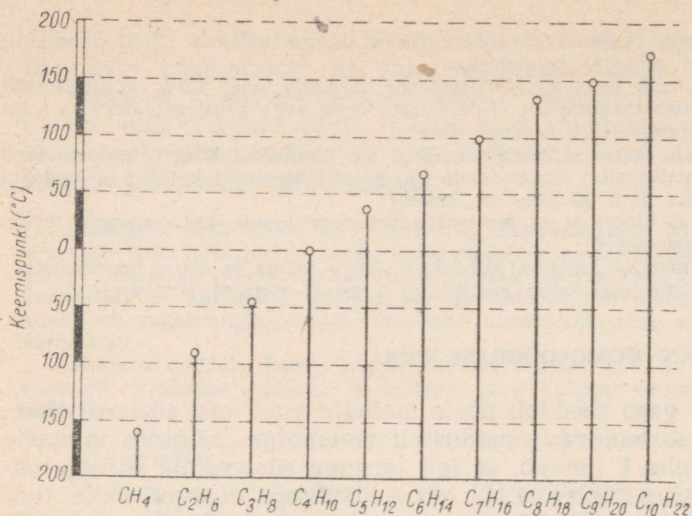
Looduslik gaas sisaldab peale metaani veel teisi süsivesinikke. Paljud neist sarnanevad omadustelt metaaniga. Jälgides viimaste valemide tabelis 1 ilmneb, et iga järgnev süsivesinik erineb eelnevast aatomite rühma CH₂ võrra. Selliseid süsivesinikke tuntakse väga palju. Neil kõigil on sarnased keemilised omadused: 1) nad on tavalistel tingimustel keemiliselt passiivsed, 2) ei reageeri hapete ja leelistega, 3) on vastupidavad oksüdeerijate toimetele, 4) kõrgel temperatuuril nad lagunevad, 5) põlevad, 6) võtavad sobival tingimustel osa asendusreaktsioonidest halogeeni-dega. Sarnase ehituse tõttu metaaniga kuuluvad need süsivesinikud ühte rühma, nn. metaani homoloogilisse ritta (kreekakeelne sõna *homologia* tähendab sarnasust). Rühma CH₂, mille võrra metaani homoloogilise rea iga järgmine liige erineb eelnevast, nimetatakse homoloogiliseks vaheks, rea üksikuid liikmeid aga homoloogideks.

Füüsikalistelt omadustelt erinevad metaani homoloogid üksteisest. Kasutades tabelit 1 ja joonist 4 jälgime, kuidas muutuvad nende füüsikalised omadused seoses aatomite arvu suurenemisega molekulis.

Tabel 1.

Metaanirea süsivesinike füüsikalised omadused.

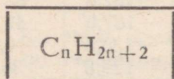
| Nimetus | Valem | Molekulkaal | Agregaatolek normaaltin-gimustel | Erikaal vedelas olekus | Sulamis-punkt | Keemis-punkt |
|-------------|---------------------------------|-------------|----------------------------------|------------------------|---------------|--------------|
| Metaan | CH ₄ | 16 | gaas | 0,416 | -182,5° | -161,6° |
| Etaan | C ₂ H ₆ | 30 | gaas | 0,546 | -182,8° | -88,6° |
| Propaan | C ₃ H ₈ | 44 | gaas | 0,508 | -187,6° | -42,1° |
| Butaan | C ₄ H ₁₀ | 58 | gaas | 0,584 | -138,3° | -0,5° |
| Pentaan | C ₅ H ₁₂ | 72 | vedelik | 0,626 | -129,8° | +36,0° |
| Heksaan | C ₆ H ₁₄ | 86 | vedelik | 0,660 | -95,3° | +68,7° |
| Heptaan | C ₇ H ₁₆ | 100 | vedelik | 0,684 | -90,6° | +98,5° |
| Oktaan | C ₈ H ₁₈ | 114 | vedelik | 0,703 | -56,8° | +125,7° |
| Nonaan | C ₉ H ₂₀ | 128 | vedelik | 0,718 | -53,6° | +150,8° |
| Dekaan | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | vedelik | 0,730 | -29,7° | +174,0° |
| Heksadekaan | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | vedelik | 0,774 | +18,0° | +287,1° |
| Heptadekaan | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | tahke aine | 0,776 | +21,9° | +303° |



Joonis 4. Küllastunud süsivesinike keemispunkti sõltuvus nende koostisest.

Selgub, et seoses molekulaalu suurenemisega muutub süsivesinike olek. Väikese molekulaaluga süsivesinikud (metaan, etaan, propaan ja butaan) on gaasid. Butaanile järgnevad süsivesinikud pentaanist (C_5H_{12}) kuni heksadekaanini ($C_{16}H_{34}$) on toatemperatuuril vedelikud. Süsivesinikud, mille molekulides sisaldub seitseteist ja enam süsiniku aatomit, on juba tahked ained. Toodud süsivesinike erikaal suureneb pidevalt nende molekulaalu kasvades, kuid isegi kõige raskemal ei küüni ta üheni, s. t. kõik need süsivesinikud on veest kergemad. Molekulaalu tõusu suunas suureneb pidevalt ka süsivesinike keemis- ja sulamispunkt. Nende süsivesinike juures näeme jälle ilmekalt põhilise looduseaduse — kvantiteedi üleminek uueks kvaliteediks — väljendust.

Kõigi nende süsivesinike koostist saab väljendada ühe valemi, nn. üldvalemi ga. Kui süsiniku aatomite arvu tähistada tähega n , siis saame vesiniku aatomite arvuks $2n + 2$. Üldvalem on siis



Üldvalemis tähe n asendamisel arvuga 1 saame metaani valemi CH_4 , tähe n asendamisel arvuga 2 saame etaani valemi C_2H_6 jne.

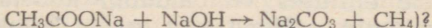
Lihtsustatud struktuurivalemiga märgitakse küllastunud süsivesinikke järgmiselt:

etaan — CH_3CH_3 ,
propaan — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ jne.

Metaani homoloogilise rea liikmeid — alkaane — tuntakse veel «parafiinide» nimetuse all. Sarnaselt metaaniga kasutatakse neid nii kütteks kui ka keemiatööstuse toorainetena. Neid leidub koos metaaniga looduslikus ja ka tööstuslikult saadavates gaasides.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada süsivesinikke, mida leidub looduslikus gaasis. Kirjutada nende süsivesinike valemid ja lihtsustatud struktuurivalemid.
2. Seletada homoloogilise rea mõistet.
3. Kasutades metaani homoloogilise rea süsivesinike üldvalemit, koostada 11., 23. ja 26. homoloogi valemid.
4. Jutustada metaanirea liikmete sarnasustest ja erinevustest. Esitada metaani homoloogilise rea põhjal näiteid kvantiteedi üleminekust uueks kvaliteediks.
5. Metaanirea liikmetel on sarnased keemilised omadused. Koostada reaktsioonide võrrandid etaani a) põlemise kohta, b) termilise lagunemise ja c) asendusreaktsiooni kohta klooriga (tekib kloroetaan).
6. Analoogiliselt klooriga reageerib metaaniga ka broom. Koostada keemilised võrrandid metaani järkjärgulise bromeerimise kohta.
7. Leida metaani homoloogilise rea liikme valem, kui ta koosneb 80% süsinikust ja 20% vesinikust ja tema tihedus vesiniku suhtes on 15. Milline aine see on?
8. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 1,5 l butaanil põlemisel.
9. Etaani põlemisel tekkinud süsinikdioksiid juhiti lubjavette. Saadud sade kaalus pärast kuivatamist 10 g. Mitu liitrit etaani põletati?
10. Kui suure ruumala võtavad enda alla a) 30 g metaani, b) 30 g etaani, c) 30 g propaani?
11. Mitu liitrit etaani lagunes, kui seejuures saadi a) 480 g tahma, b) 300 l vesinikku?
12. Arvutada propaani a) tihedus vesiniku suhtes, b) tihedus õhu suhtes, c) 1 g ruumala normaalingimustel ja c) 1 l kaal normaalingimustel.
13. Kui palju hapnikku kulub 1 m³ gaasisegu põletamiseks, kui see koosneb 80% metaanist, 10% etaanist, 6% vesinikust ja 4% lämmastikust (normaalingimustel)?
14. Mitu grammi metaani tekib naatriumatsetaadi reageerimisel 400 g tehnilise naatriumhüdrosiidiga, kui viimane sisaldab 10% naatriumhüdrosiidi (reaktsiooni võrrand on järgmine:



§ 3. ORGAANILISTE AINETE E HITUSE TEOORIA.

M. Lomonossovi poolt antud molekulaarteooria jätkuks kujunes XIX saj. teisel poolel suure vene keemiku A. Butlerovi poolt loodud orgaaniliste ainete ehituse ehk struktuuri teooria. Selleks ajaks oli juba avastatud elementide valents. Teati, et süsiniku aatomid on neljavalentsed ja on võimelised moodustama ahelaid. Seda aga, kas molekulid kujutavad endast korrapäratuid või korrapäraseid, kindla ehituse ehk struktuuriga aine-

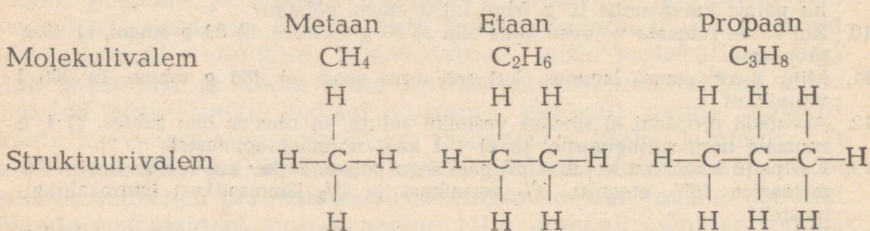
osakesi, ei teatud. Kuni Butlerovini ei osatud näha tohutu hulga orgaaniliste ühendite omavahelisi seoseid. Iga uuesti sünteesitud ühendit uuriti eraldi. A. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria võimaldas aga süstematiseerida kõiki orgaanilisi aineid ja ka ette näha uute ühendite teket ning isegi nende omadusi. A. Butlerov tõestas ka ise enda poolt loodud teooria õigsust ja sünteesis nimetatud teooria põhjal ennustatud aineid. Rea tema poolt sünteesitud uute ainete hulgas oli näiteks arstim urotropiin. A. Butlerov sai ka esimesena kunstliku ühendi suhkrute klassist. Vastupidiselt mitmete teiste toliaegsete teadlaste vaadetele, kes eitasid isegi aatomite ja molekulide reaalsust, väitis A. Butlerov, et orgaaniliste ainete mitmekesisuse põhjust tuleb otsida molekulide erinevast koostisest ja ehitusest.

Oma teooria loomisel lähtus A. Butlerov sellest, et süsiniku aatom on neljavalentne.

Orgaaniliste ainete ehituse teooria põhialused seisnevad järgmises.

1. Molekulid kujutavad endast kindla ehituse ehk struktuuriga aineosakesi.

Molekulid koosnevad aatomitest, mis on üksteisega seotud kindlas järjekorras. Vastasel korral, kui aatomid paikneksid molekulis korrapäratult, kaootiliselt, oleks mõeldamatu üldse mingi ehitus ehk struktuur. Aatomite korrapärasest paiknemisest molekulis näitab metaani, etaani, propaani ja teiste süsivesinike ehitus.



Kindel struktuur molekulide ehituses võimaldabki koostada struktuurivalemeid. Molekulivalemid väljendavad vaid molekulide kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist.

2. Molekulide kindla struktuuri põhjustab neis olevate aatomite valents.

Süsinik on orgaanilistes ühendites neljavalentne. Seepärast võivadki süsiniku aatomid olla omavahel seotud ja moodustada ahelaid. Vesiniku aatomid võivad süsivesiniku molekulide koostises olla aga seotud vaid süsiniku aatomitega, sest vesinik on ühevalentne.

Mis näitab toodud metaani homoloogide struktuurivalemeid, et vesinik on ühe-, süsinik aga neljavalentne?

3. Aine omadused sõltuvad molekulide koostisest ja ka ehitusest ehk struktuurist.

Suurepäraseks näiteks selle kohta on metaani homoloogiline rida, kus iga järgnev liige erineb eelnevast homoloogilise vahe — CH_2 — poolest. Seepärast ongi homoloogidel sarnaste üldomaduste kõrval ka spetsiifilised omadused. Seega võib lähtudes molekulide ehitusest teha järeldusi aine omaduste kohta ja vastupidi.

A. Butlerovi aine ehituse teooria põhjal ning tema enda poolt tehtud katsete ja avastustega selgitati lõplikult ka tollal veel mõistatusliku nähtuse — isomeeria olemus.

Mitmed tuntud keemikud ei tunnustanud esialgu Butlerovi teooriat ja, olles sunnitud seda lõpuks tegema, tekitasid vaidlusi tema prioriteedi suhtes. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria näitab kujukalt inimhõimuse võimet tunnetada nähtamatute molekulide sisemist ehitust. Aine ehituse teooria väljatöötamise ajast alates toimus orgaanilise keemia arenemine tunduvalt kiiremini kui sellele eelneval perioodil. A. Butlerovi osa selles on võrreldav D. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuseaduse tähtsusega anorgaanilises keemias. A. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria on orgaanilise keemia teoreetiliseks aluseks.

Vaatleme nüüd veel kord metaani, etaani ja propaani struktuurivalemeid. Kas nende ainete molekulidesse võib olla lülitatud veel mõni vesiniku aatom või kas süsiniku aatomitega võib liituda mõne teise elemendi aatom? Selgub, et kõik süsiniku valentsid on täielikult küllastunud vesiniku aatomitega. Seega ei saa süsiniku aatomid liita täiendavalt ühtegi aatomit. On võimalik ainult vesiniku aatomite asendumine teiste aatomitega, näiteks halogeenide aatomitega. Kuna metaan ja tema homoloogid ei saa liita vesiniku ega teiste elementide aatomeid, nimetatakse neid küllastunud süsivesinikeks. Küllastunud süsivesinike tunnuseks on see, et süsiniku aatomid on nende molekulides omavahel seotud üksiksidega.

Küllastunud süsivesinikeks nimetatakse süsivesinikke, mille molekulides on süsiniku aatomid omavahel seotud üksiksidega.

Nüüd ilmneb ka selgemini, miks metaani homoloogilise rea liikmetel on sarnased üldomadused. Seda põhjustab üksikside süsiniku aatomite vahel ja see, et kõik teised süsiniku valentsid on küllastunud samade aatomitega — vesiniku aatomitega.

Akadeemik Butlerov.

Aleksandr Mihhailovitš Butlerov sündis 1828. a. Tšistopoli linnas Kaasani kubermangus. Pärast Kaasani gümnaasiumi lõpetamist siirdus kuueteistkümnenda aastane Butlerov edasi õppima Kaasani ülikooli. Ülikoolis õppides avaldasid noorele Butlerovile suurt mõju tolle aja silmapaistvamate keemikute prof. K. Klaus



A. Butlerov (1828—1886).

ja prof. N. Zinini loengud.* Lõpetanud 1849. aastal edukalt ülikooli, kutsuti Butlerov Kaasani ülikooli õppejõuks. 1851. aastal kaitses Butlerov magistri ning 1854. aastal doktori väitekirja. Samal aastal valiti ta Kaasani ülikooli professoriks. Kaasaniis töötas Butlerov kuni 1868. aastani, millal ta valiti Peterburi ülikooli keemiaprofessoriks. 1871. aastal valiti Butlerov akadeemikuks. Butlerov suri 1886. aastal Kaasani kubermangus.

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

Üliõpilaspäevil ei olnud Butlerov huvitatud üksnes keemiast, vaid ta tundis huvi ka taimede ning putukate uurimise ja kogumise vastu. Lai huvide ring ümbritses Butlerovi ka edaspidi. Suurt huvi tundis ta näiteks mesinduse vastu, avaldades sel alal töö «Mesilane ja tema elu ning mesilaste pidamise peamised juhised». Butlerov oli esimeste teeistanduste rajajaks Taga-Kaukaasias.

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

Mendeleejev iseloomustas 1864. a. Butlerovi tööd järgmiste sõnadega: «Butlerov on üks silmapaistvamaid vene teadlasi. Meie kuulsal akadeemiku N. Zinini õpilasena sai ta keemikuks mitte võõrsil, vaid Kaasaniis, kus jätkab iseseisva keemia koolkonna arendamist. Aleksandr Mihhailovitši teaduslike tööde suund ei kujuta endast tema eelkäijate ideede jätkamist ja edasiarendamist, vaid kuulub peamiselt temale endale. Keemias on olemas Butlerovi koolkond, Butlerovi suund.» Sellele hiilgavale iseloomustusele võib lisada veel seda, et «Butlerovi suund» keemias on säilitanud kogu oma teadusliku jõu tänapäevani.

* K. Klaus avastas VIII rühma elemendi ruteeniumi. (K. Klaus on töötanud professorina ka Tartu ülikoolis.)

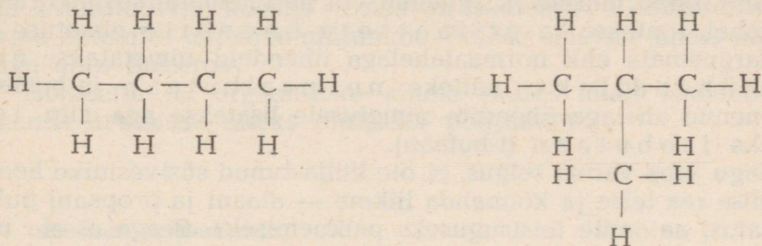
N. Zinin sai esimesena nitrobenseenist aniliini, millega avanes võimalus aniliinvärvide tööstuse arendamiseks.

§ 4. ISOMEERIA.

Butlerov andis aine ehituse teoorias seletuse ka nn. isomeeria-nähtusele.

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

Ühesuguse koostisega, kuid erineva molekuli ehitusega aineid nimetatakse vastavalt isomeerideks. Nii on isomeerideks butaan ja isobutaan molekulivalemitega (C_4H_{10}) ning struktuuri-valemitega vastavalt:



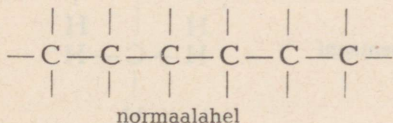
Butaan on gaas, mille erikaal on vedelas olekus 0,584, sulamispunkt — $138,3^\circ\text{C}$ ja keemispunkt — $0,5^\circ\text{C}$.

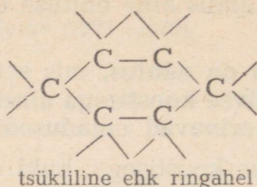
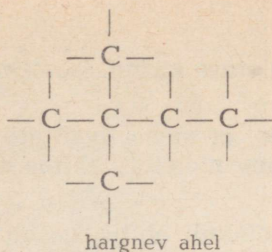
1864. a., kui isobutaani veel ei tuntud, ennustas Butlerov, et peab esinema veel üks teistsuguste omadustega butaan. Selle molekulides on samuti neli süsiniku ja kümme vesiniku aatomit, kuid aatomid on molekulides erinevalt paigutatud (erinev struktuur), mistõttu on tegemist teiste, spetsiifiliste omadustega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

Visa töö tulemusena õnnestuski Butlerovil valmistada butaani teisik ehk *isomeer* (kreeka keeles *isos* — sama, *meros* — osa), mida nimetatakse *isobutaaniks*. Isobutaani molekulkaal on võrdne butaani molekulkaaluga. Ta on samuti gaas, kuid tema erikaal (0,563), sulamispunkt ($-159,4^\circ$) ja keemispunkt ($-11,7^\circ$) on erinevad.

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

Süsiniku aatomitest moodustunud ahel võib olla kas hargnemata (normaalahel), hargnev või siis ring- ehk tsükliline ahel. Näitena vaatleme kuuest süsiniku aatomist moodustunud erinevaid ahelaid:

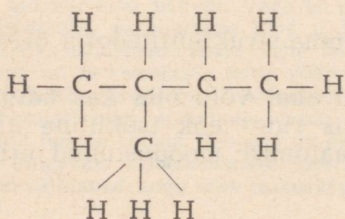
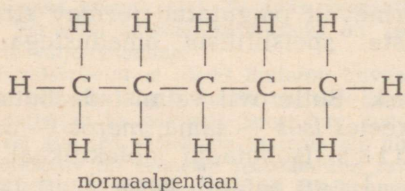




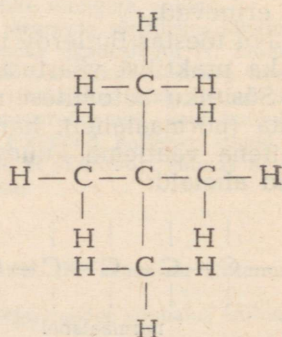
Atsüklilisi (s. o. mittetsüklilisi) ühendeid, mille molekulides sisaldub ainult lahtine (hargnenud või hargnemata) süsiniku aatomite ahel, tuntakse ka alifaatsete ühendite nimetuse all.

Hargnemata ehk normaalahelaga ühendeid nimetatakse normaalühenditeks, näiteks normaalbutaan (n-butaan). Hargnenud ahelaga ühendite nimetusele lisatakse aga silp iso, näiteks isobutaan (i-butaan).

Nagu juba varem selgus, ei ole küllastunud süsivesinike homoloogilise rea teise ja kolmanda liikme — etaani ja propaani puhul võimalusi aatomite teistsuguseks paiknemiseks. Seega ei ole neil ka isomeere. Isomeerid esinevad homoloogilise rea liikmetel alates butaanist (sest alates neljandast süsiniku aatomist on võimalik hargnev ahel). Igal järgneval rea liikmel kasvab isomeeride arv pidevalt. Juba Butlerov ennustas pentaani kolme isomeeri esinemise võimalust. Hiljem õnnestus keemikutel neid ka valmistada.



kaks erinevat isopentaani



Küllastunud süsivesinikul heksaanil (C_6H_{14}) on võimalik juba 5 isomeeri, süsivesinikul seitsme süsiniku aatomiga molekulis — 9 isomeeri, kaheksa süsiniku aatomiga — 18 isomeeri, neljateistkümne süsiniku aatomiga — 1855 isomeeri jne.

Küllastunud süsivesinike homoloogilise rea kõrgemate liikmete isomeeridest pole kaugeltki veel kõiki saadud. Tuleb aga märkida, et seni ei ole saadud ühtegi sellist isomeeri, mille ehitust poleks võidud ette näha.

Isomeerianähtust tunti juba enne seda, kui Butlerov lõi oma aine ehituse teooria. Kui Wöhler 1828. a. sai eneselegi ootamatult ammooniumtsüanaadi (NH_4CNO) lahuse lihtsal keetmisel karbamiidi [$CO(NH_2)_2$], osutus, et ka neil ainetel on sama kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis — nad on isomeerid. Keetmisel toimuski vaid aatomite ümberühmitumine. Sellise seletuse andis nähtusele aga alles Butlerov.

Isomeeria on orgaaniliste ainete juures laialt levinud ja on nende arvukuse üheks oluliseks põhjuseks.

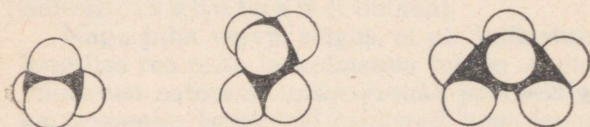
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milles seisneb orgaaniliste ainete ehituse teooria olemus?
2. Milline on struktuurivalemite osatähtsus orgaanilises keemias? Mida väljendab struktuurivalem?
3. Seletada küllastunud süsivesinike mõistet.
4. Mis on isomeeria? Tooge näiteid isomeeridest.
5. Kirjutada küllastunud süsivesinike homoloogilise rea kuuenda liikme molekulivalem ja kõigi tema isomeeride struktuurivalemid.
6. Milliseid ahelaid võivad moodustada süsiniku aatomid?
7. Kirjutada kolme küllastunud süsivesiniku struktuurivalemid, kui nende tihedus vesiniku suhtes on 36.
8. Mitu liitrit hapnikku on vaja 1 m³ butaani põletamiseks?
9. Arvutada lämmastiku protsendiline sisaldus a) paukhappes ($CNOH$) ja b) tsüaanhappes ($HO CN$).
10. Leida lämmastiku sisaldus a) 10 t karbamiidis ja b) 10 t ammooniumtsüanaadis.
11. Mitu liitrit õhku, kui see sisaldab ruumalaliselt 20% hapnikku, on vaja a) 10 mooli etaani ja b) 6 mooli propaani põlemiseks?
12. Ühest loodusliku gaasi leiukohast saadakse järgmise koostisega gaasisegu: 85% CH_4 , 8% C_2H_6 , 2% C_3H_8 , 2% N_2 ja 3% CO_2 . Kui suur ruumala õhku kulub 1 m³ selle gaasi põlemiseks (juhul kui õhus on ruumalaliselt 20% hapnikku)?
13. Süsivesiniku põletamisel tekkis 35,2 g CO_2 ja 21,6 g H_2O . Leida põletatud aine protsendiline koostis ja molekulivalem, kui aine tihedus vesiniku suhtes on 15.
14. Aine koosneb 83% süsinikust ja 17% vesinikust. Tema tihedus vesiniku suhtes on 29. Leida aine valem.

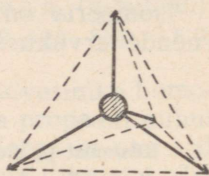
§ 5. AATOMITE RUUMILINE PAIGUTUS JA KOVALENTNE SIDE
SÜSIVESINIKE MOLEKULIDES.

Struktuurivalemite abil on molekulide võimalik kujutada vaid skemaatiliselt, tasapinnal. Milline on aga molekuli tõeline ehitus?

Molekul on ruumilise ehitusega (mudelid joonisel 5). Nagu joonistest nähtub, on süsiniku ja vesiniku aatomid ühtunud ter-
vikuks — molekuliks. Seejuures ei paikne aatomid ühel tasa-
pinnal. Kui ühendada süsiniku aatomi valentsjõudusid tähistavad
mõttelised jooned, saame nelja tasapinnaga piiratud ruumiosa —
tetraeedri (joonis 6). Metaani molekuli võib selle järgi kujutada
nii, et süsiniku aatom asub tetraeedri keskel, vesiniku aatomid aga
selle tippudes. Mõtte, et aatomid paiknevad molekulides ruumi-
liselt (mitte aga tasapinnaliselt), väljendas esimesena A. Butlerov.

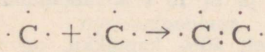


Joonis 5. Metaani, etaani ja propaani molekulide
mudelid.



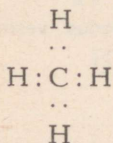
Joonis 6. Süsiniku
aatomi tetraeeder.

Süsiniku aatom ei moodusta oma ehituse ja keske asendi tõttu
elementide perioodilisuse süsteemis ei positiivseid ega negatiiv-
seid ioone. Süsiniku aatomid ühinevad ahelateks kovalentsete
sidemete kaudu elektronpaaride abil:

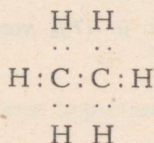


Elektronpaari moodustanud elektronid jäävad mõlema ühine-
nud süsiniku aatomi mõjupiirkonda.

Kovalentse sideme abil on süsiniku aatomid seotud ka vesiniku
aatomitega:



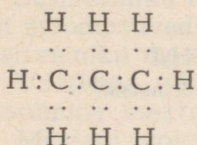
metaan



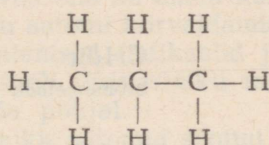
etaan

Reageerimisel püüavad elementide aatomid saavutada inertgaasidega sarnast püsivat struktuuri. Nagu skeemidest nähtub, on süsiniku aatomid saavutanud neoniga sarnaneva püsiva kaheksaelektronilise väliskihi (okteti) elektronpaaride tekkimise kaudu. Seejuures ei muutu süsiniku ega ka vesiniku aatomid ioonideks, sest vesinik ei loovuta elektrone, süsinik aga ei liida neid. Vesiniku aatomid on aga saavutanud püsiva, heeliumiga sarnaneva kaheelektronilise väliskihi (dueti) samuti kovalentse sideme tekke kaudu. Mittepolaarne kovalentne side ehk atomaarne side on orgaanilistes ühendites kõige tavalisemaks aatomitevahelise sideme tüübiks.

Struktuurivalemites me mõtleme elementide sümboleid ühendava kriipsukese all ühte elektronpaari (ühte kovalentset sidet). Näiteks:



propaani elektroniline valem



propaani struktuurivalem

Küllastunud süsivesinike molekulides on järelikult süsiniku aatomite vahel alati kovalentne üksikside. Kuna kovalentse üksiksidemega ahelad on väga püsivad, siis on ka küllastunud süsivesinike molekulid keemiliselt väga püsivad. Nad ei saa liita endaga teisi aatomeid, ei oksüdeeru normaaltingimustel, võivad astuda vaid asendusreaktsioonidesse.

Aatomitevaheliste kovalentsete sidemete tõttu moodustubki aatomitest selline kompaktno molekul.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kasutades D. Mendelejevi keemiliste elementide perioodilisuse süsteemi, iseloomustada element süsinikku. Koostada süsiniku aatomj elektroniline skeem.
2. Mida kujutab endast a) iooniline, b) kovalentne side? Tuua näiteid ioonilise ja kovalentse sidemega molekulide kohta.
3. Tuua näiteid erinevatest süsiniku aatomite ahelatest. Seletada elektronilise teooria põhjal, kuidas tekivad süsiniku aatomite ahelad.
4. Kuidas kujutatakse valentssidet a) struktuurivalemis, b) elektronilise teooria põhjal?
5. Koostada küllastunud süsivesinike homoloogilise rea II, III, IV ja V liikme struktuurivalemid.
6. Millega seletatakse küllastunud süsivesinike väikest keemilist aktiivsust?
7. Nimetada küllastunud süsivesinike ehk parafiinide üldisi keemilisi omadusi.
8. Valmistada tikkudest ja plastiliinist metaani, etaani, propaani, butaani ja isobutaani molekulide mudelid.
9. Mitu liitrit hapnikku kulub 0,7 l C₂H₆ põlemiseks?

10. Aine koosneb 89,9% kloorist ja 10,1% süsinikust. Tema tihedus vesiniku suhtes (d_{41}) on 118,5. Kirjutada selle küllastunud süsivesiniku klooriderivaadi valem ja struktuurivalem.
11. Kui suur ruumala õhku (oletades, et õhus on 20% hapnikku) kulub 60 g heptaani (C_7H_{16}) põletamiseks?

§ 6. SÜSIVESINIKU RADIKAALID.

On teada, et küllastunud süsivesinikega toimuvad hõlpsasti asendusreaktsioonid ning seejuures tekivad mitmesugused süsivesinike derivaadid (asendussaadused). Süsivesinikesse (metaan, etaan, propaan jt.) halogeenidega toimimisel moodustuvad küllastunud süsivesinike halogeenderivaadid.

Metaani halogeenderivaadid:

CH_3Cl
klorometaan

CH_3Br
bromometaan

CH_3I
jodometaan

Etaani halogeenderivaadid:

C_2H_5Cl
kloroetaan

C_2H_5Br
bromoetaan

C_2H_5I
jodoetaan

Lihtsustatud struktuurivalemid on vastavalt:

CH_3CH_2Cl

CH_3CH_2Br

CH_3CH_2I

Vaadeldes ülalkirjutatud ühendite valemeid, näeme, et ainete molekuli koostisse kuuluvad ühesugused aatomite grupid. Nii näiteks metaani derivaatide puhul on selleks ühevalentne rühmitus CH_3 , mida nimetatakse metüülradikaaliks, etaani derivaatide puhul etüülradikaal C_2H_5 jne. Selleks et tuletada mingi süsivesiniku radikaali valemit, tuleb vastava süsivesiniku molekuli-valemist ära võtta üks või enam vesiniku aatomit. Süsivesiniku radikaalidel esinevad vabad valentsidemed.

Radikaaliks nimetatakse vabade valentsidega aatomite rühma, mis esineb molekuli koostises.

Kui keemilise reaktsiooni käigus tekib vaba radikaal, siis ta ühineb kiiresti teise radikaali või aatomiga, moodustades neutraalse molekuli.

Küllastunud süsivesinike radikaalide nimetused tuletatakse järgmise juhise kohaselt: süsivesiniku nimetuse lõpp «-aan», mis on küllastunud süsivesinike nimetuse tunnuseks, asendatakse lõpuga «-üül», näiteks:

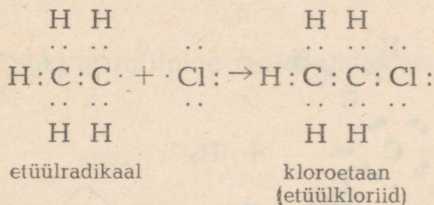
Küllastunud süsivesinike radikaalide nimetused.

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

Süsivesiniku radikaalid võivad olla ka enam kui ühevalentsed. Nii moodustuvad kahe vesiniku aatomi kõrvaldamisel küllastunud süsivesiniku molekulist kahevalentsed radikaalid jne.

Vaatleme nüüd, milles seisneb süsivesiniku radikaalide moodustumine elektronilise teooria põhjal.

Metaani molekulis on vesiniku aatomid seotud süsiniku aatomiga kovalentsete üksiksidemetega. Ühevalentse radikaali tekkimisel katkeb üks kovalentne side (elektronpaar). Üks süsiniku neljast valentselektronist jääb aga vabaks. See tekkinud radikaal võib liita uuesti vesiniku aatomi ja muutuda taas metaani molekuliks või liita teisi aatomeid ja aatomite rühmi ning moodustada uusi ühendeid. Näiteks:

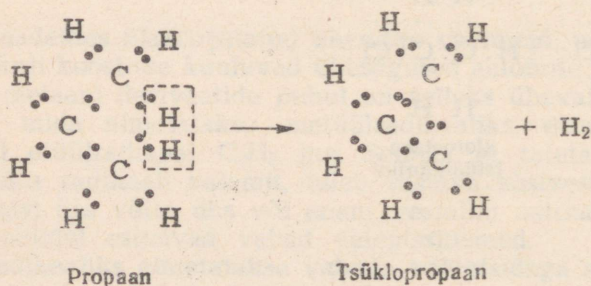


§ 7. TSÜKLOPARAFIINID (TSÜKLOALKAANID).

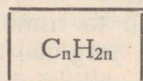
Küllastunud süsivesinike homoloogilise rea liikmeid nimetatakse teatavasti veel parafiinideks. Kui aga parafiin ehk küllastunud süsivesinik (kovalentne üksiksise süsiniku aatomite vahel) moodustab tsüklilise ehk ringahela, kannab ta nimetust tsükloparafiin. Tsükloparafiinidest võib tuua järgmisi näiteid.

| Nimetus | Tsüklopropaan | Tsüklobutaan | Tsüklopentaan |
|------------------------------|---------------|--------------|---------------|
| Struktuurvalem | | | |
| Lihtsusstatud struktuurvalem | | | |

Võrdleme esitatud kolme tsükloparafiini valemeid neile vastavate parafiinide (küllastunud süsivesinike) valemitega. Selgub, et vastavate tsükloparafiinide molekulides on kaks vesiniku aatomit vähem. Tsükli moodustumiseks peab kummalgi ühineval süsiniku aatomil vabanema üks valentselektron. Neist moodustubki elektronpaar, mis seob süsiniku aatomid ringahelasse, tsükklisse. Süsiniku ja vesiniku aatomite vaheliste kovalentsete sidemete katkemist ning tsükklilise struktuuriga molekuli teket võib kujutada järgmiselt:

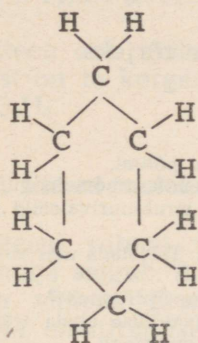


Tsükloparafiinide üldvalem on järgmine:

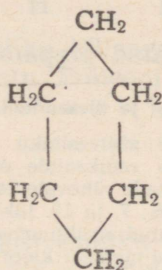


Kovalentsete üksiksidemete olemasolu tõttu süsiniku aatomite vahel sarnanevad tsükloparafiinid mitmetelt omadustelt küllastunud süsivesinikega (on keemiliselt vähe aktiivsed, vesiniku aatomid võivad asenduda teiste elementide aatomitega).

Mitmed tsükloparafiinid kuuluvad nafta koostisse (tsüklopentaan, tsükloheksaan jt.). Tsükloparafiinide esinemist mõnede naftaliikide koostises tõestas esimesena A. Butlerovi õpilane V. Markovnikov. Tsükloparafiinid on väga hinnatavateks keemiatööstuse tooraineteks. Nende üldnimetus on nafteenid. Tsükloheksaanist saadakse näiteks adipiinhapet, mis on omakorda lähteaineks sünteetilise kiudaine aniidi (nailoni) tootmisel. Tsükloheksaani struktuurivalem on järgmine:

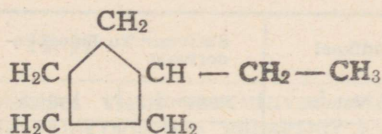


struktuurivalem



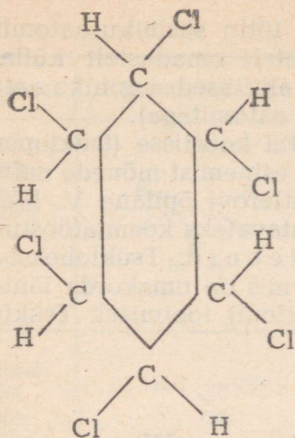
lihtsustatud struktuurivalem

Tsükloparafiinide molekulides esinevad sageli külghelad, näiteks:



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

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



Nimetatud preparaati kasutati varem putukate tõrjeks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada süsivesiniku radikaali mõistet.
2. Seletada radikaalide moodustumist elektronilise teooria põhjal.
3. Moodustada ühevalentsed radikaalid küllastunud süsivesinike homoloogilise rea 5., 6., 7. ja 10. liikmest. Koostada nende radikaalide struktuurivalemid ja lihtsustatud struktuurivalemid.
4. Koostada metaani klooriderivaatide elektronilised valemid. Tähistada neis valemites ühe-, kahe- ja kolmevalentsed radikaalid.
5. Milliseid ühendeid nimetatakse a) parafiinideks, b) tsükloparafiinideks?
6. Seletada elektronilise teooria põhjal süsiniku aatomite tsükilise ahela teket butaanist, kasutades näitena tsüklobutaani molekuli tekkeprotsessi.
7. Kasutades tsükloparafiinide üldvalemit, arvutada, kui suur ruumala süsinikdioksiidi tekib ühe mooli tsükloparafiinide homoloogilise rea viienda liikme põlemisel.
8. Millest saadakse tsükloparafiine ja milleks neid kasutatakse?
9. Millise aine tekkimine kloori reageerimisel süsivesinikega on tunnuseks, et toimub asendusreaktsioon?
10. Täita tabel küllastunud süsivesinike kohta:

| Süsivesinik | | Süsivesiniku radikaal | | Süsivesiniku halogeen-derivaat | |
|-------------|-------|-----------------------|-------|--------------------------------|-------|
| Nimetus | Valem | Nimetus | Valem | Nimetus | Valem |
| | | | | | |

11. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl$
 - b) $CH_4 \rightarrow C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Br$.
12. Kui palju a) hapnikku, b) õhku kulub gaasisegu põlemiseks, mis koosneb 80% CH_4 , 10% C_2H_6 , 6% H_2 ja 4% N_2 ?
Seejuures võta hapniku protsendiliseks sisalduseks õhus 20%.
13. Kui suure ruumala võtavad normaaltingimustel enda alla a) 0,25 mooli metaani, b) 0,1 mooli etaani ja c) 6 mooli propaani?

III peatükk.

KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKUD.

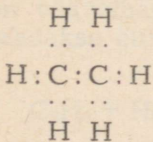
Küllastumata süsivesinikega tutvume etüleeni (C_2H_4) ja atsetüleeni (C_2H_2) näite varal.

§ 1. ETEEN (ETÜLEEN).

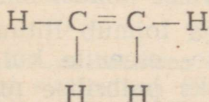
Eteen ehk etüleen on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga gaas. Õhust on ta kergem, vees praktiliselt ei lahustu. Etüleeni valem on C_2H_4 .

1. Eteeni molekuli ehitus.

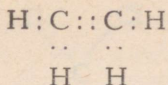
Eteeni valemi võrdlemisel küllastunud süsivesiniku etaani valemiga selgub, et eteeni molekulis on vesiniku aatomeid kahe võrra vähem. Etaani molekulis saavutavad süsiniku aatomid püsiva elektronilise struktuuri (okteti) nelja elektronpaari abil. Seejuures süsiniku aatomeid seob vaid üks elektronpaar (kova-lentne üksikside). Teised elektronpaarid seovad vesiniku aatomeid:



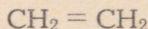
Millisel viisil saavutavad eteeni süsiniku aatomid püsiva, kaheksaelektronilise väliskihi? Kuna süsiniku aatomid on nelja-valentsed, tuleb oletada, et eteeni molekulis on süsiniku aatome vahel kaksikside (kaks elektronpaari). Seda on kinnitatud ka eksperimentaalselt. Eteeni molekuli struktuur on seega järgmine:



struktuurivalem



elektroniline valem



lihtsustatud struktuuri-
valem

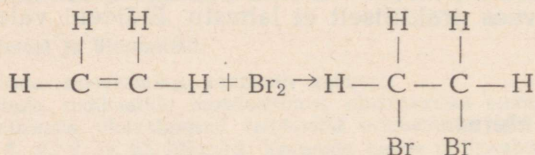
Eteeni molekuli sellist ehitust kinnitavad ka tema keemilised omadused.

2. Eteeni keemilised omadused.

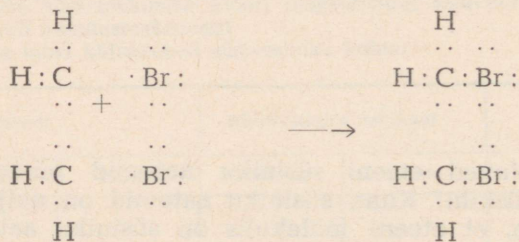
Eteeni liitumisreaktsioonid.

Katse 1. Valame eteeniga täidetud silindrisse broomivett ja loksutame. Jälgime broomivee värvust.

Reaktsiooni tulemusena tekib vaid üks produkt — dibromoetaan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$):

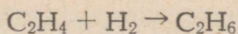


Broomi aatomid on liitunud eteeni molekuliga. Kaksiksidet tekkinud ühendi molekulis süsiniku aatomite vahel ei esine. Broomi liitumine ongi võimalik vaid tänu kaksiksideme (elektronpaari) katkemisele eteeni molekulis. Sellega vabaneb kummalgi süsiniku aatomil üks elektron (vaba valents), mis moodustab broomi aatomi ühe valentselektroniga uue elektronpaari. Viimane liidabki broomi aatomi:

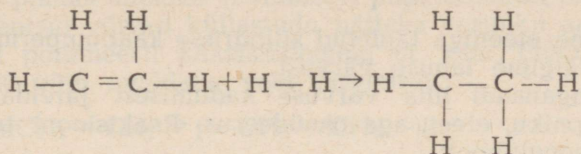


Seega tuleb kaksiksidet süsiniku aatomite vahel pidada nõrgaks kohaks, mis kergesti katkeb, andes vabu elektrone liitumisreaktsioonideks.

Eteeniga liitub kergesti ka kloor. Joodiga toimub liitumisreaktsioon aga raskemini. Vesiniku liitumine eteenile kulgeb hõlpsasti soojendamisel katalüsaatorite (näiteks pulbrilise nikli) juuresolekul:



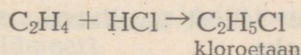
ehk



Vesiniku toimel eteenisse katkeb samuti üks kaksiksidemest süsiniku aatomite vahel ning vabanenud süsiniku valentsid küllastuvad vesiniku aatomitega. Tekib küllastunud süsivesinik — etaan.

Keemilist reaktsiooni, mille puhul toimub vesiniku liitumine küllastumata ühendile, nimetatakse hüdrokeenimiseks.

Liitumisreaktsiooni eteeniga võivad astuda ka halogeenvesinikud. Näiteks kloorvesiniku liitumisel eteenile saadakse küllastunud süsivesiniku etaani halogeenderivaat — kloroetaan:

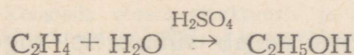


ehk

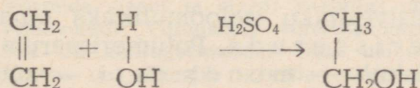


Kloroetaani ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) võib saada, nagu varemõpitud teame, ka etaani asendusreaktsioonil klooriga.

Eteeni liitumisreaktsioon veega kulgeb katalüsaatori (selleks on väävelhape) juuresolekul. Nimetatud reaktsiooni tulemusena saadakse etüülalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):



ehk



Võime astuda liitumisreaktsioonidesse* on eteeni ja teiste küllastumata süsivesinike iseloomulikuks keemiliseks omaduseks.

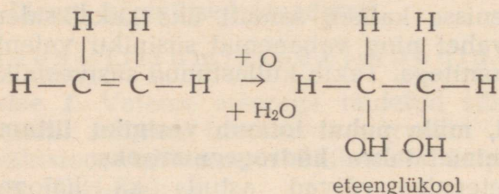
* Liitumisreaktsioon erineb ühinemisreaktsioonist selle poolest, et siin ei ühine võrdsed ainekogused. Süsivesinike molekulid võivad olla üsna suured, misparast räägitaksegi massilt väiksemate ainekoguste liitumisest nendega.

Eteeni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Eteeni iseloomulikuks omaduseks on ka tema võime kergesti oksüdeeruda.

Katse 2. Valame eteeniga täidetud silindrisse kaaliumpermanganaadi lahust. Jälgime lahuse värvust.

Kaaliumpermanganaadi lilla värvuse kadumisest järeldame, et ta loovutas hapniku, eteen aga oksüdeerus. Reaktsiooni tulemusena tekib eteenglükool:

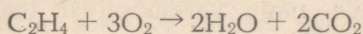


Ka siin toimub kaksiksideme katkemine ning küllastumata ühendist saadakse küllastunud.

Broomivett ja kaaliumpermanganaadi lahust kasutatakse küllastumata süsivesinike kindlakstegemiseks.

Eteeni põlemine.

Katse 3. Süütame eteeni peenekstõmmatud gaasijuhtetoru otsas. Jälgime eteeni leeki. Eteeni leek erineb metaani leegist. Suure leegi puhul see tahmab — toimub mittetäielik põlemine. Väiksema leegi puhul eraldub veeaur ja süsinikdioksiid:

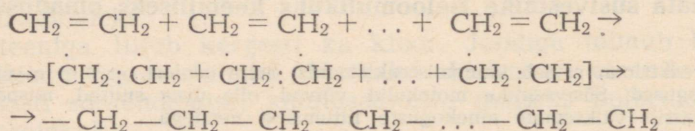


Eteenis sisaldub protsentuaalselt rohkem süsinikku kui metaanis. Selle tõttu ei jõua osa süsinikku leegi sees ära põleda ja eraldub söeosakeste näol, mis kuumenedes hakkavad hõõguma ja muudavad leegi valgustavaks.

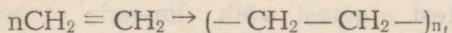
Eteeni segu hapnikuga või õhuga annab süütamisel tugeva plahvatuse.

Eteeni polümeriseerumine.

Eteeni kui küllastumata süsivesiniku iseloomulikuks omaduseks on tema võime polümeriseeruda. Polümeriseerumisel ühinevad kaks või enam molekuli — monomeeri — suuremaks molekuliks — polümeeriks. Eteeni polümerisatsiooni võib kujutada järgmiselt:



Reaktsioonitingimuste toimetel üks kaksiksidemetest eteeni molekulides katkeb. Moodustub kahe elektroniga (vabade valentsidega) radikaal ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Palju selliseid radikaale ühineb pikaks ahelaks. (Polümeeri pika molekuli otstes olevad vabad valentsid võivad küllastuda näiteks vesiniku aatomitega.) Tekkinud polümeeril kaksiksidemeid ei ole. Eteeni polümeriseerumist võib avaldada veel järgmiselt:



kus n tähistab ühinenud monomeeride ja elementaarlülide arvu. Polüeteen ei muuda broomivee ja kaaliumpermanganaadi lahuse värvust. Miks?

Eteeni polümeriseerumise tulemusena tekib tahke aine — polüeteen. Polüeteen on väärtuslik plastmass. Eteeni polümeriseerumine kulgeb väga kõrgel rõhul (ligi 1000 at) ja temperatuuril umbes 200°C . Käesoleval ajal viiakse tänu katalüsaatorite kasutamisele reaktsioon läbi normaalrõhul.

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

Kõrvalprodukte polümerisatsioonil ei teki.

Kokkuvõtte.

Eteen on värvusetu, nõrga iseloomuliku lõhnaga gaas. Vees ta peaaegu ei lahustu. Eteen põleb nõrgalt helenduva leegiga. Küllastumata süsivesinikuna on ta väga reaktsioonivõimeline. Eteen oksüdeerub kergesti, astub liitumisreaktsioonidesse halogeenide ja vesinikuga ning polümeriseerub. Polüeteen on kõrgeväärtuslik plastmass.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Koostada eteeni struktuuri- ja elektroniline valem.
2. Dijodometaan (CH_2I_2) kuumutamisel koos vasega tekib vask(I)jodiid ja eteen. Kirjutada reaktsiooni võrrand struktuurivalemite abil nii, et oleks näha, kuidas aatomite rühmad ($-\text{CH}_2-$) ühinevad küllastumata süsivesiniku — eteeni molekuliks.
3. Võrrelda etaani ja eteeni keemilisi omadusi. Millest on tingitud omaduste erinevused? Vormistada võrdlusandmed tabeli kujul.
4. Mis on hüdrogeenimine? Tuua näide.
5. Kuidas on võimalik eristada etaani etüleenist?
6. Suletada eteeni liitumisreaktsioone ja polümeriseerumist elektronilise teooria põhjal.
7. Kuidas on võimalik metaani ja eteeni leegi järgi otsustada, kumb neist on küllastunud, kumb küllastumata süsivesinik?
8. Saada eteeni ja tõestada, et ta on küllastumata süsivesinik.
9. Saada metaani ja tõestada, et ta ei kuulu küllastumata süsivesinike hulka.
10. Arvutada ühe liitri eteeni kaal, tihedus vesiniku ja õhu suhtes.
11. Üks liiter eteeni kaalub 1,25 g. Leida ühe mooli eteeni kaal normaaltingimustel. Kui suur on eteeni molekulkaal?

12. Mitu liitrit õhku kulub 10 l eteeni põlemiseks?
13. Mitu liitrit eteeni kulub ühe kilogrammi dikloroetaani saamiseks?
14. Mitu liitrit eteeni kulus 4 kg polüeteeni valmistamiseks, kui saagise protsent on 80?

3. Eteeni kasutamine.

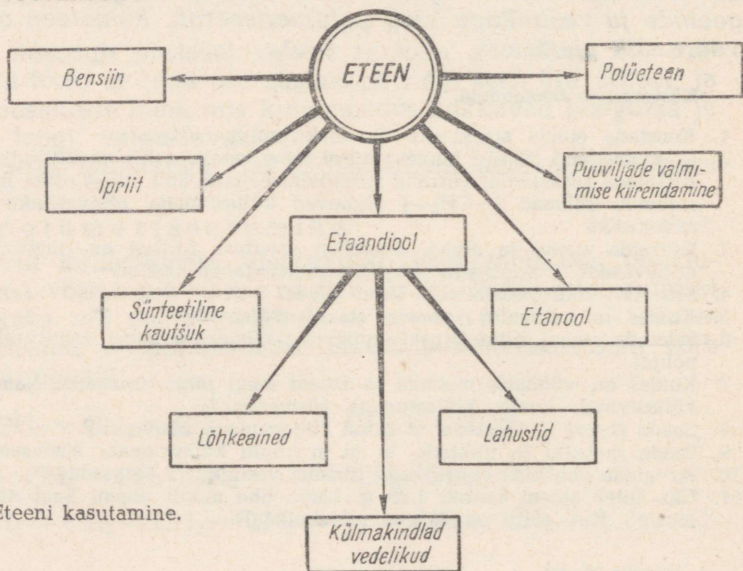
Eteen on tooraineks tähtsate keemiatööstuse saaduste valmistamisel. Eteenist toodetavatest ainetest võib nimetada etanooli, polüeteeni, etüleenglükooli, kloroetaani, dikloroetaani jt. aineid.

Etanooli (C_2H_5OH) kasutatakse väga suurtes kogustes sünteetilise kautšuki tootmiseks. Polüeteen $[(-CH_2-CH_2-)_n]$ on lähteaineks paljude tarbeseemete tootmisel, samuti elektrijuhtmete isolatsioonkatte valmistamisel jm. Eteenglükooli ($OH-CH_2-CH_2-OH$) kasutatakse külmakindlates jahutusvedelikes. Gaasiline aine kloroetaan (C_2H_5Cl) leiab kasutamist meditsiinis paiksel tuimendamisel ja jahutamisel. Tänu madalale keemispunktile ($+12^\circ C$) aurustub ta nahale sattudes kiiresti ning selle tulemusena toimubki jahtumine. Dikloroetaan ($C_2H_4Cl_2$) on heaks vaikude ja teiste orgaaniliste ühendite lahustiks. Teda kasutatakse ka riiete keemilisel puhastamisel jm.

Polütetrafluoroeteen ($-CF_2-CF_2-$)_n, mida tuntakse fluoro-plasti nimetuse all, leiab kasutamist happe- ja leelisekindla materjalina keemia-aparatuuri valmistamisel.

Kõigi nimetatud ainete saamine eteenist põhineb selle küllastumata süsivesiniku omadusel astuda liitumis- ja polümerisatsioonireaktsioonidesse (vt. eteeni omadused).

Eteeni nagu atsetüleenigi kasutatakse ka autogeenneevitusel. Õhus, mis sisaldab vähesel määral eteeni, valmivad mitmed puuviljad, nagu sidrunid, pirnid jt. palju kiiremini. Eteeni juhtimine kasvuhoone õhku soodustab ka tomatite ja teiste kultuuride kiiremat valmimist. Eteen on lähteaineks lõhkeainete ja mürkkeemikaalide tootmisel.



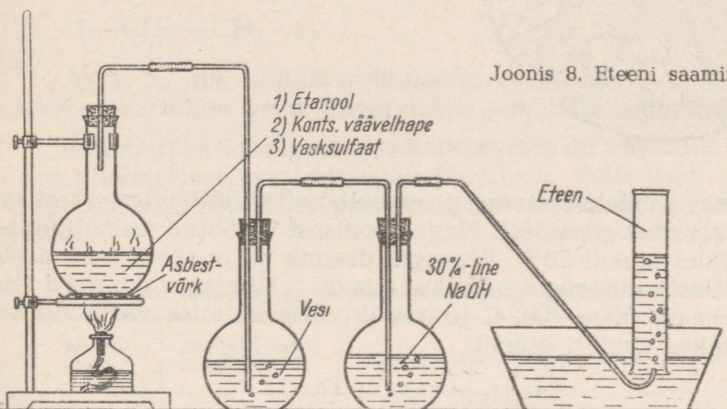
Joonis 7. Eteeni kasutamine.

Eteeni kasutatakse ka väga mürgise keemilise ründaaine — iipriidi valmistamiseks.

Eteeni kasutamisest annab piltliku ülevaate skeem joonisel 7.

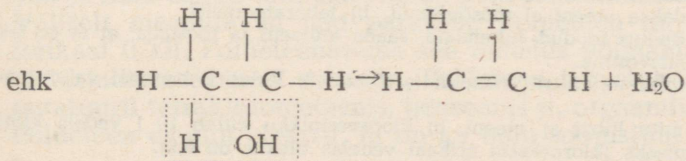
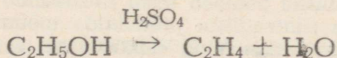
4. Eteeni saamine.

Eteen on looduses väga haruldane. Ta tekib tühistes hulkades puuviljades nende valmimisel. Laboratoorselt saadakse eteeni etanoolist selle soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega.

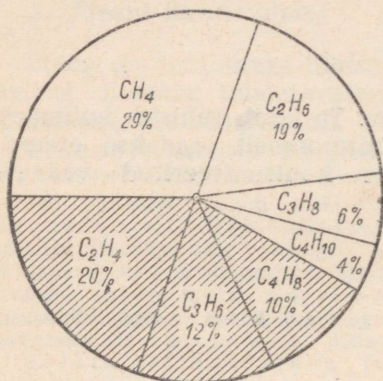


Katse. Valame kolbi, milles on umbes 10 ml etanooli, väikeste portsjonite kaupa 25 ml kontsentreeritud väävelhapet (joon. 8). (Ettevaatust! Aeg-ajalt segada, kanda kaitseprille!) Lisame saadud segule katalüsaatorina veidi vasksulfaati ning soojendame kolbi asbestvõrgul (gaasipõleti kasutamise korral — liivavannil). Tekkiva gaasi puhastamiseks juhime ta läbi gaasipesupudelite, millest esimeses on vesi, teises 30% -line naatriumhüdrosiidi lahus. Puhastatud eteeni kogume läbi vee silindritesse.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:

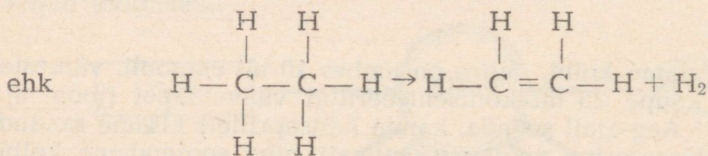
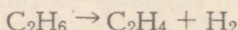


Nagu reaktsiooni võrrandist nähtub, kulgeb siin vastupidine protsess etüülalkoholi sünteesile eteenist ja veest. Järelikult on see reaktsioon pöörduv.



Joonis 9. Nafta krakkgaaside keskmine koostis.

Tööstuses saadakse eteeni peamiselt nafta töötlemisel (krakkimisel) tekkivatest gaasidest. Nagu joonisest 9 nähtub, esineb nafta krakkgaasides eteeni 20%. Peaaegu niisama palju sisaldavad need gaasid küllastunud süsivesinikku etaani. Viimase dehüdrogeenimisel 600–700°C juures (hüdrogeenimise vastandprotsess) saadakse samuti eteeni:



Eteeni tekib märkimisväärtes kogustes ka kiviõie ning põlevkivi termilisel töötlemisel (utmisel).

Küsimusi ja ülesandeid.

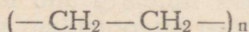
1. Millistel eteeni omadustel põhineb tema kasutamine etüülalkoholi, polüeteeni, kloroetaani ja teiste sünteetiliste produktide tootmiseks? Anda seletus keemiliste võrrandite kirjutamise ning elektronilise teooria abil.
2. Jutustada eteeni kasutamisest.
3. Kuidas saadakse eteeni a) tööstuslikult, b) laboratoorselt?
4. Kasutades õpikus toodud juhendeid, saada etüleen ja tõestada, et ta on küllastumata süsivesinik.
5. Arvutada, mitu milliliitrit etanooli (erikaal 0,8) kulub 6 l eteeni valmistamiseks.
6. Arvutada, mitu liitrit a) eteeni, b) kloorvesinikku kulub 10 l vedela kloroetaani saamiseks (kloroetaani erikaal vedelas olekus on 0,9).

7. Mitu kilogrammi dikloroetaani võib saada 112 kg eteenist?
8. Arvutada, mitu grammi etüülalkoholi kulub 3,75 g eteeni valmistamiseks.
9. Kui palju etüülalkoholi vajatakse a) 0,1 mooli, b) 5,6 g, c) 1,12 l eteeni saamiseks laboratoorselt?
10. Mitu liitrit a) eteeni ja b) kloori kulub 5 mooli dikloroetaani saamiseks?

§ 2. POLÜETEEN.

1. Polüeteeni füüsikalised omadused.

Polüeteeni omadused võivad olla mitmesugused, sõltuvalt sellest, kui palju monomeeri molekule on liitunud polümeeri molekuliks. Polüeteeni valem on järgmine:



Arvu n , mis näitab polümeeris (makromolekulis) sisalduvate elementaarlülide arvu, nimetatakse polümerisatsioonistmeks.

Polümerisatsiooniprotsessi katkestades on võimalik saada soovitud polümerisatsioonistmega polüeteeni. Polüeteeni omaduste ja kasutusalaade sõltuvust polümerisatsioonistmest näitab järgmine tabel.

Tabel 4.

Polüeteeni omaduste ja kasutusalaade sõltuvus polümerisatsioonistmest.

| Mono-meer | Polümerisatsioonistme | Molekulkaal | Omadused | Kasutamine |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
| Eteen C_2H_4 | 1 | 28 | gaas | vt. eteeni kasutamist |
| " | 20 | 560 | vedelik | määrdeõli |
| " | 2000 | 56 000 | elastne | elastsed kelmed, torud, pudelid jne. |
| " | 6000—100 000 | 160 000—3 milj. | kõva ja tihe aine | kõvad torud, vastupidavad niidid jne. |

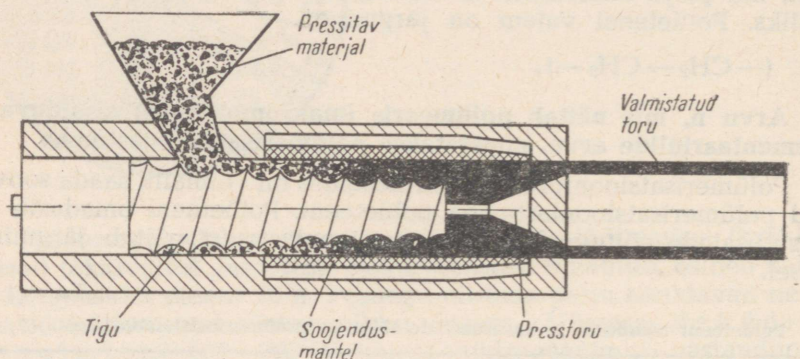
Polümerisatsioonistme näitab muidugi elementaarlülide keskmist arvu makromolekulis. Viimaste molekulkaal ei ole täpselt ühesugune.

Polüeteenesemed on tavaliselt valge värvusega, poolläbipaistvad ja ilma erilise lõhnata. Nende pind tundub katsumisel rasvane. Väliselt meenutavad nad parafiini. Polüeteen on veest kergem (erikaal 0,92). Polüeteeneseme see omadus võimaldab teda muust materjalist esemetest eristada. Polüeteen lahustub kõrgemal temperatuuril tetraklorometaanis, benseenis jt. orgaanilistes lahustites. Polüeteen ei juhi elektrit, ta on ka halb soojusjuht.

Polüeteeni vastupidavust soojendamisele proovime järgmise katse abil.

Katse 1. Soojendame polüeteeni proovi (kile, plaadike, pudelikork jne.) nõrgalt põleti leegi kohal. Jälgime polüeteeni järkjärgulist pehmenemist ja sulamist. Muudame pehmenenud eseme kuju klaas- või puupulga abil ning laseme tal jahtuda.

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



Joonis 10. Polüeteenesemete valmistamine rõhu all valamisel.

Polüeteen on seega termoplastiline plastmass. See omadus võimaldab temast rõhu all valamisel esemeid toota, samuti aga ka purunenud esemeid uuesti ära kasutada. Termoplastilisus võimaldab ka rebenenud polüteenkilet kokku «keevitada».

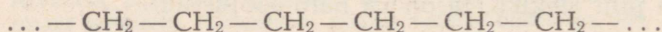
Katse 2. Asetame ühe polüteenkile ääre teisele, katame kiled paberilehega ning tõmbame kuumutatud klaaspulgaga mõned korrad mööda paberit kohalt, kus kiled teineteist katavad. Mis toimub kiledega? Kontrollime saadud liite tugevust.

Kodustes tingimustes kasutatakse «keevitamiseks» näiteks sooja triikrauda.

Polüeteen, mida kasutatakse plastmass-esemete valmistamiseks, on tavaliselt muudetud graanuliteks või siis pulbriliseks.

2. Polüeteeni keemilised omadused.

Polüeteen ei sarnane parafiiniga mitte ainult väliselt. Ta on küllastunud süsivesinikega sarnane ka oma ehituselt:



Aatomite rühmad ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) moodustavad polüeteeni molekuli nn. lineaarse struktuuriga ahela. Selliste pikade niitjate ahelmolekulide vaheline külgetõmbejõud on tunduvalt suurem kui molekulidevaheline tõmbejõud näiteks madalmolekulaarsetes ainetes. Just molekulide lineaarse struktuuri ning suure molekulkaaluga seletatakse polüeteeni suurt keemilist vastupidavust.

Kontsentreeritud hapete ja leeliste toime polüeteenisse.

Katse 1. Valame ühte katseklaasi kontsentreeritud väävelhapet, teise kontsentreeritud lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust. Asetame nüüd igasse katseklaasi ühe graanuli või tüki polüeteeni. Kas on märgata keemilisele reaktsioonile iseloomulikke tunnuseid? Soojendame seejärel katseklaasi väävelhappe ja polüeteeniga. Teeme järeldused polüeteeni reageerimise kohta hapete ja leelistega tavalisel temperatuuril ning soojendamisel.

Oksüdeerijate toime polüeteenisse.

Katse 2. Valame ühte katseklaasi veidi broomivett ja teise kaaliumpermanganaadi lahust. Asetame neisse polüeteeni graanuleid. Jälgime lahuste värvust. Võrdleme tulemusi eteeni ja broomivee ning eteeni ja kaaliumpermanganaadi vahel toimuva reaktsiooniga.

Millisesse süsivesinike klassi peaks kuuluma polüeteen antud katse põhjal? Kuidas seletada, et polüeteenil puuduvad küllastumata süsivesinikele iseloomulikud omadused, kuigi ta on nimetatud süsivesinike polümerisatsiooni produkt.

Polüeteeni põlemine.

Katse 3. Asetame polüeteeni proovi põleti leeki ja jälgime: a) kas polüeteen põleb, b) kas ta jätkab põlemist ka siis, kui me ta leegist eemaldame, c) leegi värvust, d) kas ta põleb tahmava leegiga, e) põlemise kiirust, f) lõhna. Millised ained tekivad polüeteeni põlemisel?

Kirjutada polüeteeni põlemisreaktsiooni võrrand. Põletamise proov on oluliseks polüeteeni määramise võtteks.

Kokkuvõte.

Polüeteen on keemiliselt väga vastupidav. Tavalisel temperatuuril ei toimi temasse happed, leelised ega oksüdeerijad. Polüeteen põleb sinaka leegiga, eritades parafiini lõhna.

3. Polüeteeni kasutamine.

Tutvume polüeteeni kasutamise seoses nende omadustega, millel ta kasutamine põhineb.

Tabel 5.

Polüeteeni kasutamine.

| Omadused | Kasutusala |
|---|--|
| Ei juhi elektrit | Elektriisolatsiooni materjal (kaablite, juhtmete isolatsioonikihi valmistamiseks) |
| Halb soojusjuht, polüeteenist kile laseb läbi ultraviolettkiiri | Polüeteenist kelmeid kasutatakse lavade ja kasvuhoonete katteks silikaatklaasi asemel |
| Polüeteenist kelmed on vee- ja õhukindlad | Pakkematerjal (hea isoleerituse tõttu õhust ja veeaurust ei rikne toiduained polüeteenist pakendis pika aja vältel ning masinaosad ei korrodeeru) Polüeteenist torusid, kraane jm. kasutatakse veevarustuse ja kanalisatsioonitöödel. Polüeteenist torud ei lõhke, kui vesi neis külmub ja nad on ka kergemad kui metalltorud |
| Tugevus, vastupidavus löökidele, erikaal | Kerged ja mittepurunevad esemed, mänguasjad, hügieenilised toidunõud jm. |
| Keemiline vastupidavus | Aparaadid ja nende detailid (ventiilid, siibrid jm.), mis töötavad agressiivsete (keemiliselt aktiivsete) ainete mõjupiirkonnas. Samuti taara nimetatud ainete säilitamiseks ja transpordiks. Polüeteenist esemed ei korrodeeru. Korgid kontsentreeritud hapete pudelitele jm. |

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida nimetatakse polümerisatsiooniks? Kirjutada eteeni polümerisatsiooni-reaktsiooni võrrand.
2. Mis on polümerisatsiooniate ja kuidas sõltuvad sellest polüeteeni omadused ja kasutamine?
3. Jutustada polüeteeni füüsikalistest omadustest.
4. Milliste omadustega plastmasse nimetatakse termoplastilisteks plastmassideks? Kuidas kasutatakse ära polüeteeni termoplastilisust?
5. Millega on seletatav polüeteeni suur keemiline püsivus?
6. Jutustada polüeteeni keemilistest omadustest.
7. Jutustada polüeteeni kasutamisest seoses omadustega, millel tema kasutamine põhineb.
8. Illustreerige polüeteeni füüsikaliste omaduste esitamisel toodud tabeli andmete põhjal loodusseadust, mille kohaselt muudatused kvantiteedis kutsuvad esile muudatusi kvaliteedis.
9. Milliseid polüeteeni omadusi saab kasutada polüeteenist esemete äratundmiseks?

10. Määrata, kumb antud aineproovist on polüeteen.
11. Teha katseid, mis iseloomustavad polüeteeni vastupidavust hapete, leeliste ja oksüdeerijate toimele.
12. Arvutada, mitu liitrit eteeni kulus polümerisatsioonil, kui saadi 5 kg polüeteeni ja saagise protsent oli 90.
13. Polüeteen molekulkaaluga 600 ümber on viskoosne vedelik, mis leiab kasutamist määrdainena. Milline on selle polümeeri polümerisatsiooniaste?
14. Kui palju hapnikku kulub 40 g polüeteeni põlemiseks?

§ 3. ÜLDMÕISTEID KÕRGMOLEKULAARSETEST AINETEST (POLÜMEERIDEST).

Polümeeride molekulid sisaldavad tuhandeid aatomeid ning on tavaliste molekulidega võrreldes hiiglased. Seepärast nimetatakse neid molekule makromolekulideks ja aineid kõrgmolekulaarseteks. Kõrgmolekulaarsed ained võivad olla kas looduslikud (tärglis, kautšuk, tselluloos, valgud) või siis sünteetilised (polüeteen, polüvinüülkloriid, polüstürool jt.). Sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ainetest toodetakse tänapäeval järjest enam selliseid tähtsaid materjale, nagu plastmassid, kiudained, kautšuk jne.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuse kohaselt suureneb lähema seitsme aasta jooksul plastmasside ja sünteetiliste vaikude tootmine võrreldes 1963. aastaga 6—6,9-kordseks ja keemiliste kiudude tootmine 4,4-kordseks.

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

1. Polümeeride molekulkaal, struktuur ja omadused.

Polümeeride molekulkaal sõltub polümerisatsiooniastmest ning võib ulatuda tuhandete ja isegi miljonite süsinikuühikuteni. Seejuures on polümeeri molekulkaal tema keskmiseks molekulkaaluks (näiteks polüvinüülkloriid, mille keskmine molekulkaal on 100 000, võib sisaldada molekule molekulkaaluga 10 000—150 000).

Polümeeride struktuuri iseloomustab ühe ja sama elementaarlüli kordumine. Polüeteenil on selliseks lüliks aatomiterühm —CH₂—CH₂—, polüvinüülkloriidil* —CH₂—CH—

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

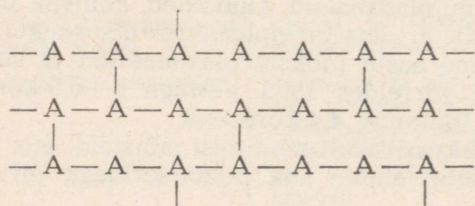
* Polüvinüülkloriid tekib vinüülkloriidi (CH₂=CH) polümeriseerumisel. Eteeni radikaali (CH₂=CH—) nimetatakse vinüülradikaaliks.

Nii moodustub süsiniku aatomite ahel. See on tegelikult lain-
 jas, siksakiline. Vesiniku (polüvinüülkloriidis ka kloori) aatomid
 on süsiniku aatomitega vahetult seotud, moodustades kompakse
 molekuli.

Kõrgmolekulaarsete ainete omadused sõltuvad paljus ka nende
 molekulide sisemisest geomeetrisest struktuurist. Tehakse vahet
 polümeeride ahelstruktuuri ja kolmemõõtmelise
 struktuuri vahel.

Ahelstruktuur esineb näiteks polüeteenil, polüvinüül-
 kloriidil ning sünteetilisel kautšukil. Ahelstruktuuriga ained sulav-
 vad kuumutamisel, muutudes seejuures viskoosseiks vedelikeks,
 nad lahustuvad mõnedes orgaanilistes lahustites. Ahelstruktuuriga
 polümeeride tugevus suureneb polümerisatsiooniastme suurenemi-
 sega.

Kolmemõõtmeline struktuur esineb näiteks kum-
 mil. Selline struktuur tekib ahelstruktuuriga polümeeride mole-
 kulide keemilisel ühinemisel. Kui elementaarlülisid tähistada
 tähega A, siis saame kolmemõõtmelist struktuuri kujutada tasa-
 pinnal järgmiselt:



Kolmemõõtmelise struktuuriga ained sulavad ning lahustuvad
 raskesti ja on kõvad.

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

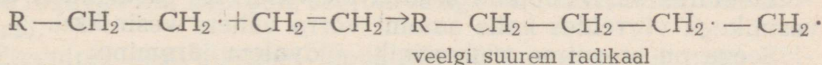
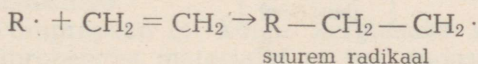
Polümeerid kas ei lahustu üldse või lahustuvad halvasti, moo-
 dustades viskoosseid lahuseid. Polümeeride suur mehhaaniline
 tugevus põhineb sellel, et neil on suuremad molekulidevahelised
 tõmbejõud (molekule tõmbab üksteise poole tohtu hulk lülisid).

2. Polümerisatsioonireaktsiooni kemism.

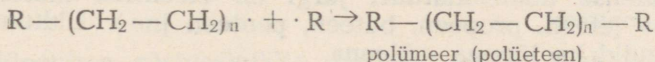
Polümeerid tekivad monomeeride ühinemisel. Ühinemine toi-
 mub juhul, kui monomeeri molekul sisaldab kaksiksidemeid. Kui
 kahest süsiniku aatomite vahelisest sidemest teine vabaneb, teki-
 vad keemiliselt aktiivsed radikaalid (vabade valentssidemetega).
 Need ühinevad omavahel või teiste radikaalidega. Ühinemis-

protsess toimub järk-järgult. Radikaalide tekkimise kutsuvad sageli esile valgus ja soojendamise, paljudel juhtudel aga kasutatakse selleks initsiaatorite toimet. Initsiaatoriteks kasutatakse näiteks vesinikperoksiidi (H—O—O—H), bensoüülperoksiidi jt. Peroksiidides sisalduvad ebapüsivad «hapnikusillad» —O—O— katkevad kergesti, kusjuures moodustuvad vabad radikaalid. Need vabu valentssidemeid sisaldavad radikaalid (on tähistatud tähega R) ühinevadki kõigepealt monomeeri molekuliga, moodustades nüüd juba suurema radikaali.

Eteeni polümerisatsiooniprotsessi võib sellest lähtudes kujutada järgmiselt:



Tekkinud suurem radikaal ühineb nüüd ikka uue ja jälle uue monomeeri molekuliga, kuni ühineb lõpuks teise radikaaliga ja polümerisatsioon lõpeb:



Initsiaatori radikaalid ($\cdot R$) jäävad polümeeri koostisse ahela otstes. Seega erineb initsiaator katalüsaatorist, mis pärast reaktsiooni regenereerub.

Initsiaator on see aine, mis kutsub esile polümerisatsiooni ahelreaktsiooni.

Kõrgmolekulaarseid aineid saadakse peale polümerisatsiooni-protsessi veel polükondensatsiooni teel. Selle reaktsiooniga tutvume hiljem.

§ 4. ETEENI HOMOLOOGLINE RIDA.

Tuntakse süsivesinikke, mis nii omaduste kui ka ehituse poolest on sarnased eteeniga. Niisuguseid süsivesinikke nimetatakse eteenirea süsivesinikeks, alkeenideks ehk olefiinideks (nimetus «olefiinid» on tuletatud sõnast *oleum*, mis tähendab õli).

Olefiinid moodustavad eteeni homoloogilise rea, kusjuures nende molekulide koostisse kuulub üks kaksikside.

Võrdleme eteeni- ja metaanirea süsivesinike nimetusi ja valemeid.

Eteeni- ja metaanirea süsivesinikud.

| Metaanirea süsivesinikud C_nH_{2n+2} | | Eteenirea süsivesinikud C_nH_{2n} | |
|---|-----------------------|--|---------------------|
| Nimetus | Valem | Nimetus | Valem |
| Etaan | CH_3-CH_3 | Eteen (etüleen) | $CH_2=CH_2$ |
| Propaan | $CH_3-CH_2-CH_3$ | Propeen (propüleen) | $CH_2=CH-CH_3$ |
| Butaan | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ | Buteen (butüleen) | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ |

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

Seega on eteenirea süsivesinike üldvalem järgmine:



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

Füüsikaliste omaduste poolest on eteenirea liikmed sarnased metaanirea vastavate liikmetega.

Tabel 7.

Eteenirea süsivesinike füüsikalised omadused.

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

Tabelist selgub, et kolm esimest eteenirea liiget on tavalistel tingimustel gaasid, alates penteenist vedelikud ning alates $C_{19}H_{38}$ -st tahked ained.

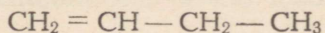
Olefiinide kõige iseloomustavamaks keemiliseks omaduseks on nende astumine liitumisreaktsioonidesse halogeenide ja vesinikuga. Halogeenid liituvad olefiinidega eriti kergesti. Broomivee lisamisel küllastumata süsivesinikule toimub silmapilkselt liitumisreaktsioon, mida on võimalik järeldada broomivee valastumisest. Seega broomivesi on kaksiksüdeme reaktiiviks. Igale olefiini molekulile võib liituda kaks halogeeni või kaks vesiniku aatomit.

Olefiinide teiseks huvitavaks omaduseks on nende reageerimine hapnikuga. See ilmneb selgesti näiteks katsetest kaaliumpermanganaadiga. Oksüdeerudes selle aine hapniku arvel, muudavad olefiinid kaaliumpermanganaadi lahuse värvust. Ka kaaliumpermanganaadi lahuse on küllastumata ühendite reaktiiviks.

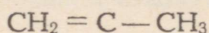
Olefiinide kolmandaks iseloomulikuks omaduseks on nende võime polümeriseeruda. Tänapäeval toodetakse polüpropeeni ja polübuteeni katalüsaatorite abil madalal rõhul, samuti nagu saadakse polüeteeni. Neid kõrgeväertuslikke polümeere toodetakse suurtes kogustes nagu polüeteenigi. Omadustelt sarnanevad nad polüeteeniga.

Polüpropeen on kõige kergemaks sünteetiliseks kiudaineks. Polüpropeenist materjalid ei ima endasse niiskust ning on niisama tugevad kui kaproon, seejuures aga viimasest tunduvalt odavamad.

Eteenirea süsivesinikud moodustavad isomeere nii nagu küllastunud süsivesinikud. Näiteks:



buteen



isobuteen

Eteenirea süsivesinikke saadakse nafta krakkgaasidest, mis osutusid varem jääkaineteks. Praegu on nii eteen kui ka propeen ja buteen keemiatööstuse tähtsateks tooraineteks. Propeenist valmistatakse näiteks glütseriini, teda vajatakse sünteetiliste pesemisvahendite, lahustite, jahutusvedelike ja muude ühendite tootmiseks. Buteen on lähteaineks sünteetiliste pesemisvahendite, sünteetilise kautšuki, määrdeõlide jm. tootmisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas liigitatakse kõrgmolekulaarseid aineid? Tuua näiteid.
2. Mida mõistetakse polümeeride a) ahelstruktuuri, b) kolmemõõtmelise struktuuri all ja kuidas sõltuvad polümeeride omadused nende sisemisest struktuurist?
3. Nimetada kõrgmolekulaarsetele ainetele iseloomulikke omadusi.
4. Millis seisneb erinevus katalüsaatori ja initsiaatori vahel? Seletada initsiaatori osa polümerisatsioonis.
5. Milline on eteeni homoloogilise rea homoloogiline vahe?
6. Millistel süsivesinikel on sama üldvalem kui olefiinidel?
7. Milliga seletada eteeni homoloogilise rea liikmete a) sarnasusi, b) erinevusi?
8. Nimetada olefiinide reaktiive. Millistel omadustel põhineb vastavate reaktiivide kasutamine?
9. Koostada propeeni ($\text{CH}_2 = \text{CH}$) ja buteeni ($\text{CH}_2 = \text{CH}$) polümerisatsiooni



reaktsiooni võrrandid.

10. Koostada isomeersete olefiinide struktuurivalemid, kui nende tihedus vesiniku suhtes on 28.
11. Kas võib valem C_6H_{12} põhjal öelda, et meil on kindlasti tegemist eteenirea liikmega? Miks?
12. Teha kindlaks, kas antud a) gaas, b) vedelik sisaldab kaksiksidemega ühendeid.
13. Kuidas saab kindlaks teha, kas gaasiballoonis on propaan (C_3H_8) või propeen (C_3H_6)?
14. Mitu liitrit vesinikku kulub 60 g gaasisegu küllastamiseks, mis sisaldab 80% eteeni ja 20% propeenit?

§ 5. DIEENID EHK DIOLEFIINID.

Dieenid ehk diolefiinid kuuluvad kõrvuti etüleenirea liikmetega küllastumata süsivesinike hulka. **Dieenidel esineb molekulis kaks kaksiksidet**, millest ka nende nimetus (kreeka-keelne liide «di-» tähendab «kaksik-», «kaks»). Niisiis on dieenide küllastamatuse aste veelgi suurem kui olefiinidel.

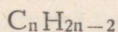
Olefiinide ja dieenide valemid ning nimetused on võrdlevalt esitatud järgmises tabelis.

Tabel 8.

Olefiinid ja dieenid.

| Olefiinid C_nH_{2n} | | | Dieenid C_nH_{2n-2} | | |
|--------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------|---------------------------------|
| Nimetus | Valem | Lihtsustatud struktuurivalem | Nimetus | Valem | Lihtsustatud struktuurivalem |
| Propeen | C_3H_6 | $CH_2=CH-CH_3$ | Propadien ehk alleen | C_3H_4 | $CH_2=C=CH_2$ |
| Buteen | C_4H_8 | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ | Butadien | C_4H_6 | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |
| Metüülbuteen | C_5H_{10} | $CH_2=C-CH_2-CH_3$ CH_3 | Isopreen ehk metüülbutadien | C_5H_8 | $CH_2=C-CH=CH_2$ CH_3 |

Dieenide ehk diolefiinide homoloogilise rea üldvalemiks on:



Propadien ja butadien on normaaltingimustel gaasid, isopreen on aga vedelik.

Kahe kaksiksideme tõttu molekulis on dieenid väga aktiivsed. Nii nagu olefiinid astuvad ka dieenid liitumisreaktsioonidesse, oksüdeeruvad ning polümeriseeruvad kergesti.

Dieene saadakse samuti nagu olefiinegi nafta krakkgaasidest ning mitmetel sünteetsidel.

Dieenidest on keemiatööstuse toorainena väga tähtsad butadien ja isopreen, millest valmistatakse sünteetilist kautšukit.

§ 6. KAUTŠUK JA KUMMI.

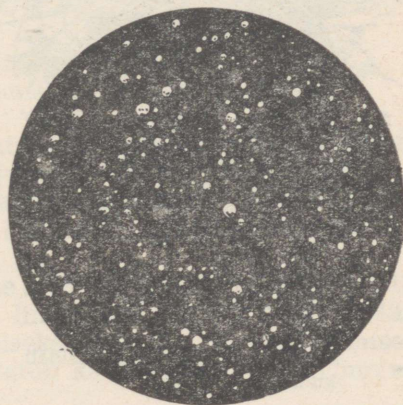
Kautšuk on tänapäeva tehnikas niisama tähtsal kohal kui plastmassid, teras, kivisüsi või nafta. Ei leidu peaaegu ühtki rahvamajandus- või tööstusharu, kus ei kasutataks kummit. Auto-kummid, ülekanderihmad, transportöörilindid, torujuhtmed, mitmesuguste aparaatide osad ja voodrid, isolatsioonimaterjalid, laboratooriumis kasutatavad voolikud ja korgid on valmistatud kummist. Kalossid, kummeeritud riidest jalatsid ja riietusesemed, laste kummist mänguasjad jm. leiavad kasutamist meie igapäevases elus.

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

1. Looduslik kautšuk.

Esimesed teated looduslikust kautšukist saabusid Euroopasse XV sajandi lõpul, pärast Ameerika avastamist Kolumbuse poolt. Kolumbuse reisikaaslased nägid Ameerikas, kuidas indiaanlased mängisid mingist tumedast aineksest palliga — see oligi kautšuk. Sõna «kautšuk» tähendab indiaani keeles «puu pisarad» (kaa — puu, o-tšu — nutma). Täpsemalt aga saadi kautšuki omadustest teada alles XVIII sajandi keskel. Ning XIX sajandi algul hakati ka Euroopas praktiliselt kasutama kautšukit. Kummitööstus tekkis 1839. aastal, kui töötati välja kummi valmistamisviisi kautšukist.

Käesoleval ajal saadakse looduslikku kautšukit peamiselt troopilise kautšukipuu — hevea (*Hevea brasiliensis*) piimmahlast



Joonis 11. Hevea mahla tilk mikroskoobis.

nn. lateksist. Kautšukipuid kasvatatakse spetsiaalsetes istandikes, mis asuvad Lõuna-Ameerikas, Aafrikas ja Edela-Aasias.

Hevea mahl meenutab väliselt piima. Temas leiduvad väikesed kolloidsed kautšukiosakesed (joonis 11).

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

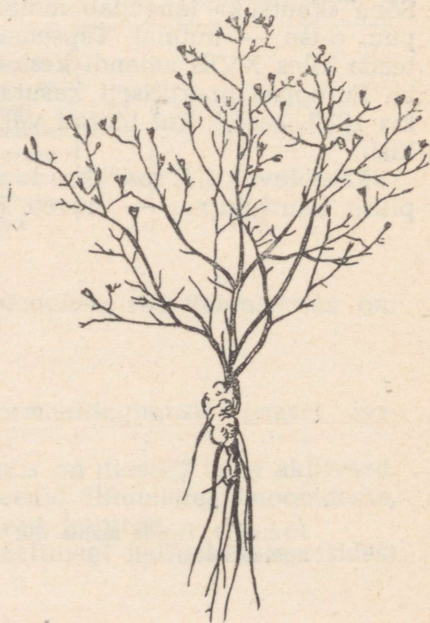
Saadud heveamahl (lateks) kujutab endast kolloidi, mis elektrolüütide (äädikhape jt.) ning soojuse toimel koaguleerub, moodustades elastse aine — kautšuki. Käesoleval ajal tuntakse palju lõunamaa päritoluga taimeliike, mis sisaldavad kautšukit. Nõukogude Liidu lõunaosas — Kesk-Aasias, Kaukaasias ja Krimmis leidub kautšukit sisaldavaid taimi, nagu hondrilla, tausagõss, koksagõss, krõmsagõss jt. Vaatamata sellele et kautšukisisaldus on neis küllalt kõrge, ei tasu nende töötlemine materjali vähesuse ja kuluka tootmisprotsessi tõttu.

2. Loodusliku kautšuki koostis ja ehitus.

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



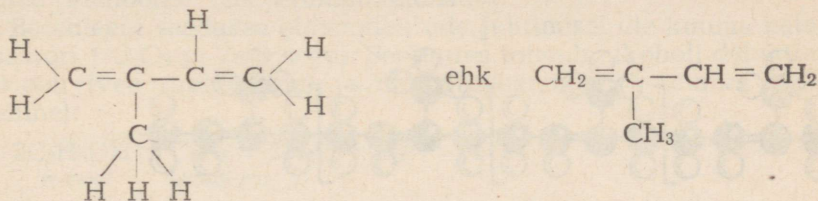
Joonis 12. Tausagõssi juurtes on kuni 40% kautšukit.



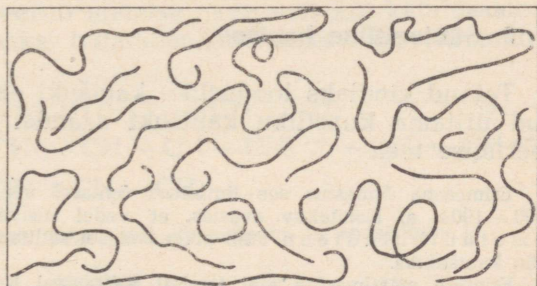
Joonis 13. Hondrilla sisaldab kuni 9% kautšukit.

koostisse kuuluv süsivesinik, tehti kindlaks kautšuki kuivdestillatsioonini ehk utmise abil.

Kautšuki peamiseks koostisosaks on küllastumata süsivesinik — diene isopreen (C_5H_8), mille struktuurivalem on järgmine:

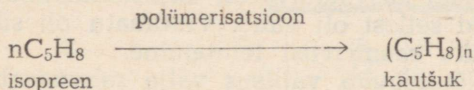


Isopreeni kuumutamisel koos kontsentreeritud soolhappega tekib kautšuk, mis utmisel annab uuesti isopreeni. Siit järeldub, et looduslik kautšuk on looduslik kõrgmolekulaarne aine, polümeer.



Joonis 14. Kautšuki molekulide paiknemine.

Heveast saadud toorkautšuki molekuli keskmine molekulkaal on umbes 150 000. Isopreeni polümeeri — naturaalse kautšuki moodustumist võib kujutada järgmiselt:

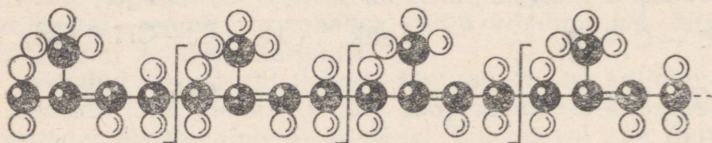


Isopreeni polümerisatsioonireaktsioon toimub valguse, soojuse, rõhu ja eriti katalüsaatorite mõjutusel.

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

Millega seletada aga polümeerse aine — kautšuki elastsust? Kautšuki molekulid on ju samuti lineaarsed nagu näiteks polüetüleenilgi. Selle omaduse mõistmiseks vaatleme skeemi joonisel 14. Nagu näha, on niitidena kujutatud kautšuki lineaarsed mole-

kulid keerdunud, üksteise vahele põimunud, isegi rõngasse tõmbunud. See teebki kautšuki elastseks. Venitamisel omandab kautšuki makromolekulide ahel sirge kuju, jõu mõju lõppedes lähevad aga molekulid esialgsesse asendisse tagasi.



Joonis 15. Kautšuki molekuli mudel. Süsiniku aatomid on kujutatud mustade, vesiniku aatomid valgete ringikestena. Sulgudega on eraldatud üksikud isopreeni molekulid.

3. Sünteetiline kautšuk.

Teinud kindlaks loodusliku kautšuki ehituse, hakkasid keemikud üritama kunstliku kautšuki saamist süsivesinike polümeeriseerimise teel.

Esimesena õnnestus see Butlerovi õpilasel vene keemikul I. Kondakovil* 1900.—1904. a. Kondakov avastas, et vedel süsivesinik koostisega C_6H_{10} , nn. dimetüülbutadien võib pikemaajalisel säilitamisel või soojendamisel muududa kautšukiks.

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

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

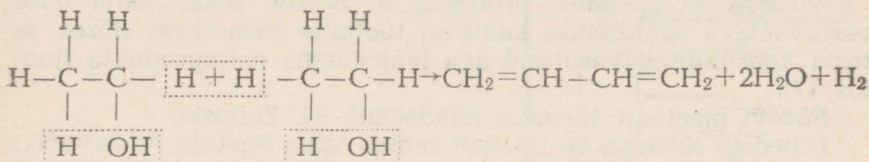
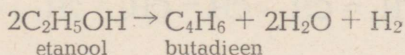
1926. aastal kuulutas Nõukogude valitsus välja rahvusvahelise konkursi parimale sünteetilise kautšuki tööstusliku valmistamise menetlusele. Konkursist võtsid osa ka nõukogude keemikud — akadeemik A. Favorski õpilased. Töötati välja mitmed sünteetilise kautšuki tootmise menetlused. Vastu võeti neist aga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

Parima lahenduse sünteetilise kautšuki probleemile andis akadeemik S. Lebedev, kes koos kaastöölisega töötas 1928. aastal välja otstarbeka meetodi.

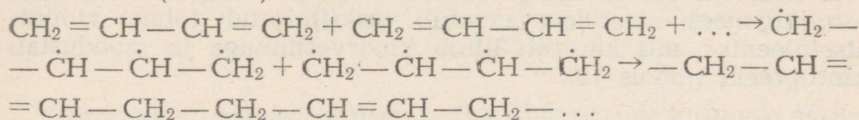
* I. Kondakov töötas professorina ka Tartu ülikoolis.

Juba 1909. a. avastas Lebedev, et gaasiline aine butadieen (divinüül) annab suurepärast kautšukit. Kautšuki tööstuslikuks tootmiseks oli tarvis odavat toorainet, butadieen oli aga väga kallis. Lebedevil ja tema kaastöölistel õnnestus leida tööstuslik viis butadieeni valmistamiseks suhteliselt odavast toorainest, nimelt etanoolist ehk etüülalkoholist.

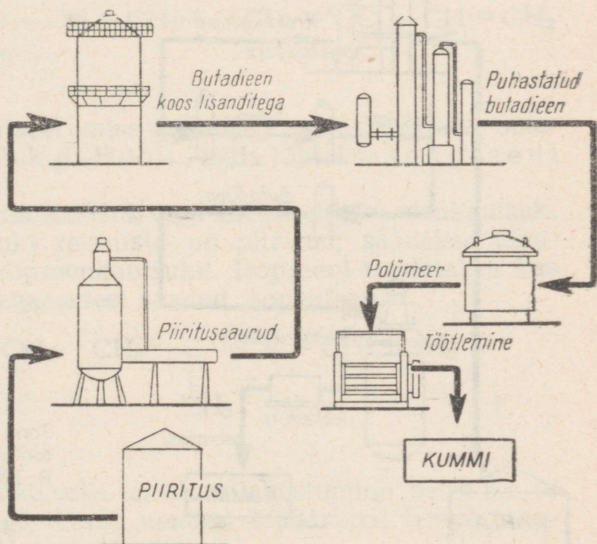
Butadieeni saadakse etanooliaurude juhtimisel üle kuuma katalüsaatori (Al_2O_3 ja ZnO segu). Seejuures toimub alkoholi dehüdratsioon (vee eraldumine) ja dehüdrogeenimine (vesiniku eraldumine):



Butadieen polümeriseerub metalse naatriumi kui katalüsaatori juuresolekul sünteetiliseks butadieenkautšukiks ehk divinüülkautšukiks (buuna*):



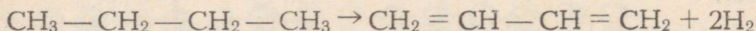
* Nimetus «buuna» tuleneb nimetustest «butadieen» ja «naatrium».



Joonis 16. Sünteetilise kautšuki saamine S. Lebedevi menetlusel.

Juba 1930. aastal lasti käiku esimene katsetehas sünteetilise kautšuki tootmiseks Lebedevi meetodil. 1932. aastal lasti esmakordselt maailmas käiku suurtööstuslik sünteetilise kautšuki tehas. Käesoleval ajal toodetakse sel viisil sünteetilist kautšukit mitte ainult Nõukogude Liidus, vaid ka välismaal.

Sünteetilise kautšuki tooraineks ei ole aga tänapäeval enam teraviljast või kartulist saadud etanool. Viimast toodetakse nüüd nafta krakkgaasidest, saepurust ja puidujätmetest. Butadieeni toodetakse ka butaanist selle dehüdrogeenimisel:

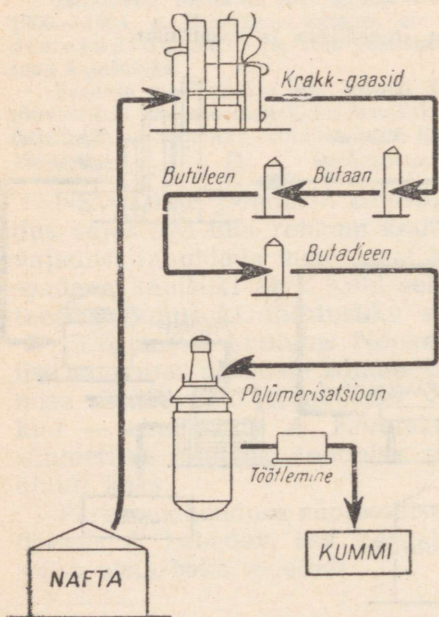


Nõukogude õpetlane, professor B. Bõzov töötas välja teise vastuvõetava sünteetilise kautšuki tootmise menetluse. Bõzov ja tema kaastöölised kasutasid aga lähteainena naftaprodukte (joonis 17).

Bõzovi meetodit täiendas akadeemik N. Zelinski.

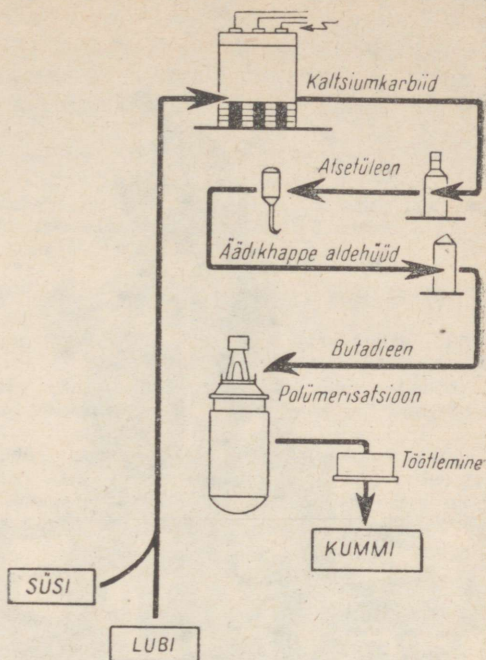
Lebedevi töödega on tihedalt seotud tema õpetaja A. Favorski tööd, kes esimesena maailmas töötas välja praktiliselt kasutatava isopreeni sünteesi.

Favorski tööde alusel töötasid nõukogude keemikud välja meetodi kautšuki saamiseks atsetüleenist. Selle sünteesi olemus seisab järgmises: atsetüleen muutub vask(I)kloriidi toimel vinüül-atsetüleeniks, mis kergesti liitub kloorvesinikuga ja moodustab kloropreeni (joonis 18).

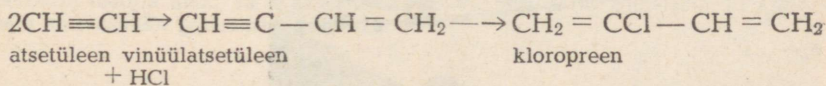


Joonis 17. Sünteetilise kautšuki tootmine naftaproduktidest B. Bõzovi meetodil.

Joonis 18. Sünteetilise kautšuki saamine atsetüleenist (sõe ja lubja baasil).

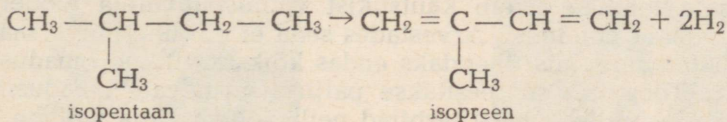


Kloropreeni saamise protsessi võib lihtsustatult kujutada järgmiselt:

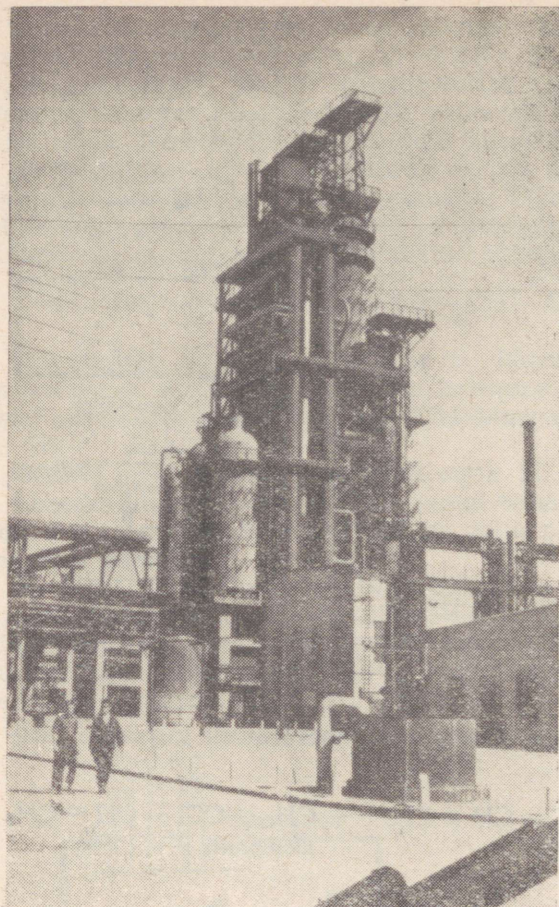


Kloropreeni polümeriseerumise saaduseks on suurepärase omadustega kloropreenkautšuk $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})_x$, mida tuntakse sovpreeni nimetuse all.

Teatavasti on looduslik kautšuk oma koostiselt isopreenkautšuk. Kuna naturaalse kautšuki ressursid on piiratud, saadakse tänapäeval ka sünteetilist isopreenkautšukit. Isopreeni toodetakse kas pentaanist või siis naftagaasidest saadud isopentaanist:



Isopreenkautšuki puuduseks on tema lahustumine bensiinis ja petrooleumis. Kummi aga tursub nendes. Madalamal temperatuuril kaotab isopreenkautšuk elastsuse.



Joonis 19. Sumgaiti sünteetilise kautšuki tehas Aserbaidžani NSV-s.

On välja töötatud väga palju erinevaid sünteetilise kautšuki tootmise meetodeid. Neist on huvitav ja väga oluline näiteks kautšuki saamine kahe või enama erineva lähteaine (monomeeri) samaaegsel polümeriseerimisel. Selliseid kautšukiliike nimetatakse kopolümeerseteks kautšukiteks (butadienstürool-kautšuk jt.). Nendega tutvume edaspidi.

Kaasaja tehnika esitab kautšukist valmistatavatele toodetele üha suuremaid nõudmisi. Arvestades seda ei ole ühe universaalse kautšuki loomine, mis ühendaks endas kõik tarvilikud omadused, võimalik. Tööstuses sünteesitakse paljusid erinevate omadustega kautšukiliike, mille hulgast tarbijad neile sobiva välja valivad.

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

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

Akadeemik Lebedev.

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

1908. a. alates tegeles Lebedev küllastumata süsivesinike, eriti isobuteeni polümeriseerimise uurimisega.

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

Alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni avaldusid Lebedevi suured organisatoorsed ja teaduslikud võimed. 1925. a. organiseeris ta Leningradis nafta uurimise laboratooriumi.

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

1934. aastal suri Lebedev oma loovate jõudude õitsengu perioodil. Tema nimi jääb igaveseks püsima Nõukogudemaa ja maailma keemia ajalukku.

Professor B. Bõzov.

Boriss Vassiljevitš Bõzov õppis Peterburi ülikoolis ja lõpetas selle 1903. aastal. Alates 1918. aastast töötas B. Bõzov Leningradi Polütehnilise Instituudi professorina. Hiljem töötas ta Pedagoogilises ja Keemia Tehnoloogia Instituudis. B. Bõzov oli tol ajal suurimaks eriteadlaseks kautšuki ja kummi alal. Tema osavõtul ja juhendamisel teostati laiahaardelisi ja süstemaatilisi uurimusi kummitööstuse valdkonnas. Ta oli pioneeriks sünteetilise kautšuki tootmisel naftast.

Professor B. Bõzovi sulest on ilmunud suurepärased kirjutised kautšuki vulkaniseerimise teooria alalt. Ta avastas aktiivsed katalüsaatorid (initsiaatorid) küllastumata süsivesinike polümeriseerimiseks.



S. Lebedev (1874—1934).



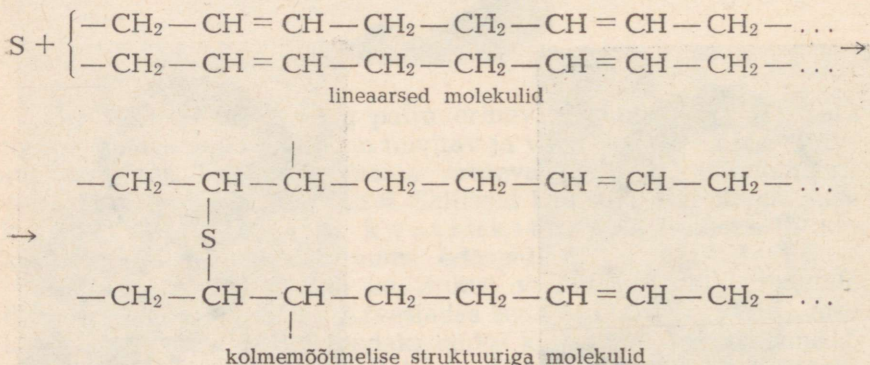
B. Bõzov (1880—1934).

4. Kautšuki vulkaniseerimine.

Looduslik ehk naturaalne kautšuk on temperatuuri mõjutuste suhtes ebapüsiv. Külmas muutub kautšuk hapraks, kuumas aga pehmeks ja kleepuvaks. Need kautšuki omadused piiravad kautšuki kasutuselevõtmist. Teadlased otsisid nende puuduste kõrvaldamiseks. Kuid alles möödunud sajandi esimesel poolel avastati meetod, mille abil saab looduslikku kautšukit muuta püsivaks, elastseks ja vastupidavaks materjaliks. Kautšuki kuumutamisel väävliga kaotab ta oma kleepuvuse, muutub vastupidavaks, pärast venitamist tõmbub kergesti kokku ja on püsiv temperatuuri muutuste suhtes. Saadud produkti nimetatakse k u m m i k s.

Toorkautšuki muutmist kummiks tema töötlemisel väävliga nimetatakse vulkaniseerimiseks.

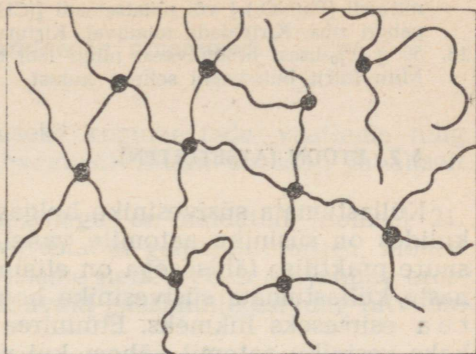
Vulkaniseerimist vajab ka sünteetiline kautšuk. Kautšuki vulkaniseerimisel toimuvad keerukad füüsikalised ja keemilised protsessid, kusjuures väävli aatomid ühinevad kautšuki lineaarsete molekulidega, liites need omavahel. Skemaatilisel kujutab vulkaniseeritud kautšukit joonis 20. Kautšuki ahelstruktuuriga niidikujujulistele molekulide ühinemisel väävli aatomite kaudu tekivad juba tunduvalt suuremad ja keerukamad molekulid. Neil on ruumis kolm dimensiooni (möödet) — pikkus, laius, kõrgus. Seega esineb tekkival polümeeril (kummil) kolmemõõtmeline struktuur. See tingibki kummi erinevad omadused, kuna tavalistele molekulidevahelistele tõmbejõududele lisanduvad veel keemilised jõud (side väävliga). Seetõttu on molekulide üksteisest palju raskem eraldada. Jälgime järgnevalt vulkaniseerimisprotsessi kemismi butadieenkautšuki vulkaniseerimise näitel:



Et veenduda kummi suuremas vastupidavuses võrreldes kautšukiga, teeme järgmise katse.

Katse. Valame kahte katseklaasi bensiini (selle puudumisel benseeni). Asetame ühte neist tükikese kummit, teise niisama suure

Joonis 20. Vulkaniseeritud kautšuki (kummi) ehituse skeem.



tüki toorkautšukit (vulkaniseerimata kautšuk). Suleme katseklaasid tavaliste korkidega ja laseme neil mõned päevad seista.

Selgub, et kautšuk lahustub paremini, kuna kummi ainult tursub lahustis. Seletada nähtuse põhjust.

Vulkaniseerimisprotsess toimub järgmiselt.

Valmistatakse segu kautšukist, väävlit, tahmast (tahm on täite- ja värvaineiks ning tõstab kummi vastupidavust), plastifikaatoritest ja muudest vajalikest ainetest. Saadud segust vormitakse soovitud ese, mida seejärel kuumutatakse. Seejuures toimubki reaktsioon väävliga. Vulkaniseerimiseks tavalisel temperatuuril kasutatakse divääveldikloriidi (S_2Cl_2) lahust süsinikdisulfiidis (CS_2).

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

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on dieenid? Nimetada neist tähtsamaid. Kirjutada dieenide üldvalem.
2. Võrrelda dieene ja olefiine keemiliselt aktiivsusest, anda seletus. Kus kasutatakse dieene tänu sellele omadusele?
3. Mida kujutab endast looduslik kautšuk ja kuidas teda toodetakse?
4. Millega seletada kautšuki elastsust?
5. Milles seisneb Lebedevi meetod sünteetilise kautšuki tootmisel? Koostada vastava polümeerisatsioonireaktsiooni võrrand.
6. Nimetada sünteetilise kautšuki tootmiseks vajalikke lähteaineid seoses kautšuki tootmise kaasaegsete meetoditega.
7. Mis on kopolümeerid?
8. Koostada isopreeni polümeerisatsioonireaktsiooni võrrand.
9. Mis on vulkaniseerimine ja kuidas see toimub?
10. Seletada vulkaniseerimisprotsessi kemismi ja kirjeldada saadava produkti omadusi ning kasutusalasid.
11. Lahustada bensiinis või benseenis (mis ei sisalda küllastumata süsivesinikke) kautšukit ja tõestada kahel erineval viisil, et kautšuki lahus sisaldab küllastumata süsivesinikke.
12. Tõestada, et kummi sisaldab väävlit. Selleks soojendada katseklaasis kummiriba ning asetada eralduvatesse aurudesse (sisaldavad väävelvesinikku) pli-

nitraadi $[Pb(NO_3)_2]$ või pliiatsetaadi $[(CH_3COO)_2Pb]$ lahusega immutatud filterpaberi riba. Kirjeldada toimuvat. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

13. 50 g 3%^o-lisest broomiveest juhiti läbi butadieeni, kuni broomivesi valastus. Mitu liitrit butadieeni selleks kulus?

§ 7. ETÜÜN (ATSETÜLEEN).

Küllastumata süsivesinike hulgas esineb ühendeid, mille molekulides on süsiniku aatomite vahel kolmikside. Neist tuntum ja suure praktilise tähtsusega on etüün (C_2H_2). Etüün on temaga sarnaste küllastumata süsivesinike homoloogilise rea, nn. etüünirea esimeseks liikmeks. Etüünirea liikmed sisaldavad molekulis kaks vesiniku aatomit vähem kui neile vastavad olefiinid ja neli vesiniku aatomit vähem kui küllastunud süsivesinike homoloogilise rea (metaanirea) vastavad liikmed. Järgnevas tabelis on toodud võrdlevalt eteeni- ja etüünirea süsivesinike nimetused ja valemid.

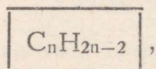
Tabel 9.

Eteeni- ja etüünirea süsivesinikud.

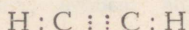
| Eteenirea süsivesinikud C_nH_{2n} | | Etüünirea süsivesinikud C_nH_{2n-2} | |
|--|---------------------|--|-------------------------|
| Nimetus | Valem | Nimetus | Valem |
| Eteen (etüleen) | $CH_2=CH_2$ | Etüün (atsetüleen) | $HC \equiv CH$ |
| Propeen (propüleen) | $CH_2=CH-CH_3$ | Propüün (allüleen) | $CH \equiv C-CH_3$ |
| Buteen (butüleen) | $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ | Butüün | $CH \equiv C-CH_2-CH_3$ |

Nagu selgub, tuletatakse etüünirea süsivesinike nimetused lõpu «-üün» lisamisega metaanirea vastavate liikmete nimetusele lõpu «-aan» asemel.

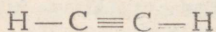
Etüünirea süsivesinike üldvalemiks on seega



samuti nagu see oli dieenide puhul. Etüünirea liikmetel esineb aga molekulis kovalentne kolmikside süsiniku aatomite vahel. Seega võime etüüni elektronilise valemi märkida järgmiselt:



Etüüni struktuurivalem:



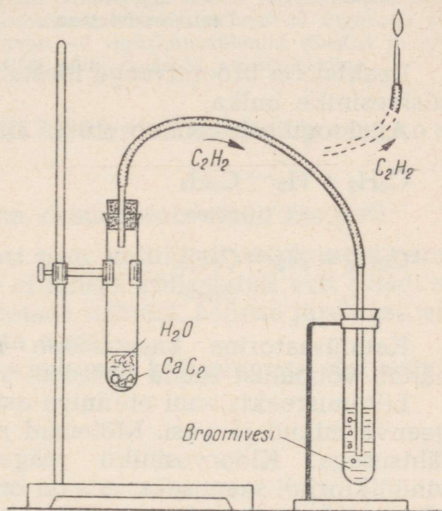
1. Etüüni laboratoorne saamine ja omadused.

Etüüni kogumine.

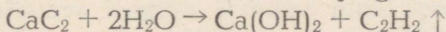
Etüüni omadustega tutvumiseks kogume teda, vaatleme ning teeme järgmised katsed. (Ettevaatust! Etüün sisaldab tavaliselt mürgiseid lisandeid.)

Katse 1. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 21. Asetame katseklaasi, mis on varustatud gaasijuhtetoruga, mõned kaltsiumkarbiidi (CaC_2) tükid, lisame neile vett ning juhime eralduva etüüni vette. Jälgime eralduvaid gaasimullikesi ning tutvume etüüni lõhnaga.

Joonis 21. Etüüni saamine ja omadustega tutvumine.



Reaktsiooni võrrand on järgmine:

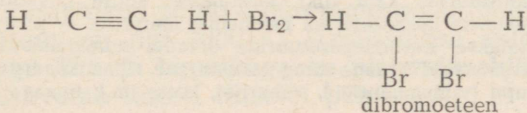


Suleme korgiga katseklaasi, milles on atsetüleeniga küllastatud vesi, ning säilitame selle järgmisteks katseteks.

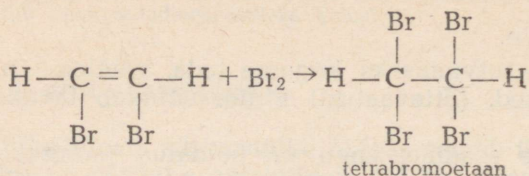
Etüüni liitumisreaktsioonid.

Etüün kui küllastumata süsivesinik peaks astuma liitumisreaktsioonidesse. Kontrollime seda katse abil.

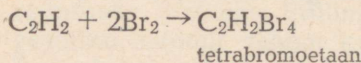
Katse 2. Valame katseklaasi paar milliliitrit broomivett ning juhime sellesse etüüni (katses 1 kirjeldatud seadmest). Broomivee valastumisest selgub, et toimus liitumisreaktsioon. Analüüs näitab, et kõigepealt liitub etüüniga kaks broomi aatomit (katkeb üks kolmest kovalentsest sidemest):



ja siis veel kaks broomi aatomit (katkeb ka teine kovalentne side):

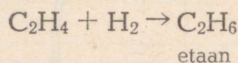
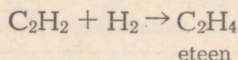


Summaarselt võib reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmiselt:



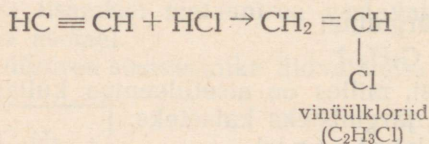
Reaktsioon broomiveega tõestab etüüni kuulumist küllastumata süsivesinike hulka.

Analoogiliselt toimub etüüni liitumisreaktsioon vesinikuga:



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

Liitumisreaktsiooni etüüniga astuvad ka liitained, näiteks halogeenvesinikud ja vesi. Mõlemad reaktsioonid on suure praktilise tähtsusega. Kloorvesiniku reageerimist etüüniga kasutatakse vinüülkloriidi saamiseks, mis on omakorda lähteaineks väärtusliku kõrgmolekulaarse aine polüvinüülkloriidi tootmisel.



Vinüülkloriid on gaas, mis polümeriseerub valguse ja soojuste toimele.

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

Polüvinüülkloriidist valmistatakse kaht liiki plastmasse: suure kõvadusega viniplasti ning plastifikaatorite lisamisega ka pehmemat materjali — plastikaati. Viniplastist valmistatakse keemiaaparatuuride detaile, nikeldamisvanne, elektrikiipe, keemiliselt vastupidavaid kraane ning torusid jne. Plastikaadist toodetakse paljusid laiatarbekaupu (vihmamantleid, vahariiet, kotte jm.), temaga kae-

takse veeluseid kaableid ja elektrijuhtmeid. Riide töötlemisel plastikaadiga saadakse kunstnahka. Polüvinüülkloriidist esemed ei kannata aga soojendamist ega ka madalaid temperatuure (muutuvad hapraks).

Veega reageerib etüün katalüsaatorite toimel (elavhõbedasoolad). Sellel liitumisreaktsioonil saadakse aine, mida nimetatakse etanaaliks ehk atseetaldehüdiks. (Viimane on lähteaineks näiteks äädikhappe tootmisel.)

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

Asendusreaktsioonid seisnevad selles, et etüüni molekuli koostisse kuuluvad vesiniku aatomid on asendatavad metalli aatomitega. Etüüni läbijuhtimisel ammoniakaalsest ühevalentse vase- või hõbedasoola lahusest sadenevad tugevasti plahvatavad ühendid, atsetüleniidid, vastavalt — vask(I)atsetüleniid (Cu_2C_2) ja hõbeatsetüleniid (Ag_2C_2). Ka kaltsiumkarbiidi võib vaadelda atsetüleniidina.

Etüüni oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga.

Küllastumata süsivesinikuna oksüdeerub etüün kergesti.

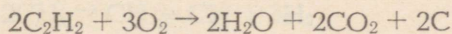
Katse 3. Võtame katseklaasi paar milliliitrit kaaliumpermanganaadi lahust ja valame sellele etüüniga küllastatud vett (saadi esimesel katsel). Mis toimub? Seletada nähtust. Millise järelduse võib teha etüüni lahustuvuse kohta vees?

Ka see katse näitab etüüni kuulumist küllastumata süsivesinike hulka.

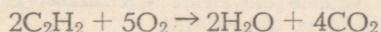
Etüüni põlemine.

Katse 4. Asendame etüüni saamise seadme gaasijuhtetoru otsiku peenekstõmmatud otsikuga ning süütame etüüni. See põleb tahmava leegiga. Puhume nüüd jootetoru või klaastoru abil leeki õhku, saame heledama ja mittetahmava leegi.

Tahm (süsinik) eraldub etüüni mittetäielikul põlemisel:

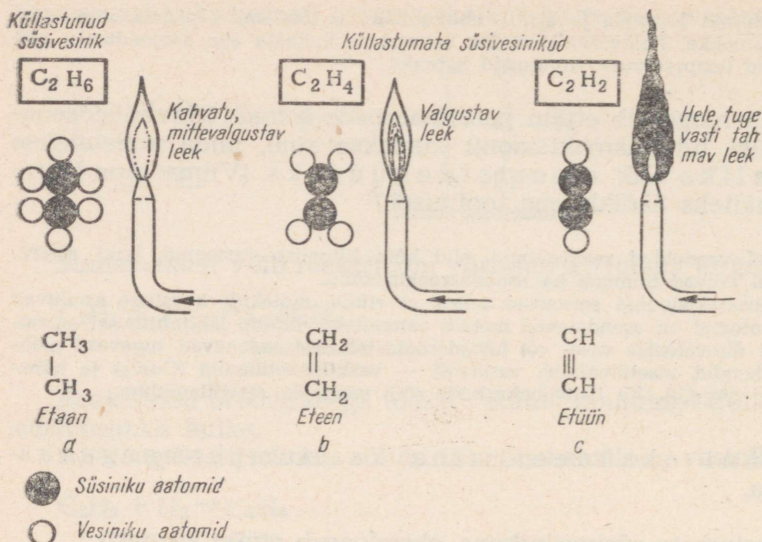


Etüüni täielikul põlemisel tekivad vaid vesi ja süsinikdioksiid:



Võrdlevalt on kujutatud etaani, eteeni ja etüüni leegi iseloomu joonisel 22.

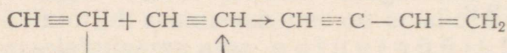
Hapnikus põleb etüün pimestavalt heleda leegiga, mille temperatuur on ligi 3000°C (kasutatakse autogeenkeevitusel). **Etüüni segu õhu ja hapnikuga on plahvatusohtlik!** Kokkusurutud etüün plahvatab täiesti tühistel põhjustel.



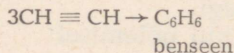
Joonis 22. Süsivesinikud, mille molekulis on kaks süsiniku aatomit, kuid erinev arv vesiniku aatomeid, põlevad erinevalt:
a – etaan; b – eteen; c – etüün.

Etüüni polümeriseerumine.

Kloropreenkautšuki käsitlemisel märkisime, et etüün muutub vask(I)kloriidi toimel vinüületüüniks. Seda protsessi tulebki vaadelda polümerisatsioonina:



Etüüni polümeriseerumisel võib sõltuvalt tingimustest (400–500°C ja raudkatalüsaator) tekkida ka näiteks benseen:



Küsimusi ja ülesandeid.

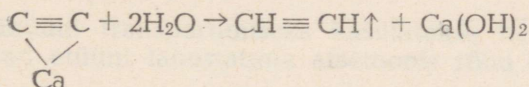
1. Kuidas saadakse etüüni laboratoorselt? Koostada vastava reaktsiooni võrrand.
2. Milline on etüüni homoloogilise rea liikmete üldvalem? Mis sarnast ja mis erinevat on etüünirea liikmetel olefiinide ja dieenidega?
3. Tuua näiteid etüüni a) liitumis-, b) oksüdeerumis- ja c) polümeriseerumisreaktsioonide kohta.
4. Kuidas on võimalik kindlaks teha, et etüün on küllastumata süsivesinik?
5. Miks ei tohi seadmetes, milles töödeldakse etüüni, kasutada vasktorusid?
6. Koostada vinüülkloriidi polümerisatsioonireaktsiooni võrrand struktuurivalemite abil ja lihtsustatult.
7. Saada ja koguda etüüni, teha katsed, mis iseloomustavad tema omadusi.
8. On antud kaks silindrit: ühes on etüün, teises metaan. Teha kindlaks, millises on metaan, millises etüün.

9. Arvutada 1 l etüüni kaal normaalingimusel.
10. Mitu liitrit hapnikku kulub 13 g etüüni täielikuks põlemiseks?
11. Etüüni põlemisel tekkis 300 l süsinikdioksiidi. Mitu liitrit hapnikku kulus ja kui palju oli selleks vaja õhku?
12. Millega seletada, et etüüni leek on metaani leegist tunduvalt heledam? Põhjendada vastust arvutusega.
13. Etüüni liitumisreaktsioonil veega kulus 2,24 m³ etüüni. Mitu kilogrammi etanaali (atsetetaldehüüdi — CH₃CHO) tekkis (peale nimetatud muidprodukte reaktsioonil ei teki)?
14. Leida gaasilise süsivesiniku valem, mille ühe liitri kaal on 2,52 ja mis sisaldab 85,72% süsinikku ning 14,28% vesinikku.

2. Etüüni tootmine tööstuses.

Etüüni tootmine kaltsiumkarbiidist.

Etüüni omadustega tutvumisel saime teda vee reageerimisel kaltsiumkarbiidiga:

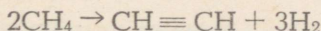


Ka tööstuslikult kasutatakse etüüni tootmisel ühe toorainena kaltsiumkarbiidi. (Meenutame, millest ja kuidas saadakse kaltsiumkarbiidi.)

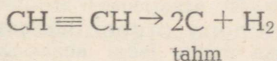
Etüüni tootmine looduslikust gaasist.

Polümeersete materjalide tootmise hoogne kasv nõuab järjest enam etüüni. Kaltsiumkarbiidi tootmine on aga küllalt kallis (kulub palju elektrienergiat). Odavamaks tooraineks on metaan, mis moodustab loodusliku gaasi põhikoostisosa.

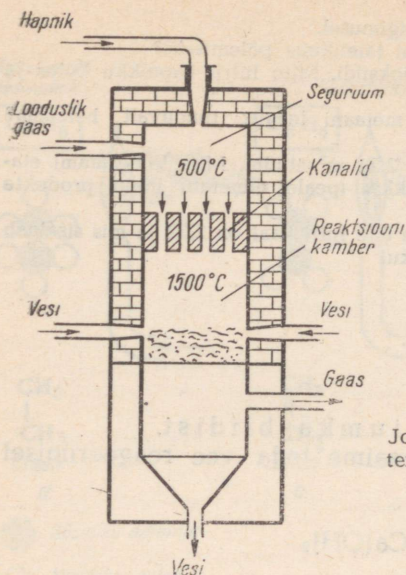
Etüüni tootmisel metaanist kasutatakse ära metaani omadust laguneda kõrgel temperatuuril (1500° C) etüüniks ja vesinikuks:



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



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



Joonis 23. Reaktor etüüni tootmiseks metaani termooksüdatsioonil.

Protsess viiakse läbi kas elektri kaarleegis või metaani termooksüdatsioonil, mis leiab viimasel ajal üha enam kasutamist.

Selleks juhitakse eelnevalt soojendatud metaan ja hapnik vahekorras 2:1 terasest reaktorisse (joonis 23), mis on seest vooderdatud tulekindlate tellistega. Läbinud ahju keskosas paiknevad kanalid, põleb osa metaani reaktsioonikambris. Teine osa metaanist aga laguneb seejuures tekkival kõrgel temperatuuril ning tekkivat etüüni jahutatakse veega tema lagunemise vältimiseks. Edasi puhastatakse gaas ning suunatakse gaasimahutitesse.

Kirjeldatud meetodil saadud etüüni omahind on 35% võrra madalam kui karbiidist saadud atsetüleenil.

3. Etüüni kasutamine.

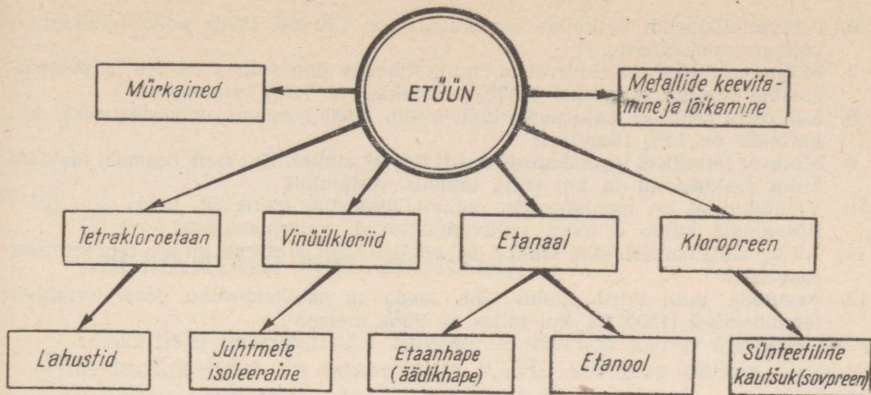
Etüüni kasutatakse tema lihtsa ja odava saamisviisi ning omaduste tõttu laialdaselt rahvamajanduses (joonis 24).

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

Veelgi enam kasutatakse etüüni toorainena orgaanilises sünteesis.

Etüünist valmistatakse sünteetilist kautšukit, äädikhapet, etaanooli, plastmasse jne.

Etüünil on narkootiline toime, seepärast kasutatakse puhast etüüni narkoosiks kirurgias.



Joonis 24. Etüüni kasutamine.

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

Kokkuvõte.

Etüün on narkootilise toimega värvuseta gaas. Puhtal etüünil on nõrk eetri lõhn. Kaltsiumkarbiidist saadud etüünil on lisanditest tingitult ebameeldiv lõhn. Etüün lahustub vees hästi. Normaaltingimustel lahustab üks ruumala vett ühe ruumala etüüni. Kolmiksideme tõttu etüüni molekulis on ta keemiliselt väga aktiivne. Teda kui küllastumata süsivesinikku iseloomustavad järgmised keemilised reaktsioonid: võime astuda liitumisreaktsioonidesse, oksüdeerumine ja polümeriseerumine. Etüün võtab osa ka asendusreaktsioonidest, näiteks metallidega. Tööstuses saadakse etüüni kaltsiumkarbiidist ja looduslikust gaasist (metaanist). Etüün on oluliseks tooraineks orgaanilises sünteesis.

Küsimusi ja ülesandeid.

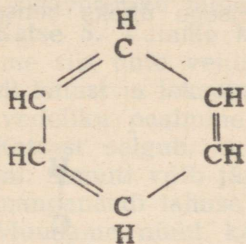
1. Koostada keemilised võrrandid etüüni tootmise kohta erinevatest lähteainetest.
2. Mis ühist on polüeteeni ja polüvinüülkloriidi omadustel ning millega seda seletada?
3. Milleks kasutatakse vinüülatsetüleeni? Kirjutada vastavad keemilised võrrandid.
4. Koostada tabel etüüni kasutamise kohta sõltuvalt omadustest, millel tema kasutamine põhineb.
5. Polüvinüülkloriid põleb tugevasti tahmava leegiga. Temperatuuril 120°C ta laguneb, kusjuures lagunemisproduktid (HCl) muudavad sinise lakmuspaberi punaseks. Eristada antud polüvinüülkloriidi ja polüeteeni proovid neile iseloomulike omaduste põhjal.

6. Polüvinüülkloriidi keskmine molekulkaal on 120 000. Leida polüvinüülkloriidi polümerisatsiooniate.
7. Milline on aine molekulivalem, mille tihedus õhu suhtes on 0,9 ja protsentuaalne koostis järgmine: 92,3% süsinikku ja 7,7% vesinikku?
8. Kui palju tehnilist kaltsiumkarbiidi kulub 5000 l etüüni valmistamiseks, kui karbiidis on 15% lisandeid?
9. Metaani termilisel lagundamisel saadi 0,5 m³ etüüni. Kui suur ruumala metaani kulus reaktsioonil ja kui palju eraldus vesinikku?
10. Vinüülkloriid on monomeeriks polüvinüülkloriidi tootmisel. Leida, kui palju lähteaineid kulub 5 tonni polüvinüülkloriidi valmistamiseks.
11. 3,2 kg kaltsiumkarbiidist saadi 1 m³ etüüni. Mitu protsenti on see teoreetilisest saagisest?
12. Arvutada, mitu liitrit etüüni võib saada 10 m³ loodusliku gaasi termilisel lagundamisel (1500° C), kui selles on 90% metaani.

IV peatükk.

AROMAATSED SÜSIVESINIKUD.

Tsükliliste süsivesinike hulgas on tähtsal kohal süsivesinikud, mille molekulidel on benseeniga (C_6H_6) sarnane ehitus. Benseeni märgitakse tavaliselt järgmise struktuurivalemiga:



lihtsustatud valem

Nagu toodud struktuurivalemist nähtub, on benseeni tsüklilises molekulis kuue süsiniku aatomi vahel vaheldumisi üksik- ja kaksiksidemed. Sellist süsiniku aatomite rühmitust nimetatakse benseenituumaks ehk -rõngaks.

Ühendeid, mis on benseenist tuletatud ja millel esineb benseenituum, nimetatakse aromaatsseteks ühenditeks.

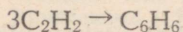
Nimetus «aromaatsed üendid» pärineb varasemast ajast. Esi-mestel tundmaõpitud benseenituum sisaldavatel ühenditel oli tugev aroom. Sellele põhinev nimetus jäigi kasutusele. Tänapäeval ei mõista me nimetuse «aromaatsed üendid» all lõhnavaid ühendeid, vaid benseenituumaga ühendeid, kuigi paljud neist ka lõhnavad. Aromaatsete süsivesinike molekulide koostisse kuuluvad kaksiksidemed, seepärast esineb ka nende nimetustes lõpp «een».

Lihtsaimaks aromaatsete süsivesinike esindajaks ongi tsükliline süsivesinik — benseen.

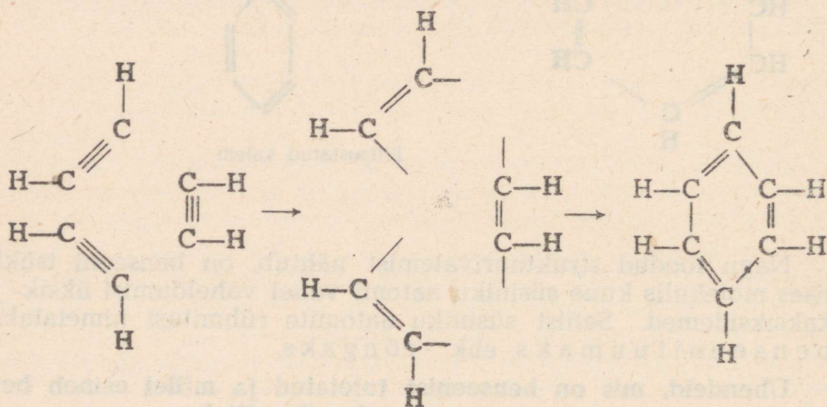
§ 1. BENSEEN (BENSPOOL).

1. Benseeni molekuli ehitus.

Benseeni struktuurivalemi tuletamise aluseks on benseeni sünteesi reaktsioon. Benseeni on võimalik kunstlikult saada etüüni polümerisatsioonil. Etüüni juhtimisel üle kuumendatud katalüsaatori ühineb kolm etüüni molekuli üksteisega üheks benseeni molekuliks:



Etüüni muutumist benseeniks võib kujutada järgmiselt: etüüni molekulis üks kolmiksideme koostisse kuuluv side katkeb, mistõttu igal molekulil tekib kaks vaba valentssidet, mille tulemusena kõik kolm molekuli ühinevad üksteisega üheks benseeni molekuliks.



3 etüüni
molekuli

3 etüüni molekuli
katkenud kolmiksidemega

benseeni
molekul

2. Benseeni omadused.

Benseeni füüsikalised omadused.

Katse 1. Hoiame katseklaasi, milles on umbes 2 ml benseeni, keevas vees, kuni benseen hakkab keema. Võrdleme vee ja benseeni keemispunkte.

Katse 2. Ümbritseme katseklaasi, milles on paar milliliitrit benseeni, mõneks minutiks lume või külmutusseguga. Benseen muutub tahheks.

Katse 3. Valame ühte katseklaasi paar milliliitrit vett, teise — piiritust, kolmandasse — eetrit. Lisame igasse katseklaasi võrdse ruumala (umbes 1 ml) benseeni. Loksutame ja asetame katseklaasid kõrvuti statiivi. Teeme järeldused benseeni lahustuvuse kohta. Võrdleme benseeni ja vee erikaalu.

Benseeni keemilised omadused.

Katse 4. Kastame klaaspulga pudelisse, milles on benseen, ning viime ta siis põleti leeki. Benseen süttib ja põleb tahmava leegiga. Puhume benseeni leeki klaastoru abil õhku. Mis toimub? Kuidas seletada nähtust? Milline süsivesinik annab põlemisel samuti palju tahma ja miks?

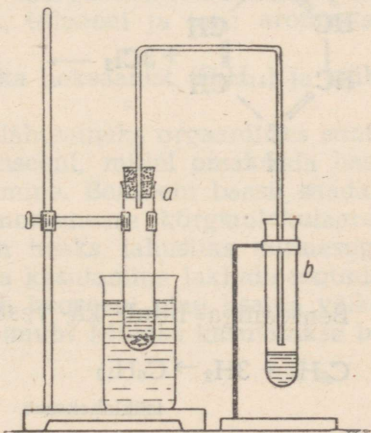
Valemi (C_6H_6) järgi otsustades peaks benseen kuuluma küllastumata süsivesinike hulka, sest kuue süsiniku aatomiga küllastunud süsivesiniku molekulile vastaks valem C_6H_{14} .

Katse 5. Valame kahte katseklaasi paar milliliitrit benseeni. Lisame siis ühte veidi broomivett, teise aga kaaliumpermanganaadi lahust ja loksutame. Mis toimub? Miks esimeses katseklaasis vedeliku pealne kiht värvub pruuniks?

Katsest selgub, et benseen ei anna broomiga liitumisreaktsiooni. Samuti võib järeldada, et benseen ei oksüdeeru kaaliumpermanganaadi lahuse toimel.

Muudame nüüd katse tingimusi ning jälgime, kas benseen katalüsaatori toimel reageerib broomiga.

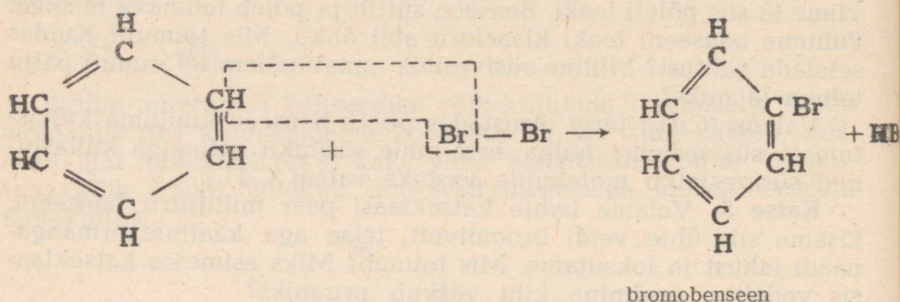
Katse 6. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 25. Valame katseklaasi *a* 1 ml broomi. (Katse korraldada ainult tõmbekapis!) Seejärel lisame umbes 3 ml benseeni ja mõned raudtraadi tükikesed (katalüsaatoriks). Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib jahutina kasutatav gaasijuhtetoru. Toru otsa juhime teise katseklaasi vee kohale (umbes 0,5 cm vee pinnast). Reaktsiooni kiirendamiseks asetame katseklaasi sooja, hiljem aga kuuma vette. Kui gaasijuhtetorust hakkab eralduma «valget



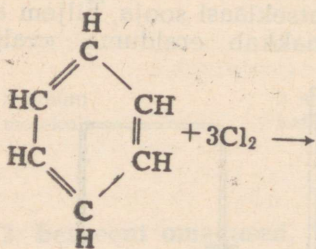
Joonis 25. Bromobenseeni saamine.

suitsu», lõpetame soojendamise. Uurime katseklaasis *b* olevat vedelikku lakmusega ning hõbenitraadi lahusega. Kollaka sademe teke hõbenitraadi lahuse lisamisel viitab bromiidiooni olemasolule vedelikus. Katseklaasi *a* sisu valame teise katseklaasi, milles on külm vesi. Klaasi põhja koguneb raske vedelik — bromobenseen, mis on broomist värvunud tumedaks.

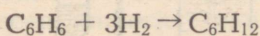
Toimunud asendusreaktsiooni võrrand on järgmine:



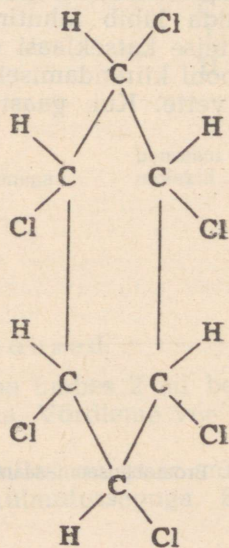
Asendusreaktsioonist benseeniga võtab samal viisil osa ka näiteks kloor. Toodud omaduste poolest (vastupidavus oksüdeerijate toimele, astumine asendus-, mitte aga liitumisreaktsioonidesse) sarnaneb benseen küllastunud süsivesinikega, kuigi koostise järgi peaks ta kuuluma küllastumata süsivesinike hulka. Ja tõepoolest, mõnedelt omadustelt benseen sarnanebki küllastumata süsivesinikega. Näiteks annab ta eri tingimustel (tugev valgus) liitumisreaktsiooni klooriga, kusjuures tekib mürgkemikaalina kasutatav heksaklooraan ($C_6H_6Cl_6$):



Benseeniga liitub ka vesinik:



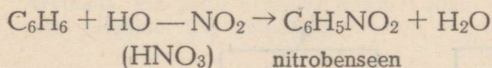
tsükloheksaan



Liitumisreaktsioonides katkevad benseeni kaksiksidemed ning moodustub tsükloparafiin või selle derivaat.

Selgub, et benseenil on sõltuvalt tingimustest kord küllastunud, kord küllastumata süsivesinike keemilised omadused.

Benseenil on aga omadusi, mille poolest ta erineb mõlemast varem käsitletud süsivesinike rühmast. Selles osas on iseloomulik benseeni reageerimine kontsentreeritud lämmastikhappega, kontsentreeritud väävelhappe kui katalüsaatori ning vett siduva aine juuresolekul:



Benseeni vesiniku aatom (või mitu vesiniku aatomit) asendub nitrorühmaga — NO₂, mille tõttu reaktsiooni nimetatakse nitreerimiseks.

3. Benseeni saamine ja kasutamine.

Benseeni ja teisi aromaatsed süsivesinikke saadakse naftast ja kivisöest. Viimasel ajal on järjest suurenenud aromaatsete ühendite tootmine naftast, kuigi maailma mastaabis on selles esikohal ikkagi kivisüsi. Viimane on aromaatsete ühendite saamise klassikaliseks tooraineks.

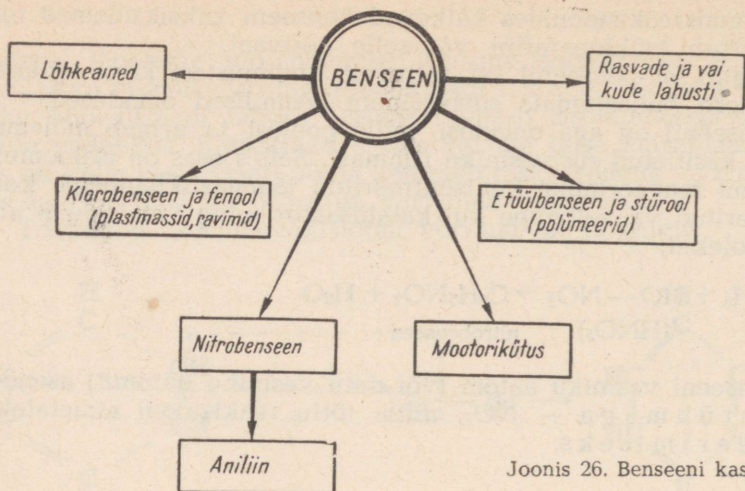
Gaasivabrikutes või koksiahjudes toimub kivisöe utmine (1000—1200° C). Põhiproduktidena tekivad seejuures gaas (koksigaas), kivisöetõrv, ammoniaagivesi ja koks. Saadavat toorgaasi pestakse spetsiaalses tornis solaarõliga. Viimane lahustab benseeni ja teised aromaatsed ühendid ning need eraldatakse lahusest puhtal kujul. Benseeni saadakse sellele lisaks veel kivisöetõrva destillatsioonil kergetõli (keeb kuni 180° C) fraktsioonist.

Ka põlevkivi töötlemise üheks saaduseks on benseen. Põlevkivi utmisel ja gaasistamisel saadavast toorgaasist eraldatakse gaasbensiin, mis sisaldab benseeni, tolueni ja teisi aromaatsed ühendeid.

Benseeni saadakse tänapäeval ka heksaanist (C₆H₁₄) ja tsükloheksaanist (C₆H₁₂).

Benseen on üheks tähtsamaks lähteaineks orgaanilises sünteesis. Temast valmistatakse nitrobenseeni, millel omakorda baseerub aniliini ja aniliinvärvide tootmine. Benseeni baasil saadakse mitmeid mürkaineid, ravimeid, monomeere kõrgmolekulaarsete ainete saamiseks jne. Benseen on heaks lahustiks mitmesuguste vaikudele. Sellel põhineb tema kasutamine lakkide tootmisel.

Katse. Valame katseklaasi veidi benseeni ning lisame väikese tüükikese rasva. Loksutame. Mis toimub? Milleks kasutatakse benseeni täheldatud omaduse tõttu?



Joonis 26. Benseeni kasutamine.

Sageli lisatakse benseeni bensiinile, et tõsta mootorikütuse kvaliteeti.

Kokkuvõte.

Benseen on aromaatsete süsivesinike lihtsaim esindaja. Ta on mürgine, iseloomuliku lõhnaga värvusefa vedelik, mille keemispunkt on $80,4^{\circ}\text{C}$ ja sulamispunkt $5,5^{\circ}\text{C}$. Benseeni erikaal on 0,87. Ta ei lahustu vees, süttib kergesti ja põleb valgustava leegiga. Seejuures eraldub hulgaliselt tahma. Benseen on keemiliselt väga püsiv ja oksüdeerumisele vastupidav ühend. Ta võtab osa asendusreaktsioonidest. Tavalistel tingimustel ei astu benseen liitumisreaktsioonidesse. Tähtsaks benseeni spetsiifiliseks omaduseks on võime nitreeruda. Benseeni saadakse kivisöest ja naftast ning kasutatakse laialdaselt orgaanilises sünteesis.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on aromaatsed süsivesinikud?
2. Millised on benseeni füüsikalised omadused?
3. Millised on benseeni keemilised omadused?
4. Kuidas saadakse benseeni?
5. Milleks kasutatakse benseeni?
6. Nimetada reaktsioon, mis osutab kaksiksidadele benseeni molekulis. Millised on selle reaktsiooni kulgemise tingimused?
7. Millised katsed kinnitavad benseeni molekuli struktuuri?
8. Koostada erinevat tüüpi keemilised võrrandid benseeni reageerimise kohta klooriga. Millised on nende reaktsioonide kulgemise tingimused?
9. On antud katseklaas broomiveega. Lähtudes sellest valmistada broomi lahus benseenis ning eraldada see lahus. Anda seletus.

10. Arvutada süsiniku protsendiline sisaldus a) benseenis, b) etüünis. Miks mõlemad ained põlevad tugevasti tahmava leegiga?
11. Mitu kilogrammi kiviõetõrva kulub 10 kg benseeni tootmiseks, kui on teada, et kiviõetõrv sisaldab umbes 1,6% benseeni?
12. Mitu liitrit hapnikku kulub a) 5 mooli, b) 15,6 g benseeni põlemiseks?
13. Põllumajanduses on heksaklorotsükloheksaan ehk heksakloraan leidnud kasutamist insektitsiidina (putukate tõrjevahendina). Arvutada, kui palju benseeni ja kloori kulub 10 kg heksakloraani valmistamiseks.
14. 24 kg broomist ja 11,7 kg benseenist saadi 20,01 kg bromobenseeni. Leida saagise protsent.
15. Arvutada, kui palju benseeni kulub 1 tonni nitrobenseeni saamiseks, kui benseen sisaldab 8% lisandeid.

§ 2. PÕLLUMAJANDUSLIKUD MÜRKKEMIKAALID.

Põllumajanduslikud mürikkemikaalid on keemilised ühendid, mida kasutatakse põllumajanduskahjurite (putukate, näriliste) ja taimehaiguste ning umbrohu tõrjeks. Seepärast nimetatakse neid sageli ka kahjurite keemilisteks tõrjevahenditeks.

Võrreldes kahjurite tõrje mehhaaniliste võtetega (kraavide rajamine, vastsete ja putukate korjamine, näriliste püüdmine jne.), on põllumajanduslike mürikkemikaalide kasutamisel suured eelised. Nad mõjuvad kiiresti, tööjõukulu on väiksem ning efektiivsus suurem.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuse kohaselt kasvab keemiliste taimekaitsevahendite aastatoodang 1970. aastaks 800—900 tuhande tonnini. See on 7,5 korda rohkem kui toodeti 1963. aastal.

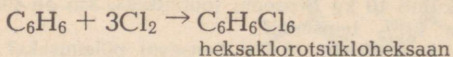
Põllumajanduslikke mürikkemikaale liigitatakse nende kasutusalade järgi. Putukate tõrjeks kasutatavaid mürikkemikaale nimetatakse insektitsiidideks. Närilisi (rotte, hiiri) hävitatakse zootsiididega. Seenhaiguste tõrjevahendid kannavad üldist nimetust fungitsiidid, umbrohutõrjevahendid aga — herbitsiidid.

Tutvume siinkohal lähemalt mõnede insektitsiididega.

Tähtsamateks insektitsiidideks on orgaanilised preparaadid diklorodifenüültri-kloroetaan (lühendatud nimetus — DDT) ja heksaklorotsükloheksaan (heksakloraan). Heksaklorotsükloheksaani ehk heksakloraaniga tutvumiseks teeme järgmise katse.

Katse 1. Täidame liitri kolvi klooriga ja valame sellesse paar milliliitrit benseeni. Suleme kolvi tihedalt korgiga (kummist kork) ja asetame kolvi lähedale suure võimsusega elektrilambi. Kolvis tekib valge suitsuataoline pilv, mis suureneb kolvi sisu loksutamisel. 20—30 minuti pärast kattuvad kolvi seinad tekkinud heksaklorotsükloheksaani kristallidega. Tutvume kolbi viidud vatitopi abil heksakloraani lõhnaga.

Reaktsiooni võrrand on järgmine:



Mis tüüpi on toimunud reaktsioon? Mis liiki süsivesinikega sarnaneb benseen selle reaktsiooni põhjal?

Heksakloraan on valge kristalne aine. Ta ei lahustu vees. Kasutamise hõlbustamiseks lisatakse heksakloraanile täiteaineid (talki, kaoliini, fosforiidijahu jm.) ja saadakse nn. dust või valmistatakse temast mineraalõli lisamisel emulsioon. Heksakloraani dustidega tolmutatakse taimi, töödeldakse seemneid enne külvi ning viiakse mulda kahjurite hävitamiseks. Püsiva ebameeldiva lõhna tõttu ei kasutata heksakloraani viljakandmise perioodil.

Diklorodifenüültrikloroetaan ehk DDT on samuti vees lahustumatu valge kristalne aine. Ka seda mürgkemikaali kasutatakse dustidena ning emulsioonina. DDT on tuntud mõjusa vahendina mitte üksnes põllumajanduskahjurite tõrjel, vaid ka kirpude, lutikate, prussakate, tarakanide, malaariasääse vastsete jne. hävitamisel. DDT kasutamisel tuleb arvestada, et ta pole inimesele ohutu, nagu varem arvati. Ta ei anna küll puu- ja juurviljale ebameeldivat lõhna, kuid osa mürkainet ladestub neis. Seepärast ei tohi DDT-d kasutada lehtsalati, sibula, tilli ja redise kahjurite hävitamisel ning samuti kapsale pea moodustumise perioodil jne.

Nimetatud negatiivse toime tõttu on hakatud DDT kasutamist piirama.

Uuemaks insektitsiidiks on heptakloor (tahke aine), millega hävitatakse samu putukaid kui DDT ja heksakloraaniga. Mõjusaks insektitsiidiks on veel heksaklorobutadien ($\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$). Seda vedelat mürgkemikaali kasutatakse laialdaselt viinamarjaistandustes.

Viimasel ajal on kasutusele võetud insektitsiide, millel on taimesisene toime. Lehtede pritsimisel või taime kastmisel tungivad need taime juhtkoosse. Selle tulemusena muutub taim haiguskindlaks, putukad aga hoiduvad taimest eemale. Nende mürgkemikaalide eeliseks on, et nad ei kahjusta mesilasi. Näitena võib märkida fosfororgaanilist ühendit oktametüüli jt.

Uuemateks mürgkemikaalideks on veel tiofoss, klorofoss jt. Keemikud töötavad aga järjest uute efektiivsete taimekaitsevahendite loomisel.

Mürgkemikaalide valiku laiendamist tingib olulisena see, et putukad kohanevad pikapeale kasutatava keemilise taimekaitsevahendiga. Seepärast tuleb kasutatavaid preparaate perioodiliselt välja vahetada.

Põllumajanduslike mürgkemikaalide olulisteks omadusteks peavad olema:

- 1) kõrge toksilisus (mürgisus),
- 2) toksiliste omaduste pikaajaline säilimine,
- 3) vastupidavus füüsikaliste ja mõjutuste (temperatuurile jne.),
- 4) et nad ei kahjustaks inimest, kultuurtaimi, koduloomi, linde ja mesilasi.

1. Millised a) eelised ja b) puudused on põllumajanduslike mürgkemikaalide kasutamisel võrreldes kahjurite tõrje mehhaaniliste võtetega?
2. Iseloomustada keemiliste taimekaitsevahendite tootmise perspektiive meie maal NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuste valgusel.
3. Kuidas liigitatakse põllumajanduslikke mürgkemikaale?
4. Kuidas saadakse heksakloraani?
5. Milliseid asjaolusid on vaja arvestada heksakloraani ja DDT kasutamisel põllunduskultuuridele?
6. Miks samal maa-alal ja samale kultuurile ei saa korduvalt sama keemilist taimekaitsevahendit kasutada?
7. Milles seisneb taimesisese toimega insektitsiidide eelis?
8. Milliseid nõudeid tuleb esitada kasutatavatele mürgkemikaalidele?
9. Arvutada, kui palju klorofossi 30% -list kontsentrati ja vett on vaja 50 kg 0,05% -lise tõrjelahuse valmistamiseks.
10. Kui palju benseeni ja kloori on vaja 30 kg heksaklorotsükloheksaani valmistamiseks?
11. Talvitunud kahjurite hävitamiseks pritsitakse kevadel õunapuid 8% -lise viljapuukarbolineumi lahusega. Kui palju korbolineumi ja vett on vaja 40 kg 8% -lise lahuse valmistamiseks?
12. Põllumajanduskultuuride kaitseks kasutatavat heksakloraani kulub 1 ha-le 20 kg 12% -list dusti. Kui palju toimeainet sisaldub sellises dusti koguses?

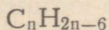
§ 3. BENSEENI HOMOLOOGID.

Tuntakse ühendeid, mille molekulis on üks või mitu benseeni vesiniku aatomit asendunud mitmesuguste süsivesiniku radikaalidega.

Sarnaselt alifaatsete ühendite homoloogilise reaga moodustavad toodud ühendid benseeni homoloogilise rea.

Nagu nende ühendite molekulivalemitest nähtub, lisandub ka siin igale homoloogilise rea järgnevale liikmele aatomite rühm CH_2 — (homoloogiline vahe).


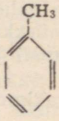
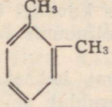
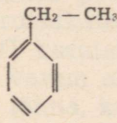
Benseeni homoloogilise rea süsivesinike üldvalemiks on:



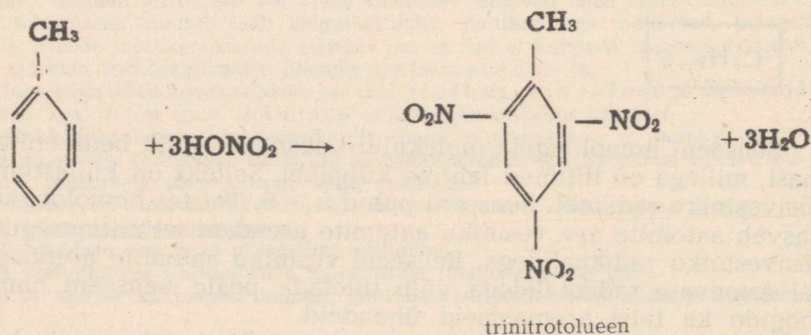
Benseeni homoloogide molekulid koosnevad kõik benseenituumast, millega on liitunud lahtine külghel. Selleks on küllastunud süsivesiniku radikaal. Benseeni puhul $n = 6$. Teistes homoloogides kasvab aatomite arv vesiniku aatomite asendamisel mitmesuguste süsivesiniku radikaalidega. Benseeni vesiniku aatomite asendamisel erinevate radikaalidega võib tuletada peale benseeni homoloogide ka teisi aromaatsiid ühendeid.

Benseeni homoloogide esindajatena vaatleme tolueni ja ksüleeni.

Benseeni homologid.

| Molekuli- valem | Struktuurivalem | Nimetus | Ajalooline nimetus |
|--------------------|---|-------------------------------------|-----------------------|
| C_6H_6 |  | Benseen | Bensool |
| C_7H_8 |  | Tolueen | Toluool |
| C_8H_{10} |  | Dimetüül- benseen ehk ksüleen | Ksüloom |
| |  | Etüülbenseen | Etüülbensool |

Metüülbenseen ehk tolueen ($C_6H_5-CH_3$) on benseeniga sarnanev värvuseta vedelik. Tolueeni keemispunkt on $110,8^\circ C$. Ka keemilistelt omadustelt sarnaneb tolueen benseeniga. Ta nitreerub aga kergemini kui benseen. Viimase reaktsiooni tulemusena saadakse tugevajõuline lõhkeaine trinitrotolueen (ka trotüül ehk tol):



Tolueenil on ka benseenist erinevaid omadusi.

Katse 1. Valame katseklaasi paar milliliitrit kaaliumperman-ganaadi lahust (nõrgalt lilla värvusega) ja lisame veidi tolueeni. Lahuse lilla värvus kaob. Benseen aga ei muuda kaaliumperman-ganaadi lahuse värvust.

Selle omaduse poolest erineb tolueen benseenist. Tolueen oksü-deerub süsivesiniku radikaali sisalduse tõttu tema molekulis.

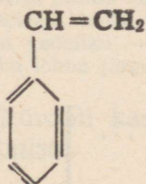
Tolueeni kasutatakse ravimite, värv- ja lõhkeainete valmista-miseks, lahustina, sünteetilise magusaine sahhariini tootmisel jm.

Dimetüülbenseen ehk ksüleen $[C_6H_4-(CH_3)_2]$. Ksü-leen on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga vedelik.

Ka ksüleeni kasutatakse hea lahustina ja lähteainena mitme-sugustel sünteesidel. Ksüleen muudab kaaliumpermanganaadi lahuse värvust.

§ 4. STÜROOL (FENÜULETEEN, STÜREEN).

Stürooli struktuurivalem on järgmine:



Stürool kuulub aromaatsete süsivesinike rühma (sisaldab ben-seenituumaa). Stürooli võib vaadelda etüleenini ehk eteeni ($CH_2=CH_2$) derivaadina, mille üks vesiniku aatom on asendunud aromaatses süsivesiniku radikaaliga — fenüülradikaaliga — C_6H_5 . Arvestades eelnimetatut, tuntakse stürooli veel fenüül-eteeni nimetuse all.

Stürool on nõrga meeldiva lõhnaga värvusetu vedelik. Ta keeb $143^\circ C$ juures.

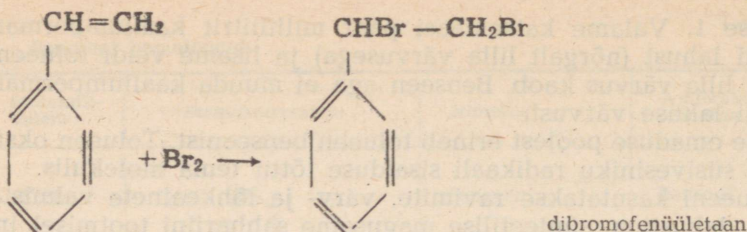
Teeme kindlaks, millised omadused annab stüroolile benseeni-tuumaga seotud külghel.

Katse 1. Valame kahte katseklaasi veidi stürooli. Ühte lisame broomivett, teise kaaliumpermanganaadi lahust ning loksutame katseklaaside sisu.

Meenutame analoogilist katset benseeniga. Miks need reakt-sioonid stürooliga toimuvad?

Stürooli liitumisreaktsiooni broomiga vt. lk. 78.

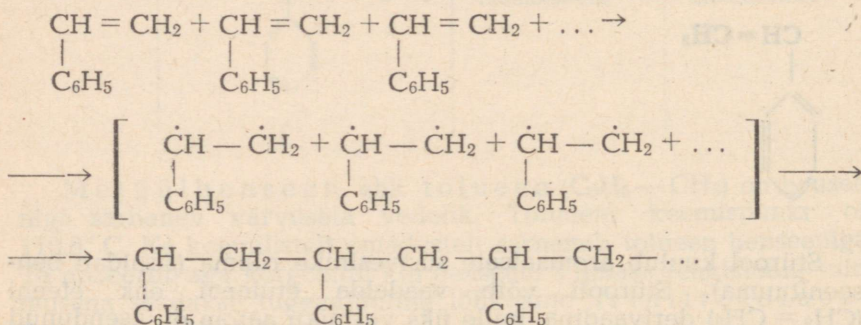
Stürool oksüdeerub ja astub liitumisreaktsiooni ning ka polü-meriseerub. Seejuures saadakse klaasitaoline polümeer — polü-stürool, mis on väga väärtuslik plastmass.



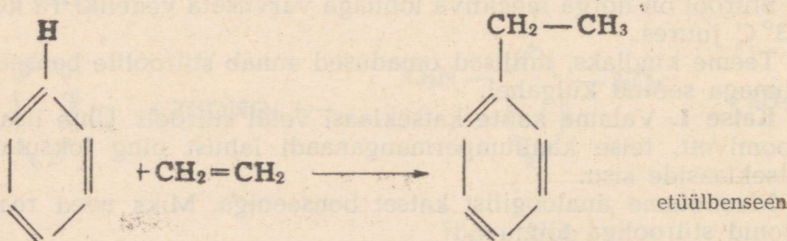
Selgub, et külghahela tõttu on stüroolil täiel määral olemas kül-
lastumata süsivesiniku keemilised omadused

Katse 2. Valame katseklaasi umbes 1,5 ml puhast stürooli ja
lisame initsiaatorina nõõpnõelapea suuruse koguse bensoüülper-
oksiidi*. Kinnitame katseklaasi vertikaalselt statiivi ning soojen-
dame, kasutades asbestvõrku (joon. 88). Reguleerime leegi soojust
nii, et stürool rahulikult keeks. 25—30 minuti möödumisel jahu-
tame katseklaasi veega. Stürool on muutunud viskoosseks siirupi-
taoliseks massiks. On alanud polümerisatsioon.

Lihtsustatud võrrand:

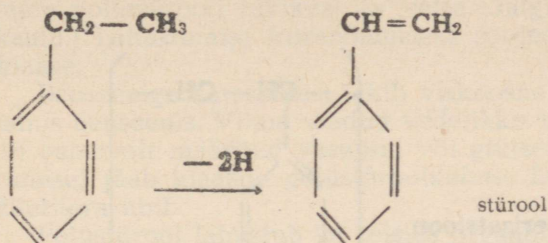


Stürooli ehk fenüületeni saadakse benseenist ja eteenist. Vahe-
produktina tekib etüülbenseen:



* Bensoüülperoksiidi puudumisel võib kasutada kaaliumperoksodisulfaati
(K₂S₂O₈) või 30% list vesinikperoksiidi (2—3 tilka). Siis kestab aga reaktsioon
kauem.

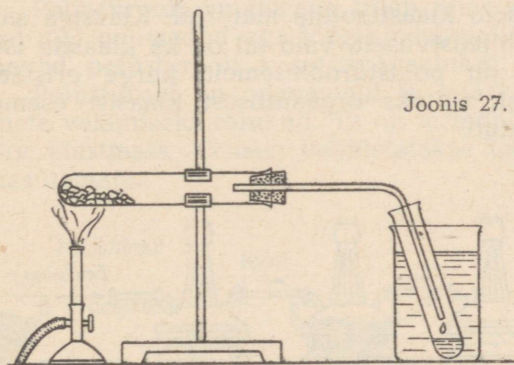
Etüülbenseeni dehüdrogeenimisel tekib stürool:



Märkus. Kui koolis puudub katseteks vajalik stürool, võib seda valmistada polüstürooli depolümeerisatsioonil.

Katse 3. Koostame seadme, nagu on näidatud joonisel 27. Kuumutame tugevasti (gaasipõleti või muu sobiva soojendamisevahendiga) katseklaasi asetatud polüstüroolist eseme tükikesi. Eralduvad stürooli aurud juhime gaasijuhtetoru abil teise katseklaasi, mida jahutame külma veega. Monomeeri aurud kondenseeruvad ja saame vedeliku — stürooli. Tekkiva aine tõestame broomivee abil ning iseloomuliku lõhna järgi.

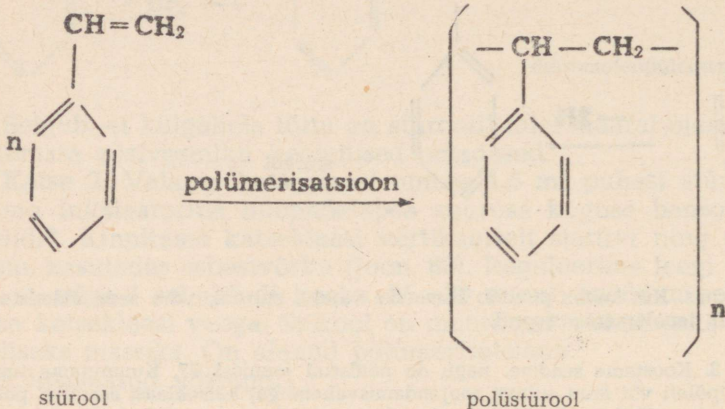
Stürooli kasutatakse suurel hulgal butadieenstürool kautšuki tootmisel.



Joonis 27. Stürooli depolümeerimine.

§ 5. POLÜSTÜROOL.

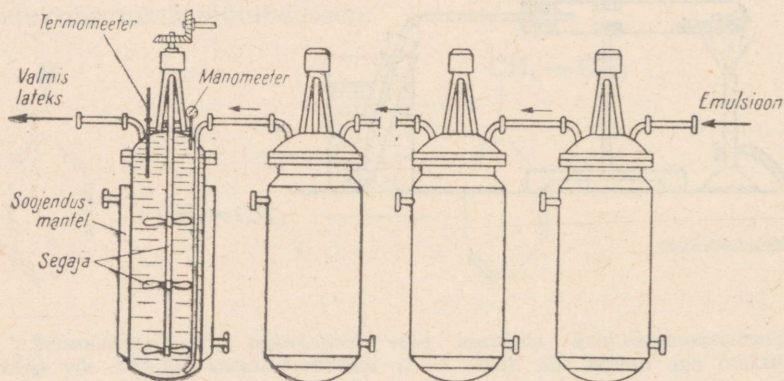
Stürooli polümerisatsiooni reaktsiooni võrrandit võib märkida ka järgmiselt:



Tööstuses viiakse polümerisatsiooniprotsess läbi spetsiaalsetes autoklaavides, nn. polümerisaatorites. Viimased ühendatakse omakorda polümerisaatorite patareiks (joonis 28).

Polüstüroolesemete tootmiseks vajalik polüstürool väljastatakse tehastest väikeste tükikestena. Osa neist on värvuseta, osa aga vastavalt lisatud värvainele värvilised.

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



Joonis 28. Polümerisaatorite patari.

Polüstürooli lahustuvusega tutvumiseks teeme järgmise katse.

Katse 1. Lahustame polüstürooli benseenis. (Võrdluseks asetame polüstürooli tükikesi ka vette. Jälgime lahustuvust ja erikaalu.) Lahustumise kiirendamiseks soojendame mõlemaid katseklaase.

Benseeniga katseklaasi tekib viskoosne vedelik — polüstürooli lahus benseenis. Viime saadud vedelikku klaasplaadile, mille pind on eelnevalt määritud vaseliini või glütseriiniga. Benseeni aurustumisel jääb klaasile polüstüroolkelme. Eemaldame selle klaasilt žiletitera abil.

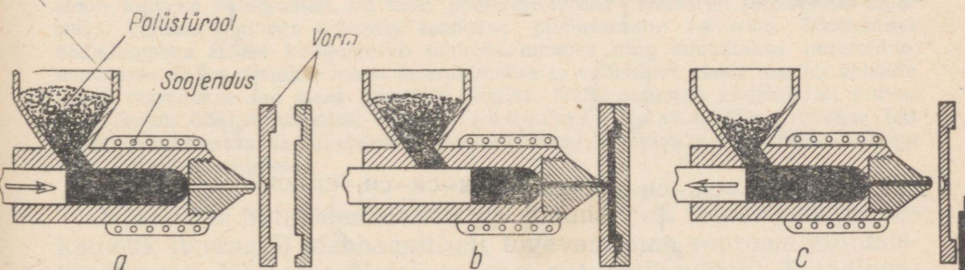
Polüstürool lahustub ka teistes orgaanilistes lahustites (tölueenis, ksüleenis, dikloroetaanis jt.). See omadus võimaldab polüstürooli lahust kasutada kleepimisel liimina. Soojendamisel (300° C juures) polüstürool depolümeriseerub, mille tulemusena tekib tagasi monomeer — stürool. Milleks kasutatakse seda polüstürooli omadust laboratoorses praktikas?

Plastmasside kasutusvaldkondade leidmisel on tähtis teada, kuidas toimivad neisse happed ja leelised.

Katse 2. Asetame kolme katseklaasi polüstürooli tükikesi. Uhte lisame kontsentreeritud väävel-, teise lämmastikhapet ja kolmandasse kontsentreeritud naatriumhüdrokksiidi lahust. Laseme katseklaase mõnda aega seista. Loksutame ja soojendame nende sisu. Selgub, et väävelhape ja naatriumhüdrokksiid ei toimi polüstüroolisse. Kontsentreeritud lämmastikhappes on aga polüstüroolitükikeste kuju muutunud.

Polüstürooli puudusena tuleb nimetada tema haprust. Viimasel ajal on saadud aga löögikindel polüstürooli liik, millega laienevad polüstürooli kasutusvõimalused.

Polüstürool on odavamaid ja väärtuslikumaid materjale esemete valamiseks rõhu all. Ta on termoplastiline ja kergesti vormitav plastmass. Temast valmistatakse tooteid ilma plastifikaatorit kasutamata.



Joonis 29. Press rõhu all valamiseks.

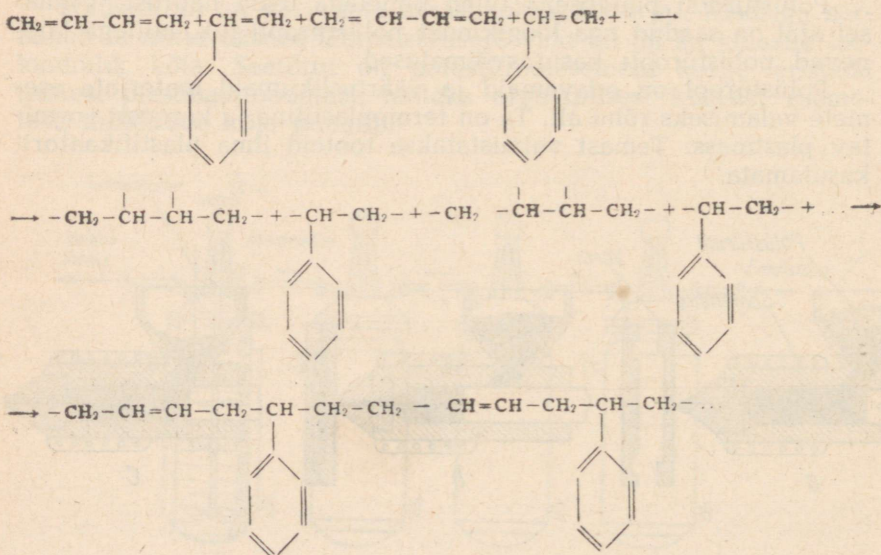
Polüstürool on väga hea elektriisolaator. Seepärast eelistatakse teda isoleermaterjalina teistele plastmassidele. Temast valmistatakse aparaatide nuppe ja teisi osi, samuti kelmeid kaablite isoleerimiseks. Peale selle valmistatakse polüstüroolist prilliraame, arstiriistu, nõöpe, majapidamistarbeid, mänguasju, akumulaatorite karpe, torusid jm.

Polüstüroolesemete kindlaksmääramiseks ei piisa sageli välimuse, kõla ja lahustuvuse kindlakstegemisest ning sulamisproovist katseklaasis, vaid tuleb teha ka põlemisproov. Polüstürool põleb tahmava leegiga.

§ 6. BUTADIEENSTÜROOLKAUTŠUK.

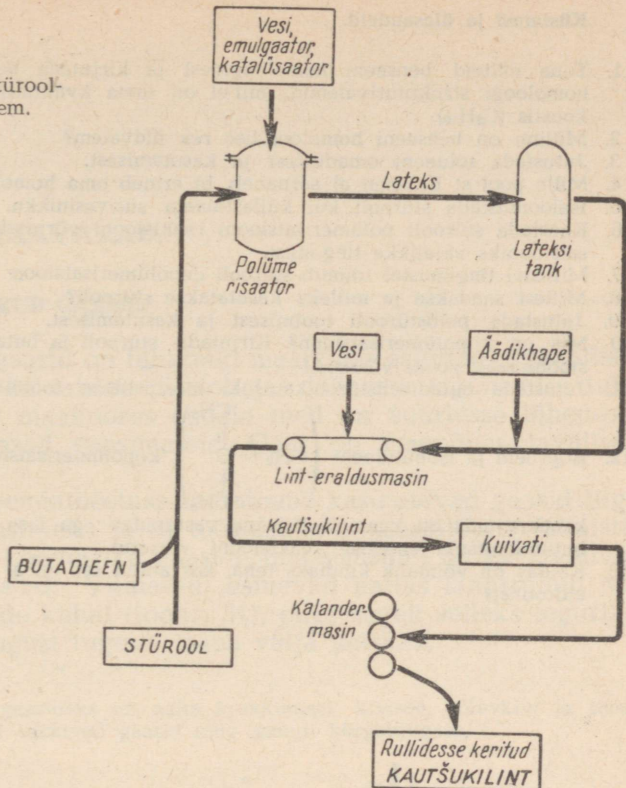
Butadieenstüroolkautšuk on saadud butadieeni ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) ja stürooli samaaegsel polümerisatsioonil. Sellist polümeeri nimetatakse kopolümeeriks. Kopolümerisatsioon annab võimaluse saada kõrgmolekulaarseid aineid, mis ühendavad endas erinevate polümeeride väärtuslikke omadusi.

Butadieeni ja stürooli kopolümerisatsiooni võib kujutada järgmiselt:



butadieenstüroolkautšuk

Joonis 30. Butadienstürool-
kautšuki tootmise skeem.



Protsess viiakse läbi nn. emulsioonpolümerisatsiooni meetodil. Selle kohaselt valmistatakse butadienist ja stüroolist vee ja emulgaatori (näiteks seebi) abil emulsioon. Emulsiooni surutakse vastava pumba abil pidevalt polümerisatsioonikatlasse ehk polümerisaatorisse. Sinna lisatakse ka katalüsaator ning nn. stabiliseerivad ained, mis takistavad emulsiooni kihistumist. Et reaktsioon kulgeks täielikumalt, on mitu polümerisaatorit ühendatud järjestikku patareiks. Polümerisaatorite patareist saadakse piimasarnane lateks. Töötlisel äädikhappega lateks koaguleerub tahkeks, massiks ning suunatakse linteraldusmasinasse. Selles pestakse massi ja eraldatakse ta vedelikust. Sama masina valtside vahel vormitakse see mass (kautšuk) lindiks. Nüüd suundub kautšukilint kuivatisse (kuum õhk), sealt edasi aga kalandermasinasse. Siin rullitakse lint veelgi ühtlasemaks ja siledamaks, puuderdatakse kleepimise vältimiseks talgiga ning keritakse rullidesse.

Võrreldes butadienkautšukiga (buuna) on butadienstürool-kautšuk (buuna-S) mehhaaniliselt tugevam ning suurema kulumiskindlusega. Viimases ületab ta isegi naturaalkautšuki. Butadienstüroolkautšuk on väärtuslikuks materjaliks autokummide, transportörlintide ja teiste tehniliste toodete valmistamisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Tuua näiteid benseeni homoloogidest ja kirjutada benseeni kahe erineva homoloogi struktuurivalemid, millel on sama kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis (C_8H_{10}).
2. Milline on benseeni homoloogilise rea üldvalem?
3. Jutustada tolueni omadustest ja kasutamisest.
4. Mille poolst benseen a) särnaneb, b) erineb oma homoloogidest?
5. Iseloomustada stürooli kui küllastumata süsivesinikku.
6. Koostada stürooli polümerisatsiooni reaktsiooni võrrand. Nimetada polümerisatsiooniks vajalikke tingimusi.
7. Millistel tingimustel toimub stürooli depolümerisatsioon ja milles see seisneb?
8. Millest saadakse ja milleks kasutatakse stürooli?
9. Jutustada polüstürooli tootmisest ja kasutamisest.
10. Mis on kopolümerisatsioon? Kirjutada stürooli ja butadieeni kopolümerisatsiooni reaktsiooni võrrand.
11. Jutustada butadienstüroolkautšuki tööstuslikust tootmisest ja kasutamisest.

12. Isopreeni ja isobutüleenil $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ kopolümerisatsioonil saadakse butüül-

kautšuk, mis on keemiliselt väga vastupidav ega lase läbi gaase. Koostada butüülkautšuki saamise reaktsiooni võrrand.

13. Kuidas on võimalik kindlaks teha, kas antud ese on a) polüeteenist, b) polüstüroolist?

V peatükk.

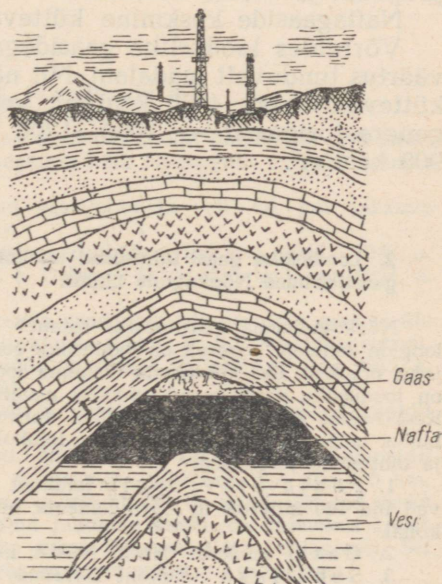
PÕLEVAD MAAVARAD.

§ 1. LOODUSLIKUD GAASID.

Looduslikud gaasid on tekkinud maapõues asuvate orgaaniliste (nii loomse kui ka taimse päritoluga) jäänuste lagunemise tulemusena. Rajades maakoores endale teed on suurtesse lõhedesse kogunenud võimsad gaasimassid. Gaas on maapõues tavaliselt suure surve all.

Kütteks ja keemiatööstuse toorainena kasutatavad gaasid liigitatakse: a) looduslikeks ja b) tööstuslikeks (kunstlikult valmistatud) gaasideks*. Looduslike gaaside (maagaaside) hulka kuuluvad ka naftagaasid. Viimased esinevad naftas lahustunult või vabalt naftakihtide kohal (joonis 31), olles sageli selleks teguriks, mis nafta puuraugust tugeva joana välja paiskab.

* Tööstuslikeks gaasideks on nafta krakkimisel, kivisöe, põlevkivi ja teiste kütuste koksistamisel tekkivad gaasid ning samuti kõrgahjugaas.



Joonis 31. Nafta leiukoha geoloogiline läbilõige.

1. Looduslike gaaside koostis.

Ülevaate saamiseks looduslike gaaside keemilisest koostisest tutvume tabelis 11 toodud andmetega.

Tabel 11.

Mõnede leiukohtade loodusliku gaasi keskmine koostis (ruumalaprotsentides).

| Leiukohad | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₃ H ₁₂ aurud jt. | CO ₂ | N ₂ ja inert- gaasid |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|-----------------|---------------------------------------|
| Jelšanka (Saraatovi obl.) . . | 93,2 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 4,1 |
| Dašava (Lääne-Ukraina) . . | 97,8 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,05 | 1,3 |
| Uhta (Komi ANSV) | 88,0 | 1,9 | 0,2 | 0,3 | — | 0,3 | 9,3 |
| Stavropol (Stavropoli krai) . | 97,7 | 0,2 | 0,1 | — | — | 2,0 | 2,0 |

Seega sisaldavad looduslikud gaasid keskmiselt 94% metaani ja 6% teisi gaase. Loodusliku gaasi keskmiseks kütteväärtuseks on 6500—9000 kcal/m³.

Naftagaaside koostis on aga erinev. Metaani on neis teiste küllastunud süsivesinike arvel vähem kui looduslikes gaasides. Kokku on naftagaasides küllastunud süsivesinikke keskmiselt 83—97%. Metaanile langeb sellest umbes pool. Põhja-Kaukaasia (Groznõi) naftagaasid sisaldavad näiteks 30,8% metaani, 7,5% etaani, 21,5% propaani ja 30,3% butaani.

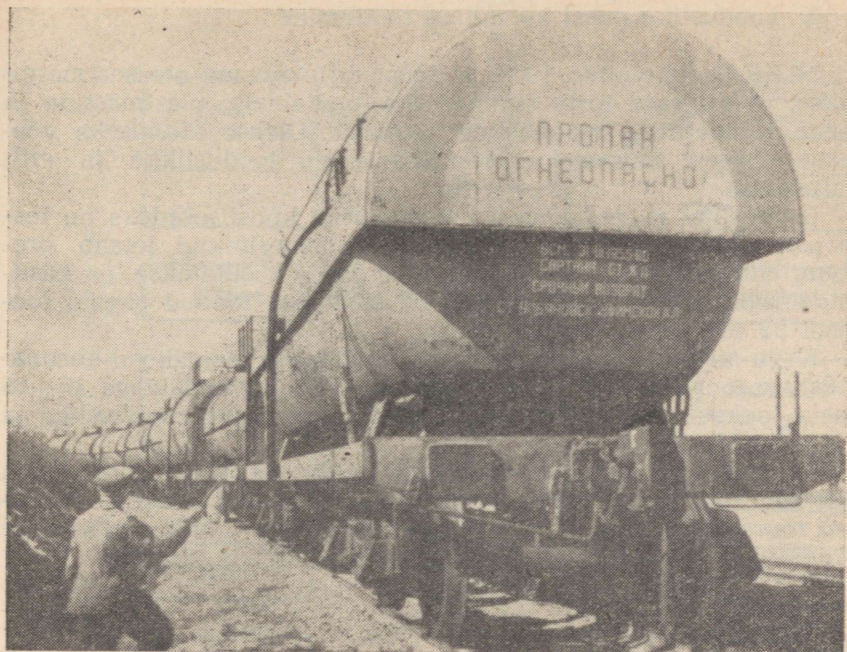
Naftagaaside keskmine kütteväärtus on 9000—11 000 kcal/m³.

Võrreldes looduslike gaasidega on tööstuslike gaaside kütteväärtus tunduvalt madalam. Nii näiteks on koksigaasi keskmiseks kütteväärtuseks 4300 kcal/m³, veegaasil — 2400—3000 kcal/m³, generaatorigaasil — 1000—1200 kcal/m³ ja kõrgahjugaasil vaid 900 kcal/m³.

2. Loodusliku gaasi tähtsamad leiukohad ja gaasijuhtmed Nõukogude Liidus.

Nõukogudema gaasitööstus rajaneb loodusliku gaasi suurtel varudel. Geoloogide andmete kohaselt on loodusliku gaasi varud Nõukogude Liidus 55—60 triljonit m³, s. o. üks kolmandik maailma loodusliku gaasi varudest. Nõukogude Liit on loodusliku gaasi varude poolest maailmas esikohal. Paljud piirkonnad Siberis, Kesk-Aasias jm. on aga veel vähe uuritud. Seisuga 1963. a. loetleti Nõukogude Liidus umbes 250 loodusliku gaasi leiukohta. Neist on käesoleval ajal suurimad ja tähtsamad järgmised:

1. Põhja-Stavropoli leiukoht (Stavropoli krai), kus gaasivarud ulatuvad üle 160 miljardi m³. See leiukoht on varude poolest Nõukogude Liidus esikohal.
2. Gazli leiukoht Usbeki NSV-s, kus gaasivarud ületavad 147 miljardit m³.
3. Sebelinka leiukoht Ukrainas, varudega üle 67 miljardi m³.



Joonis 32. Tsisternid propaaniga.

4. Leiukoht Krasnodari kraisis (66 miljardit m³).

Teistes leiukohtades on gaasivarud väiksemad.

Leiukohtadest juhitakse looduslik gaas torustiku kaudu linnadesse ja tööstuskeskustesse. Gaasijuhtmete võrguga ühendatakse kõik Nõukogude Liidu tähtsamad majanduspiirkonnad.

Esimeseks Nõukogude Liidus rajatud gaasijuhtmeiks oli 69 km pikkune Dašava—Lvovi gaasijuhe (1940.—1941. a.).

1943. a. lasti käiku gaasijuhe Buguruslan—Kuibõšev (160 km), 1945.—1947. a. Saraatov—Moskva (843 km), 1946.—1948. a. Dašava—Kiiev (513 km), mis 1951. a. viidi kuni Moskvani.

1955.—1956. a. ehitati Stavropol—Moskva gaasijuhe, mis varustab gaasiga üle 20 linna. 1965. aastaks ulatus üldine gaasijuhtmete pikkus 40 tuhande kilomeetriteni. Kui 1959. a. transporditi gaasijuhtmete kaudu gaasi 20,1 miljardit m³, siis 1965. a. ulatus see arv 120 miljardi kuupmeetriteni.

Tähtsamad loodusliku gaasi leiukohad ja gaasijuhtmed on märgitud kaardil lisas.

Gaasijuhtmed on rajatud ka Eesti NSV-sse — Kohtla-Järve—Leningrad (1948. a) ja Kohtla-Järve—Tallinn (1953. a.). Esimese pikkuseks on üle 200 km, teisel — ligi 150 km. Kohtla-Järve—Tallinn gaasijuhtmele on nüüd ehitatud lisaks veel teine, paralleelne gaasijuhe. Nimetatud juhtmeid kaudu on tulevikus kavandatud Tallinnasse ka odavat looduslikku gaasi Dašavast (läbi Leningradi). Sel juhul on võimalik kasutada põlevkivi rohkem keemiatööstuse toorainena.

3. Loodusliku gaasi keemiline töötlemine.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumi otsuses märgitakse, et on vaja tõsta sünteetiliste kiudainete, plastmasside ja teiste sünteetiliste materjalide tootmist. Otsuse täitmiseks võetakse senisest suuremal määral kasutusele looduslikke ja eriti naftagaase.

Looduslike ja naftagaaside peamisteks koostisosadeks on teatavasti metaan ja teised küllastunud süsivesinikud (etaan, propaan, butaan jm.). Seda, milleks neid gaase kasutatakse, on käsitletud juba varem. Kordamiseks on siinkohal toodud skeem joonisel 33 (lk. 89).

Kogu maailma gaasitoodangust kasutatakse tänapäeval keemiatööstuse toorainena ligi 25%. Meie maal on kavas lähema 10—15 aasta jooksul saada pool keemiatööstuse toodangut looduslike ja naftagaaside baasil.

Looduslik gaas on võrreldes keemiatööstuse teiste toorainetega (kivisüsi, põlevkivi, nafta jt.) palju odavam. Kui oletada, et teistest toorainetest saadud produktide omahind on 100%, siis samade produktide omahind loodusliku gaasi baasil oleks järgmine:

| | |
|---------------------------------------|-------|
| ammoniaak | — 50% |
| sünteetiline piiritus | — 80% |
| sünteetiline kautšuk | — 92% |
| polümeerid (plastmassid ja kiudained) | — 77% |
| etüün | — 37% |

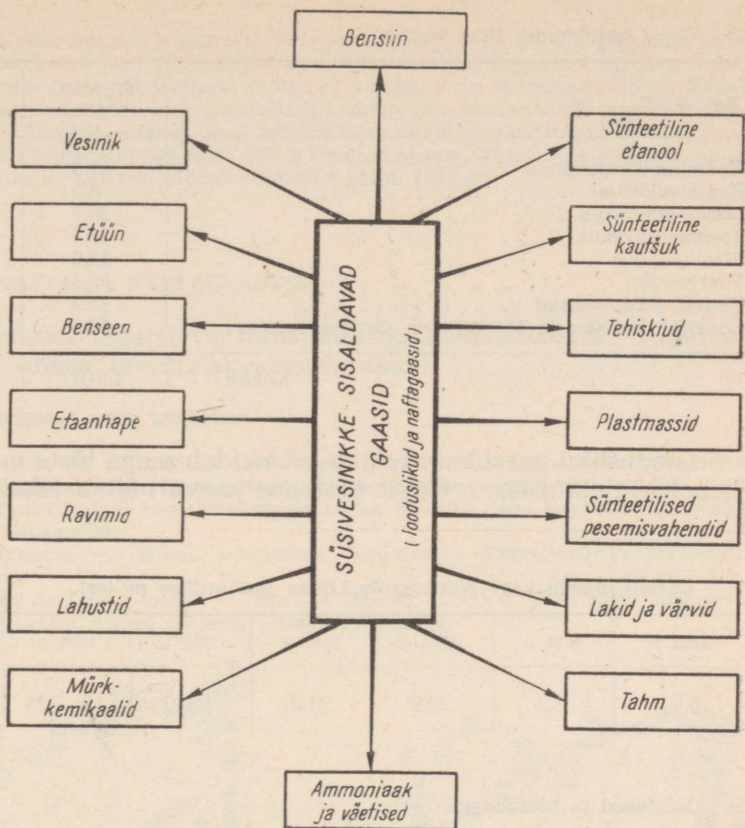
Nagu näitest selgub, annab loodusliku gaasi kasutamine rahvamajanduses suurt kokkuhoidu. Pealegi vabaneb sellega palju toiduks ning loomasöödaks vajalikke aineid, mis on üheks küllaltki oluliseks teeks toiduainete külluse loomisel meie maal.

1957. aastal kasutati piirituse tootmiseks 1,7 miljonit tonni teravilja. Selle teraviljakoguse kasutamisel loomasöödana oleks võinud saada täiendavalt ligi 350 tuhat tonni liha. 1965. a. vabanes aga üksnes sünteetiliste pesemisvahendite arvel, mida valmistatakse looduslikust gaasist, 350 tuhat tonni rasvaineid.

Tabel 12.

Mitmesuguste toorainete kulu piirituse ja kautšuki tootmiseks.

| Tooraine | 1 tonni piirituse tootmiseks | 1 tonni kautšuki tootmiseks |
|--|------------------------------|-----------------------------|
| Propaan- ja butaanfraktsiooni segu | 2 tonni | 4,5 tonni |
| Teravilja | 4 " | 8,8 " |
| Kartuleid | 10 " | 22,0 " |
| Suhkrupeeti | 14 " | 25—40 " |



Joonis 33. Looduslike gaaside kasutusalaadid.

Loodusliku gaasi kasutamine võimaldab kokku hoida mitte üksnes toiduaineid, vaid ka väärtuslikke metalle. 1965. aastaks suunati masinaehitusse 5—7 tuhat tonni plastmasse, mis asendab 20—25 tuhat tonni metalli, s. o. 10% aastasest metalli vajadusest.

Loodusliku gaasi osatähtsus suurenes märgatavalt meie maa kütusebilansis — seitseaastaku lõpuks võrreldes 1958. aastaga üle kolme korra. Gaasi kasutamisest 1965. aastal annab ülevaate tabel 13.

Tabelist nähtub, et gaasi kasutatakse eriti energeetilisteks vajadusteks. Selline suund saab mõistetavaks, kui märkida, et elektri jaamas, kus kütuseks on gaas, tuleb elektrienergia omahind märksa odavam kui hüdroelektri jaamades. Viimaste ehitamine on kulukam.

| Kasutajad | Miljardit m ³ | % |
|---|--------------------------|------|
| Kommunaaletevõtted | 14,0 | 9,3 |
| Keemiatööstus | 8,5 | 5,7 |
| Mustmetallurgia | 26,7 | 17,9 |
| Tsemenditööstus | 8,4 | 5,6 |
| Masinaehitus | 12,0 | 8,0 |
| Energeetika | 56,0 | 37,3 |
| Teised tööstusharud | 12,9 | 8,5 |
| Gaasijuhtmistiku ja leiukohtade eksploatatsioon | 11,5 | 7,7 |
| Kokku | 150,0 | 100% |

Loodusliku gaasi kasutamine võimaldab seega tõsta meie rahva heaolu ja elatustaset. Gaasi tootmise kasvu näitab tabel 14.

Tabel 14.

Gaasitoodangu kasv Nõukogude Liidus (miljardites m³-tes).

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. | 1970. a. | 1980. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|--------------------|
| 0,02 | 3,4 | 29,9 | 91,5 | 150,0 | 310—325 (plaan) | 680—720 (plaan) |

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Milline on looduslike gaaside keemiline koostis?
2. Võrrelda mitmesugusel teel toodetud gaase kütteväärtuselt.
3. Näidata kaardil Nõukogude Liidu tähtsamad loodusliku gaasi leiukohad ja gaasijuhtmed.
4. Tuua näiteid loodusliku gaasi eelistest a) keemiatööstuse toorainena, b) kasutamises teistes rahvamajandusharudes.
5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - 1) $C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl$
 - 2) $C_3H_6 \rightarrow C_3H_2 \rightarrow C_3H_7Br$
 - 3) $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl$
6. Koostada jodometaan, kloroetaan, dibromoetaan, tetrabromobutaan, normaalkheksaan, tsükloheksaan ning jodopentaan molekuli- ja struktuurivalemid.
7. Koostada reaktsiooni võrrandid a) vesiniku, b) etüüni, c) metaani kloor derivaatide ja d) tahma saamise kohta looduslikust gaasist (metaanist).
8. Meenutada, kuidas toodetakse metaanist tööstuslikult etüüni.
9. Gaasiliste kütuste keemilise koostise määramisel absorbeeritakse süsinikdioksiid kaaliumhüdrosiidi lahusega. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi saab siduda 20 g 30% lise kaaliumhüdrosiidi lahuse abil.
10. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi ja veeauru tekib 10 m³ Groznõis toodetud naftagaasi põletamisel, kui see sisaldab ruumalaliselt keskmiselt 30% metaani, 8% etaani, 20% propaani, 26% butaani ja 16% pentaani.

11. Dašava gaas sisaldab keskmiselt 97% metaani, 1% etaani, 0,4% propaani, 0,2% süsinikdioksiidi ja 1,4% lämmastikku. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub 1 m³ selle gaasi põletamiseks (võtta, et hapnikku on õhus ruumalaliselt 20%)?
12. Kui suure ruumala võtab enda alla gaasisegu, mis koosneb 0,25 moolist metaanist, 1,2 moolist etaanist ja 3 moolist propaanist (normaaltingimustel)?
13. Propaani bromeerimisel saadi 246 g bromopropaani. Mitu liitrit propaani kulus reaktsioonil, kui reaktsiooni saagiseks võtta 100%?

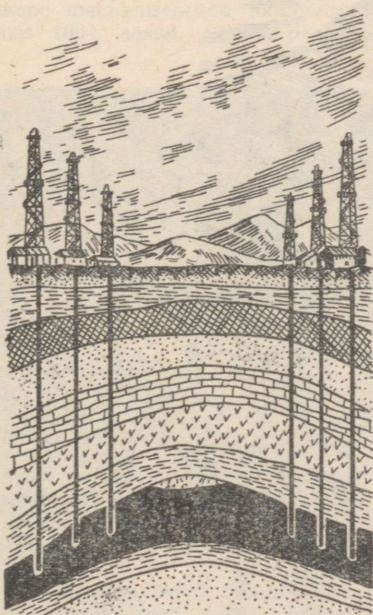
§ 2. NAFTA JA NAFTASAADUSED.

Arvestades tänapäeva transpordi ja keemiatööstuse vajadusi, on nafta üheks tähtsamaks maavaraks.

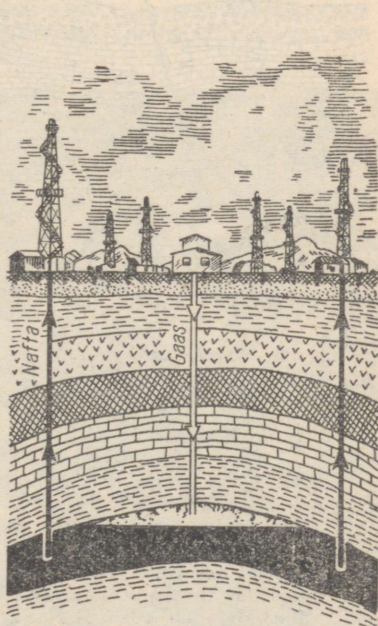
1. Tähtsamad nafta leiukohad.

Nõukogude Liit on uuritud naftavarude poolest maailmas esikohal. Seejuures 80% naftavarudest asub Nõukogude Liidu idarajoonides, eriti Lääne-Siberis. Seitseaastaku algul loeti Nõukogude Liidus üle 400 nafta leiukohta. Nimetame neist vaid tähtsamaid:

- 1) Kaukaasias — Bakuu piirkonnas, Dagestanis, Krasnodari ja Stavropoli kraisis.
- 2) Volga ja Uraali vahel — Tatari ja Baškiiri ANSV-s, Kuibõševi, Saraatovi, Volgogradi, Permi oblastis, Komi ANSV-s jms.



Joonis 34. Naftapuuraukude paiknemine.



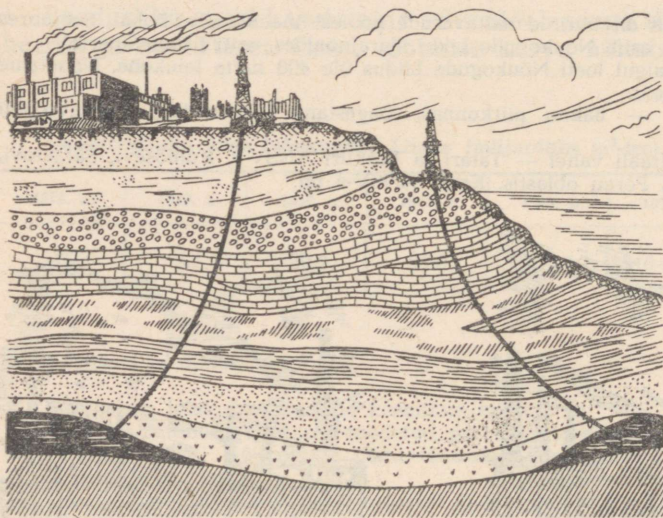
Joonis 35. Nafta tungimine maapinnale gaaside või suruõhu kasutamise tõttu.

- 3) Kesk-Aasias — Turkmeeni, Usbeki, Kirgiisi ja Kasahhi NSV-s.
- 4) Ukrainas — Poltaava ja Sumõ oblastis.
- 5) Moldaavia NSV-s.
- 6) Lääne-Siberis — Tjumeni oblastis Irtõši ja Obi jõgede vahel.
- 7) Irkutski oblastis Leena jõe ülemjooksul.

Nafta transpordis minnakse üle torujuhtmete kasutamisele.

1963. a. lõpul lasti käiku 4500 km pikkune nafta torujuhe, mis varustab Poola RV, Ungari RV, Tšehhoslovakkia SV ja Saksa Demokraatlikku Vabariiki Volgamaalt (Kuibõševi oblastist) tuleva naftaga. Nafta transport torude kaudu on mitu korda odavam kui transport raudteel või laevadega.

Iga aastaga kasvab tarvidus nafta järele. Seda näitab ilmekalt toornafta maailmatoodangu kasvamine 800 miljonilt tonnilt 1950. aastal 1300 miljoni tonnini 1963. aastal. Suuri naftaleiukohti on ka Ameerika Ühendriikides, Mehhikos, Rumeenia SV-s, Hiina RV-s, Jaapanis, Indoneesias, Iraanis jm. Maailma naftavarud on aga veel puudulikult uuritud. Hiljuti leiti rikkalikud nafta leiukohad Põhja-Aafrikas. Alžeeria, Tuneesia ja Liibüa annavad 35 miljonit tonni naftat aastas.



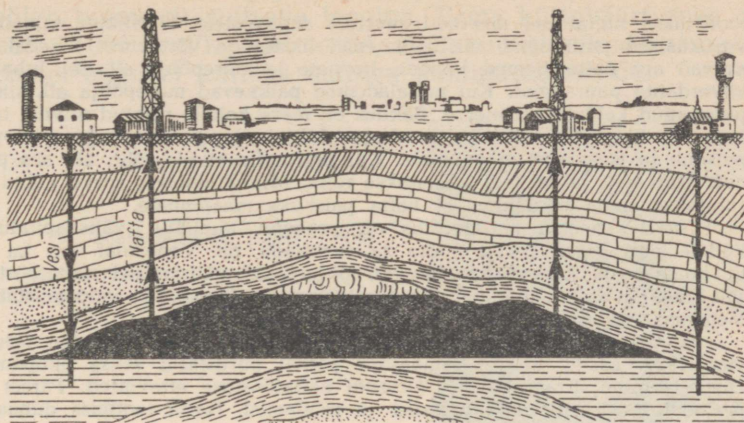
Joonis 36. Kõverdatud puuraugud.

2. Nafta tootmine.

Nafta paikneb maakoos mitmesugustel sügavustel, kus naftaga on läbi imunud urbsed kivimid (liivakivi, lubjakivi). Nafta koguneb maakoore kurdusse. Tavaliselt on nafta kogunenispaiad seal, kus maakoore kihtide kumerused moodustavad kuplikesi. Naftat sisaldavate kihtide all ja peal asuvad harilikult tihedad savikihid, mis ei lase naftat ja gaase läbi.

Naftas on tavaliselt lahustunud gaasilised süsivesinikud (metaan, etaan jt.). Nafta alla koguneb vesi. Nafta kohal aga asuvad gaasilised komponendid — naftagaasid.

Naftat toodetakse juba ammu. Algul kogusid inimesed vaid seda naftat, mis oli loomulikult teel tunginud maapinna lohkudesse ja pragudesse. Hiljem hakati rajama kaevu, mis ulatusid kuni naftalademeteni. See viis oli



Joonis 37. Vesi tekitab naftakihis rõhu.

aga raske ja ka ohtlik, kuna sageli tekkisid plahvatused ja tulekahjud, millega kaasnesid inimohvrid.

XIX sajandi keskpaiku hakati nafta tootmiseks puurauke rajama. Esimene mehhaniseeritud löökpuurimisega puurauk tehti Venemaal Põhja-Kaukaasias 1864. aastal. Sellest peale algas puurimistehnika areng. Käesoleval ajal



Joonis 38. Uks naftatootmise rajooni Kaspia merel.

toodetakse naftat sel meetodil suurtest sügavustest. Harilikult rajatakse selleks vertikaalsed puuraugud, mis paiknevad üksteisele võrdlemisi lähedal. Mõnikord asuvad aga naftalademed linnade, hoonete ja merepõhja all. Sel juhul rajatakse kõverdunud puuraugud. Kui naftalademed paiknevad merepõhja all, siis rajatakse puuraugud kaldale või merre. Bakuus on mere kohale rajatud niiviisi terve naftatootmise linn. Kui nafta on maakoore kihtide ja gaaside tugeva surve all, siis paiskub ta iseenesest maapinnale. Kui aga nafta ei ole rõhu all, siis pumbatakse naftakihti vett ja sel teel tekitatakse rõhk. Mitteküllaldase surve puhul naftakihis juhitakse sinna suruõhku, et nafta paisuks maapinnale.

Tsaari-Venemaa naftatööstus oli peaaegu täielikult väliskapitalistide käes, kellele anti õigus naftat toota ja turustada nii Venemaal kui ka välismaal. Et hoida enda käes naftamonopoli, pidurdasid välismaised naftatööstuse valdajad uute naftaleiukohtade kasutuselevõtmist. Olukorda iseloomustab fakt, et Venemaa vedas naftasaadusi välismaalt sisse.

Kodusõja ajal sai naftatööstus rängalt kannatada. Sõjajärgne tase saavutati taas 1927. aastal. Suure Isamaasõja päevil purustasid saksa okupandid paljud Lääne-Ukraina, Krasnodari ja Groznõi naftatööstuse ettevõtted. Pärast taastamisperioodi forsseeriti nafta tootmist ja töötlemist. Nafta tootmise dünaamikat näitavad ilmekalt andmed tabelis 15.

Tabel 15.

**Naftatoodangu kasv Nõukogude Liidus
(miljonites tonnides).**

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1962. a. | 1965. a. | 1970. a. (plaan) | 1980. a. (plaan) |
|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------|---------------------|
| 10,3 | 31,1 | 113,2 | 186,2 | 240 | 390 | 700 |

Käesoleval ajal on Nõukogude Liit naftatoodangult Ameerika Ühendriikide järel teisel kohal maailmas.

3. Nafta koostis ja omadused.

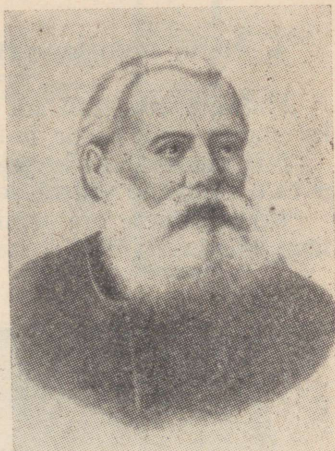
Keemiliselt koostiselt on nafta mitmesuguste vedelate süsivesinike segu, milles on lahustunud olekus veel gaasilised ja tahked süsivesinikud. Erinevate leiukohtade naftal on sageli väga erinev koostis. Groznõi ja Lääne-Ukraina nafta sisaldab näiteks rohkesti metaani homoloogilise rea süsivesinikke (parafiine), mille üldvalem on C_nH_{2n+2} . Bakuu nafta koosneb aga peamiselt tsükloparafiinidest — tsüklopentaanist, tsükloheksaanist jt. (üldvalem C_nH_{2n}). Nafta keemilise koostise uurimisel on suuri teeneid tuntud vene keemikul V. Markovnikovil. Tema avastaski nafta koostises tsükloparafiinid ja nimetas neid **n a f t e e n i d e k s**. Nõukogude Liidu leiukohtade nafta koosneb peamiselt tsükloparafiinidest (kuni 80%) ja nende homoloogidest. Aromaatseid süsivesinikke leidub Nõukogude Liidus näiteks Permi naftas.

Oletatakse, et nafta on tekkinud aegade vältel maapõues kõrge rõhu ja temperatuuri toimel loomade ja taimede jäänustest.

Nafta on viskoosne, iseloomuliku lõhnaga vedelik. Värvuselt esineb naftat helekollasest kuni punakaspruuni ja isegi mustani.

Nafta ei lahustu vees ning jääb selle pinnale (erikaal 0,7—0,95). Nafta põleb tugevasti suitseva leegiga. Tema kütteväärtuseks on keskmiselt 10 000 kcal/kg. On teada, et Bakuu elanikud kasutasid juba iidsetel aegadel kütteks naftaga immutatud mulda.

V. Markovnikov (1839—1904).



Professor V. Markovnikov.

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

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

1865. aastal kaitses keemia magistri dissertatsiooni ning neli aastat hiljem doktori dissertatsiooni teoreetilise keemia alal. Samal aastal valiti ta keemiaprofessoriks. Alates 1873. aastast kuni surmani töötas ta Moskva ülikooli professorina. Markovnikov arendas hiilgavalt edasi Butlerovi teooriat orgaaniliste ainete ehitusest. Ta avastas keemiliste reaktsioonide kulgemise mitmed seaduspärasused, nn. Markovnikovi reeglid.

Markovnikov töötas edukalt nafta keemilise koostise uurimisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Leida kaardil tähtsamad nafta leiukohad Nõukogude Liidus.
2. Jutustada nafta paiknemisest maakoores.
3. Kuidas toodetakse naftat?
4. Kasutades tabelis 15 toodud andmeid, koostada diagramm, mis iseloomustab naftatoodangu kasvu Nõukogude Liidus.
5. Millised on nafta füüsikalised omadused?
6. Jutustada nafta keemilisest koostisest.
7. Mis on naftagaasid ja millest nad koosnevad?
8. Võrrelda koostiselt naftagaase ja looduslikku gaasi.

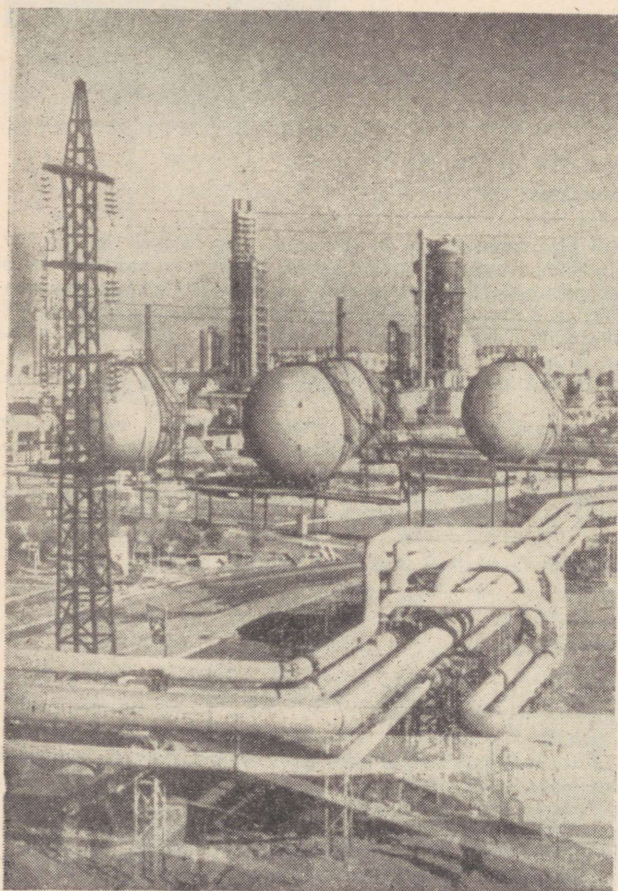
9. Kui suurt hoidlat on vaja 10 tonnile naftagaasile, mis sisaldab kaaluliselt 42% CH₄, 24% C₂H₆, 20% C₃H₈, 10% C₄H₁₀ ja 4% C₅H₁₂?
10. Arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 1 m³ gaasisegu põlemisel, kui see sisaldab 60% C₃H₈ ja 40% C₄H₁₀?

4. Nafta fraktsioneerimine ja fraktsioneerimissaadused.

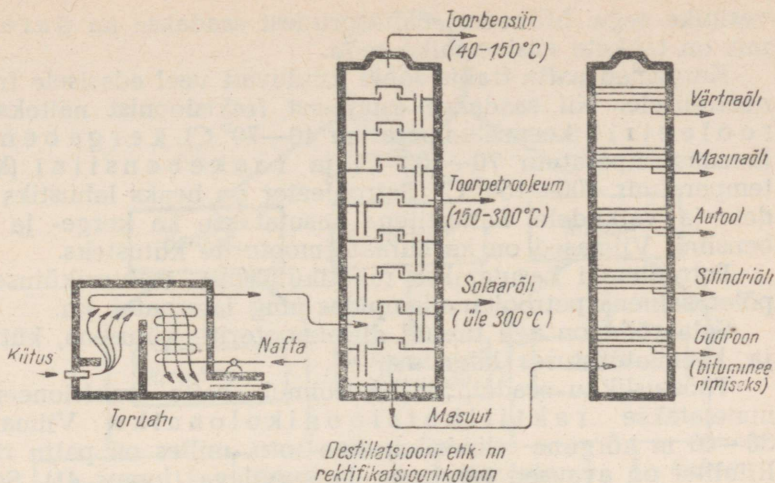
Nafta töötlemisel nii füüsikalisi kui ka keemilisi meetodeid kasutades võib saada üle poole miljoni keemilise ühendi.

Naftasaadusteks loetakse kõigepealt nafta fraktsioneerimisel (järkjärgulisel destilleerimisel) tekkivaidprodukte.

Koostisainete eraldamine naftast põhineb süsivesinike füüsikalisel omadusel, mille kohaselt süsiniku aatomite arvu suurenemise



Joonis 39. Nafta töötlemise tehas.



Joonis 40. Nafta rektifikatsioonikolonn skem.

määral molekulides suureneb ka keemispunkt. Destilleerimisel aurustuvad ning eralduvad naftast kõigepealt väiksema süsiniku aatomite arvuga ning madalama keemispunktiga süsivesinikud. Naftast kogutakse järgmisi fraktsioone:

1. fraktsioon — keemistemperatuuriga $40-150^{\circ}\text{C}$. Seda fraktsiooni nimetatakse bensiini fraktsiooniks ning ta koosneb süsivesinikest 5—9 süsiniku aatomiga molekulis.
2. fraktsioon — keemistemperatuur $150-300^{\circ}\text{C}$. Fraktsioon on tuntud petrooleumi fraktsiooni nimetuse all. Siia kuuluvad süsivesinikud 9—16 süsiniku aatomiga molekulis.
3. fraktsioon — keemistemperatuur üle 300°C . Siia kuuluvad suurema süsiniku aatomite arvuga süsivesinikud ja seda nimetatakse solaarõlide fraktsiooniks. Solaarõlide töötlemisel saadakse veel bensiini ja ka määrdeõlisid.

Nafta destillatsiooni jääki nimetatakse masuudiks. Selles sisalduvad süsivesinikud ei destilleeru lagunemata. Masuuti kasutatakse vedelkütusena tööstuses ning määrdeõlide saamiseks (värtnaõli, masinaõli, silindriõli jt.). Selleks destilleeritakse masuuti madalal rõhul (vaakuumdestillatsioon), mille juures koostisained keevad madalamal temperatuuril ega lagune. Musta vaigutaolist massi, mis jääb järele masuudist vaakuumdestillatsioonil, nimetatakse gudrooniks. Gudrooni kasutatakse teekatete immutamiseks — nn. bitumineerimiseks jm.

Üle 300°C juures keevate fraktsioonide destilleerimisel veeauruga saadakse vaseliini, mis on vedelate ja tahkete süsi-

vesinike segu. Mõnedest naftasortidest saadakse ka parafiini, mis on tahkete süsivesinike segu.

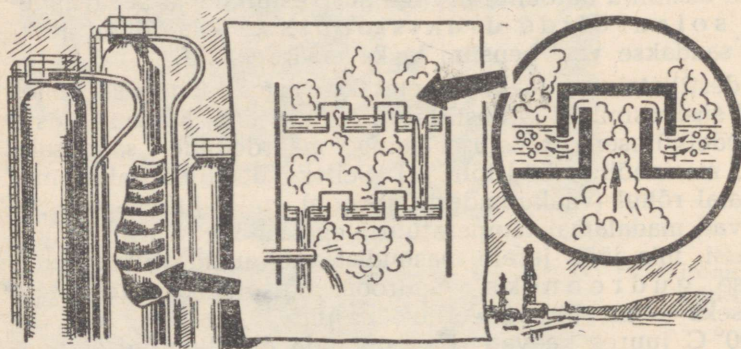
Kergemad nafta fraktsioonid kuuluvad veel edasisele fraktsioneerimisele. Nii saadakse esimesest fraktsioonist näiteks petrooleetrit (keemistemperatuur $40-70^{\circ}\text{C}$), kergebensiini (keemistemperatuur $70-100^{\circ}\text{C}$) ja raskebensiini (keemistemperatuur $100-150^{\circ}\text{C}$). Petrooleeter on heaks lahustiks rasvadele ja vaikudele. Lahustitena kasutatakse ka kerge- ja raskebensiini. Viimased on karburaatormootorite kütusteks.

Petrooleumi kasutatakse raketikütusena, traktorikütusena ja põletusainena petrooleumilampides ning laternates jm.

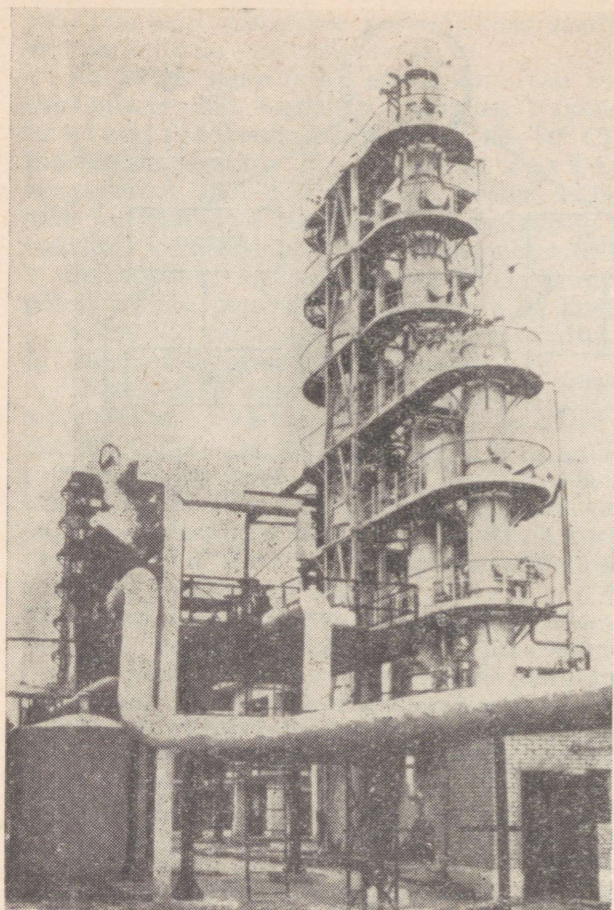
Solaarõlid on aga tuntud diiselmootorite kütusena, kütteõlina ja keemiatööstuses lahustina.

Tööstuslikku seadet, milles toimub nafta fraktsioneerimine, nimetatakse rektifikatsioonikolonniks. Viimane on $30-40$ m kõrgune silindrikujuline torn, milles on palju riiuleid. Riiulitel on avased torukeste ja kuplitega (joonis 41). Selliseid riiuleid nimetatakse rektifikatsioonikoloni taldrikuteks. Kui toornafta on puhastatud mudast ja eraldatud vesi, sojendatakse teda toruahjus 360°C -ni. Sellel temperatuuril aurustub enamik nafta koostisse kuuluvatest ainetest. Nafta aurud voolavad nüüd rektifikatsioonikoloni, tõustes läbi taldrikutes olevate avade ülespoole. Seejuures nafta koostises olevate süsivesinike aurud jahtuvad ja kondenseeruvad erinevate keemistemperatuuride tõttu erinevatel taldrikutel. Taldrikutele kogunev kondensaat voolab torude kaudu allpool olevatele taldrikutele. Teatud taldrikutelt võetakse produktsiooni. Koloni alumisse ossa koguneb masuut, mis läheb edasisele töötlemisele.

Nafta töötlemise (fraktsioneerimise) võimsus kasvas 1965. aastal 1958. aastaga võrreldes 2,3-kordseks.



Joonis 41. Rektifikatsioonikolonnis paiknevad taldrikud.



Joonis 43. Krakkimisseade nafta töötlemise tehases.

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

Termiline krakkimine võib toimuda ka looduslikul teel maa-põues (seal valitsevate tingimuste tõttu). Sellise krakkimise on läbi teinud näiteks Siberi mitmete leiukohtade nafta, mis sisaldab rohkem madala keemispunktiga süsivesinikke. Siberi naftat loetakse parimaks maailmas.

Termilise krakkimise kõrval kasutatakse tänapäeval väga laialdaselt ka katalüütilist krakkimist. Katalüsaatoritena

kasutatakse näiteks alumiiniumkloriidi või alumiiniumsilikaati. Katalüütilisel krakkimisel tõuseb bensiini üldine saagis naftast 80% -ni.

Krakkimisel tekib naftast hulgaliselt nafta krakkgaase. Neis leidub nii küllastunud süsivesinikke (metaanirea süsivesinikke) kui ka olefiine. Nafta krakkgaasid on tähtsaks tooraineks tänapäeva orgaanilises sünteesis (piirituse, atsetooni, butadieeni, dikloroetaani jt. tootmisel).

Nii on tähtsad mitte üksnes nafta fraktsioneerimise saadused, vaid keemiatööstuse väärtusliku toorainena ka naftagaasid, nafta puuraugust koos naftaga välja pumbatud vesi (sisaldab joodi, broomi jm.) ja nafta krakkgaasid.

Katalüütilise krakkimise võimsus suurenes seitseaastaku lõpuks ligi 5-kordseks võrreldes 1958. aastaga.

§ 3. BENSIIN MOOTORIKÜTUSENA. MÄARDEÖLID.

Bensiin on kergesti aurustuv ja seetõttu väga tuleohtlik vedelik. Tema erikaal on keskmiselt 0,7—0,8, kütteväärtus 10 200—10 500 kcal/kg. Enamik automajanduses kasutatavat bensiini saadakse nafta ja masuudi krakkimisel. Krakkbensiin on kollaka värvuse ja ebameeldiva lõhnaga vedelik. Seismisel moodustuvad temas vaikained, mis muudavad bensiini autodele kõlbmatuks. Vaikainete tekkimise vältimiseks lisatakse krakkbensiinile inhibiitoreid. Saadakse nn. inhibeeritud krakkbensiin, mida autod peamiselt kasutavadki.

Mootorikütusena kasutatakse ka põlevkiviõlist ning kivisöest toodetud bensiini (sünteetilist vedelkütust). Vedelkütust saab sünteesida järgmiste menetluste abil.

1. Tolmuks peenestatud kivisüsi segatakse mineraalõlidega ja soojendatakse autoklaavides kõrgel rõhul ning temperatuuril vesiniku keskkonnas. Sel menetluseel saadakse 1,5—2 tonnist kivisöest 1 tonn bensiini.

2. Kivisöest ja veest valmistatakse esmalt veegaas, s. t. H_2 ja CO segu. Vesinikuga rikastatud veegaasi juhtimisel kõrgemal temperatuuril üle katalüsaatori saadakse mitmesuguste orgaaniliste ainete segu — bensiin.

3. Pruunsöe või põlevkivi töötlemisel tekkiva tõrva destilleerimisel saadakse bensiini, määrdelisiid jt. aineid.

Bensiini kõrgeväärtuslikkust hinnatakse tema puhtuse, keemispääride ja oktaanarvu järgi.

Kui mootori silindrisse suundub bensiini ja õhu plahvatav segu, surutakse see kokku ja süüdatakse. Teame aga, et komprimeerimisel iga reaalne gaas (ka bensiiniauru ja õhu segu) soojeneb ning võib seetõttu ise süttida. Olenevalt bensiini omadustest isesüttimine kas toimub või ei toimu. Isesüttimise korral on mootoris kuulda metalse kõlaga kloppimist. Sellist küttesegu põlemist nimetatakse detonatsiooniks. Öeldakse, et detonatsiooni põh-

justav kütus ei ole kompressioonikindel ehk detonatsioonikindel. Detonatsiooni esinemine koormab üle väntmehhanismi osi ja põhjustab sageli nende purunemist. Oeldu põhjal on selge, et on vaja kuidagi iseloomustada erinevaid bensiini sorte nende kompressioonikindluse põhjal. Seda tehakse oktaanarvuga.

Kütuse oktaanarvuks nimetatakse isooktaani (C₈H₁₈) protsenti tema segus normaalheptaaniga (C₇H₁₆), mis detonatsioonikindlusest vastab kütusele.

Isooktaan* on detonatsioonikindel kütus ja tema antidetonatsioonilist omadust hinnatakse leppeliselt 100-ga.

Normaalheptaan** on aga väga väikese detonatsioonikindlusega ja tema oktaanarv on leppeliselt 0. Segades vastavates vahekordades normaalheptaani isooktaaniga, saame rea kütuseid, mille oktaanarv ulatub 0-st 100-ni. See kütuste rida moodustab nn. t ü ü p - ehk etaloonastmiku, mille järgi määratakse katsetatavate kütuste oktaanarvu. Kütuste oktaanarv määratakse erilistes mootorites, kus on võimalik muuta surveastet. Autobensiini oktaanarv on tavaliselt 66—76. See tähendab, et selline bensiin võimaldab mootori silindris ilma detonatsioonita niisama suurt kompressiooni kui segu 66(76) %-st isooktaanist ja 34(24) %-st normaalheptaanist.

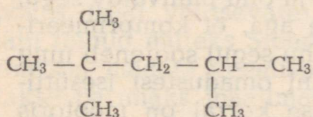
Bensiinimarkide tähistuses on märgitud ka tema oktaanarv. Näiteks bensiinimark A-72 tähendab, et on tegemist autobensiiniga, mille oktaanarv on 72.

Detonatsioonikindluse suurendamiseks lisatakse bensiinile aineid, mis tõstavad nende oktaanarvu. Selliseks aineks on, nagu varem märgitud, isooktaan. Veelgi enam aga kasutatakse selleks tetraetüülpliid [Pb(C₂H₅)₄]. Tetraetüülpliid sisaldavat bensiini nimetatakse etüleeritud bensiiniks. Kuna viimane on väga mürgine, värvitakse etüleeritud bensiin roosakaks või siniseks.

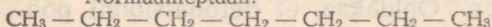
Hõõrdumise vähendamiseks tuleb auto- või masinaosi perioodiliselt õlitada. Selleks kasutatakse peamiselt nafta ja masuudi (ka põlevkiviõli) fraksioneerimisel saadavaid õlisid.

Õlitamisel tuleb kasutada vastavale auto- või mõne teise masinatüübile ettenähtud õlisorte. Õlidel on erinev viskoossus, kleepuvus, hangumis- ja süttimistemperatuur. Õli kasutamisel on vaja silmas pidada ka aastaaega. Suvel muutuvad

* Isooktaan:



** Normaalheptaan:



õlid vedelamaks kui talvel ja nende määrimisomadused muutuvad. Auto talvisel ekspluatatsiooniperioodil kasutatakse mootori karteris vedelamaid õlisid, näiteks autool nr. 6, suvisel perioodil aga autool nr. 10 ja 18. Auto käigukastis, diferentsiaalis ja roolseadmes kasutatakse poolpakse õlisid: nigrooli ja viskosiini nr. 3, 5, 7 ja 10 (arvud tähistavad õli sitkust $+100^{\circ}\text{C}$ juures).

Detailide õlitamiseks määrdeniplite kaudu kasutatakse määrdeid. Määrded valmistatakse naftast saadud õlide segamisel mitmesuguste taimeõlidega. Selline segu muudetakse paksuks naatriumi- ja kaltsiumisoolade lisamisega.

Autode ja traktorite juures kasutatakse näiteks järgmisi määrdeid: solidool (ka tavott), konstaliin (on solidoolist paksem), grafiitmäärde (saadakse solidoolile kolloidgrafiidi lisamisel, viimane täidab hästi õlitatavate detailide pinna ebatasasusi), laagrite erimäärded (näiteks vedrulehtede jne. määrimiseks), tehniline vase-liin (kasutatakse peamiselt võitluses korrosiooni vastu).

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mispärast pole naftal konstantset keemispunkti?
2. Millised on tähtsamad produktid, mis saadakse nafta fraktsioneerimisel? Mis on fraktsioneerimine?
3. Kas võib lugeda bensiini, petrooleumi ja masuuti keemilisteks ühenditeks? Vastus motiveerida.
4. Selgitada lühidalt nafta fraktsioneerimise seadme ehitust ja tööd.
5. Mida mõistetakse krakkimise all? Mis tähtsus sellel on?
6. Kirjutada süsivesinike $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ja $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ krakkimisreaktsioonide võrrandid.
7. Millised eelised on katalüütilisel krakkimisel?
8. Mis on inhibeeritud krakkbensiin?
9. Kuidas saadakse sünteetilist vedelkütust?
10. Kuidas iseloomustatakse kütuste detonatsioonikindlust?
11. Millisel viisil suurendatakse bensiini detonatsioonikindlust?
12. Mida kujutavad endast transpordis kasutatavad õlid ja määrded? Tuua näiteid.
13. Koostada reaktsiooni võrrandid naftagaasidest saadavate küllastumata süsivesinike kasutamise kohta orgaanilises sünteesis.
14. Jutustada naftatööstuse arenguperspektiividest lähema 15 aasta jooksul.

§ 4. KIVISÜSI. KOKSIKEEMIA TÖÖSTUS.

Koksikeemiatööstuse toorainetena kasutatakse puitu, turvast, põlevkivi ja kivisütt. Neist suurima tähtsusega on kivisüsi. Kivisüsi on tekkinud miljoneid aastaid tagasi ürgsetest sõnajalgtaimedest suure rõhu ja kõrge temperatuuri tingimustes. Maakoorest lasub kivisüsi kihtidena, mille paksus ulatub mõnest sentimeetrist mitmekümne meetrini. Kivisüsi teket võib võrrelda näiteks turba tekkega turbasamblast ja teistest taimedest.

Nõukogude Liidu kivisüsiavarused hinnatakse 8670 miljardile tonnile, mis moodustab 57% maailma kivisüsiavarudest. Tähtsamad kivisüsi leiukohad asuvad Kuzbassis, Donbassis, Karaganda ja Petšora basseinis, Uraalides, Kaukaasias, Kaug-Idas jm.

Kivisüsi sisaldab keskmiselt 60—98% süsinikku. Olenevalt süsinikusisaldusest on kivisüsi erineva värvusega. Süsinikurikkamaks kivisüsi on antratsiit (keskmiselt 94% süsinikku). Pruunsüsi sisaldab umbes 60—70% süsinikku.

Kivisöe tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang miljonites tonnides).

Tabel 16.

Kivisöe tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. | 1970. a. | 1980. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|-----------------|
| 29,2 | 165,9 | 496,1 | 531,7 | 612 | 690 (plaan) | 1180 (plaan) |

1. Kivisöe koksistamine.

Kivisütt kasutatakse nii energeetilise kütusena soojuselektrijaamades kui ka toorainena keemiatööstuses.

Kivisöe termilist töötlemist aitab selgitada järgmine katse.

Katse 1. Paneme katseklaasi hästi peenestatud kivisütt (umbes $\frac{1}{4}$ katseklaasi mahust). Soojendame katseklaasi sisu algul ettevaatlikult, hiljem aga tugevamini ja süütame eralduva gaasi. Pärast katse lõppu valame ka katseklaasi korgi juurde kogunud reaktsioonisaadused vastuvõtjasse. Tutvume reaktsioonisaadustega.

Antud katsel laguneb kivisüsi kuumutamisel, kusjuures saadusteks on: gaas, kivisöetõrv ja tahke jääk — koks.

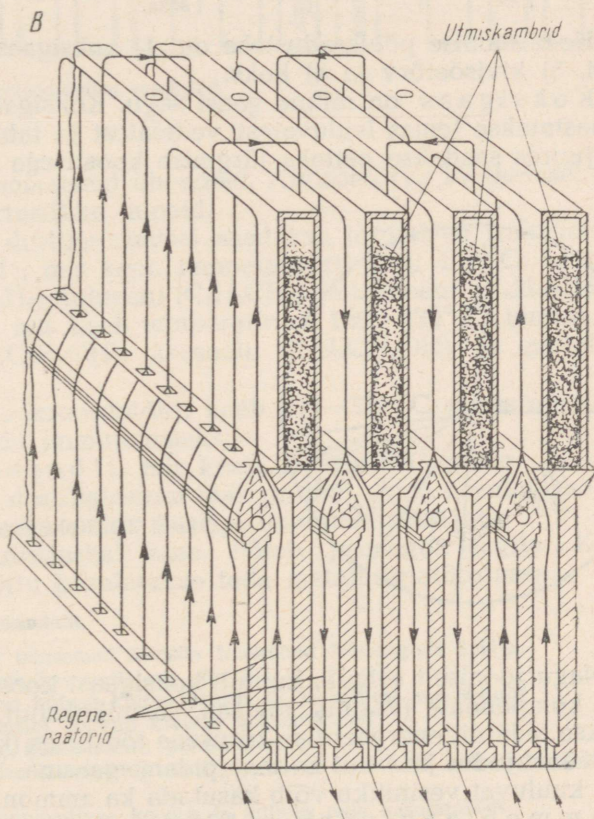
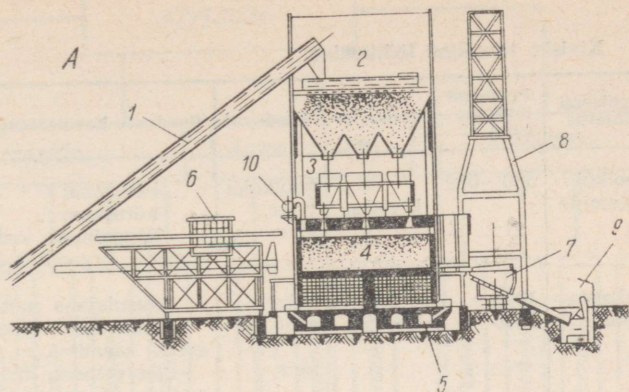
Kivisöe termilist töötlemist viiakse läbi ilma õhu juurdepääsuta erinevatel temperatuuritingimustel. $500\text{--}600^\circ\text{C}$ juures kulgevat protsessi nimetatakse poolkoksistamiseks, $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ juures aga koksistamiseks.

Kivisöe koksistamine toimub erilistes ahjudes. Koksiahi on kambrikujuline seade, mis on valmistatud tulekindlatest tellistest (kambri kõrgus — 4 m, pikkus — 14 m ja laius — 0,4 m). Seade mahutab umbes 15 tonni sütt. Koksiahju skeem on toodud joonisel 44. Kivisütt kuumutatakse koksiahjus umbes 1000°C piirides. Koksistamisprotsess kestab tavaliselt 14 tundi. Tekivad koks ja toorgaas.

Toorgaasi jahutamisel eralduv tõrv. Selle pinnale koguneb veeauru kondenseerumise tagajärjel veekiht. Vesi lahustab toorgaasis olevaid aineid. Ta sisaldab ammooniumhüdrosiidi, ammooniumisoolasid (ammooniumkarbonaat, ammooniumsulfiid) ja teisi aineid. Kuigi toorgaasist on tõrv ja veeaur eraldatud, sisaldab see gaas veel palju ammoniaaki ja kergesti lenduvaid aromaatsed ühendeid, peamiselt benseeni.

Ammoniaagi eraldamiseks juhitakse gaas läbi väävelhappe. Ammoniaagi ja väävelhappe vastastikusel reageerimisel moodustub ammooniumsulfaat, mida kasutatakse väetisena.

Aromaatsede ühendite (benseen, toluen jt.) eraldamiseks töödeldakse jahtunud toorgaasi solaarõliga. Viimane lahustab gaasis olevaid aromaatsed ühendeid. Nii viisi puhastatud koksigaasi koostist kujutab skeem joonisel 45. Solaarõli kuumutamisel aromaatsed ühendid eralduvad, solaarõli kasutatakse aga uuesti koksigaasi puhastamisel.



Joonis 44. Koksiahi.

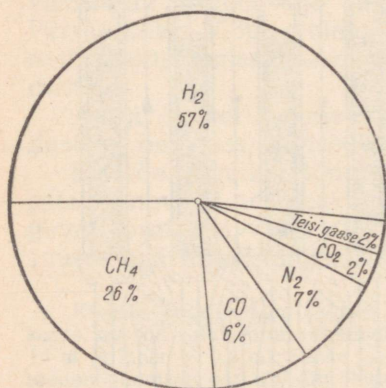
A. Üldskeem: 1 – söe etteandja, 2 – söepunker, 3 – söevagun, 4 – utmiskamber, 5 – soojusregeneraator, 6 – koksieemaldaja, 7 – koksivagun, 8 – kustutustorn, 9 – koksi vastuvõtmise platvorm, 10 – gaasi äravoolutoru.

B. Koksiahju läbilõige.

| Protsessi nimetus | Protsessi temperatuur °C | Tooraine | Saadused | Saaduste kasutamine |
|-------------------|--------------------------|----------|--------------------------|---|
| Poolkokistamine | 500—600 | kivisüsi | poolkoks gaas tõrv | kütusena; kütusena; lähteainena vedelkütuste ja mitmesuguste orgaaniliste ainete saamiseks. |
| Koksistamine | 1000—1100 | kivisüsi | koks gaas tõrv | taandajana metallurgiatööstuses; kütusena; lähteainena vesiniku ja eteeni saamiseks; lähteainena benseeni, tolueni, fenoolide jt. aromaatsete ühendite saamiseks. |

Koksistamise põhisaadusteks on: 1) koksigaas, 2) ammoniaagi-vesi, 3) kivisöetõrv ja 4) koks.

Koksigaas on mitme gaasi segu. Koksigaas jahutatakse ja puhastatakse temas leiduvatest vedelatest ja tahketest lisanditest. Seejuures saadakse näiteks järgmise koostisega gaas (joonis 45).

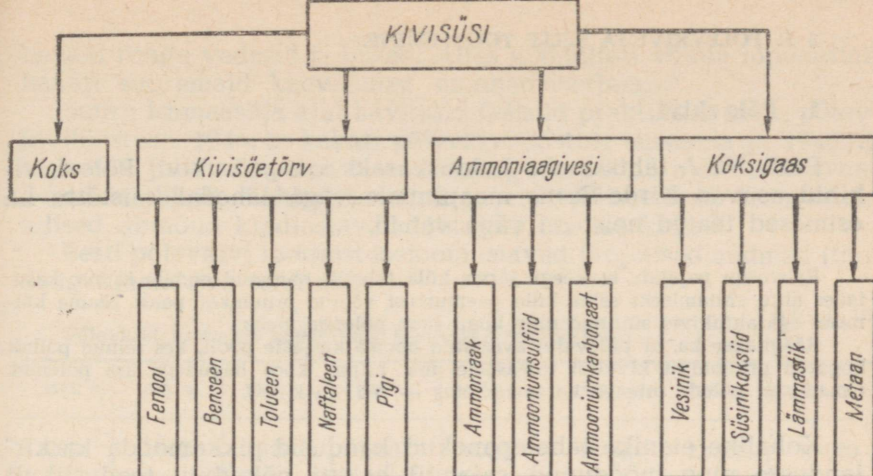


Joonis 45. Koksigaasi keskmine koostis.

Nagu jooniselt selgub, kuulub koksigaasi koostisse palju põlevaid komponente (vesinik, metaan, süsinikoksiid), seepärast kasutatakse teda nii energetilise kütusena tööstuses (klaasisulatamisel, martäänahjudes jm.) kui ka majapidamisgaasina. Koksigaasi koostisse kuuluvat vesinikku võib kasutada ka ammoniaagi sünteesiks.

Ammoniaagives on lahustunud ammooniumkarbonaat, ammooniumkloriid, ammooniumsulfiid ja ammoniaak. Ammoniaagivett kasutatakse ammoniaagi ja ammooniumisoolade saamiseks. Viimased on suure tähtsusega väetised.

Kivisöetõrv on must viskoosne vedelik, mis sisaldab ben-



Joonis 46. Kivisöe koksistamise saadused.

seeni ja teisi aromaatsid ühendeid. Kivisöetõrva töötlemisel saadakse rida väärtuslikke aineid.

Kivisöetõrva destilleerimisel saadakse järgmised fraktsioonid:

1) kerge õli, mis keeb temperatuuril kuni 150°C ; ta sisaldab benseeni (C_6H_6), tolueni ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ja ksüleeni [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$];

2) kesk õli, mis keeb temperatuuril $150\text{--}230^{\circ}\text{C}$; temast saadakse fenooli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), kresooli ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$) ja naftaleeni (C_{10}H_8);

3) raske õli (kreosootõli), keeb $230\text{--}270^{\circ}\text{C}$ piires ning teda kasutatakse puidu immutamiseks;

4) antratseen õli, mis keeb $270\text{--}360^{\circ}\text{C}$ piires.

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

Koks on mustjashall aine. Põleb peaaegu leegita. Kõrge kütteväärtuse tõttu kasutatakse teda metallurgiatööstuses.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Näidata kaardil tähtsamad kivisöe leiukohad Nõukogude Liidus.
2. Kirjeldada mõnda kaevandatava söe liiki.
3. Mida mõistetakse kütuse kütteväärtuse all ja millest see sõltub?
4. Millistel tingimustel toimub kivisöe koksistamine?
5. Mis on kivisöe koksistamise põhisaadusteks?
6. Mida nimetatakse koksigaasiks, milline on ta koostis ja milleks teda kasutatakse?
7. Milline on ammoniaagivee koostis ja milleks teda kasutatakse?
8. Mida kujutab endast kivisöetõrv ja millised on temast saadavad tähtsamad produktid?
9. Iseloomustada koksi. Milleks teda kasutatakse?
10. Kui palju kaalub 1 m^3 koksigaasi, mis koosneb 26% CH_4 , 6% CO , 8% N_2 , 3% CO_2 ja 57% H_2 ?

1. Põlevkivi.

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

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

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

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

Põlevkivilademed paiknevad meie vabariigi territooriumil Soome lahest Peipsi järveni ja Rakvere lähistelt kuni Narvani ning idasuunas veelgi kaugemale, Leningradi oblastisse. Põlevkivibasseini potentsiaalseid varusid hinnatakse enam kui 10 miljardile tonnile. Põlevkivi leidub rikkalikult ka Nõukogude Liidu teistes osades, nagu Leningradi oblastis, Volga ääres, Kesk-Aasia vabariikides, Karpaatides jm. Välisriikidest on põlevkivileiukohti Ameerika Ühendriikidel, Kanadal, Brasiilial, Hispaanial, Inglismaal, Itaaliaal, Prantsusmaal, Rootsil, Hiina RV-l jt.

Põlevkivi kaevandamine meie vabariigis algas Esimese maailmasõja ajal, kui lakkas Petrogradi varustamine Poolast ja Inglismaalt sisseveetava kivisõega. Kütusekriisi tõttu alustati 1916. aastal Jõhvi ja Kohtla raudteejaamade vahelisel maa-alal geoloogilisi uurimistöid. Juba samal aastal rajati ka kaevandus ning saadeti esimene rongitais põlevkivi Petrogradi, kus teda hakati kasutama kütusena elektrijaamas ning gaasivabrikus gaasi tootmiseks. Saksa okupatsiooni ajal 1918. a. katkes põlevkivi tööstuslik kasutamine. Pärast Esimese maailmasõja lõppu hakati taas arendama põlevkivitööstust ja 1921. a. ehitati Kohtla-Järvele põlevkivi utmise seade. Kodanlik valitsus võimaldas välisfirmadel soodsatel tingimustel rajada põlevkivikaevandusi ja töötlemistehaseid. Nii loodi Saksa, Rootsi, Taani ja Inglise kapitaliga põlevkivitööstuse ettevõtted. Põlevkivitööstuse loomise eesmärgiks oli toota vedelkütuseid: põlevkiviõli ja bensiini. Seega oli tolleaegne põlevkivitööstus põhiliselt kütuse vääristamise tööstus, kus madalakvaliteediline tahke kütus muundati kvaliteetsemaks vedelkütuseks.

Põlevkivikaevanduses toimusid kõik tööd, alates põlevkivi lahtimurdmisest kuni selle laadimiseni transpordivahenditele, inimjõul. Kaevurite poolt põlevkiviga täidetud vagonetidest koos-

nevaid ronge vedasid hobused. Alles kodanluse võimu lõpuaastail hakati suuremaid kaevandusi mehhaniseerima.

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

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

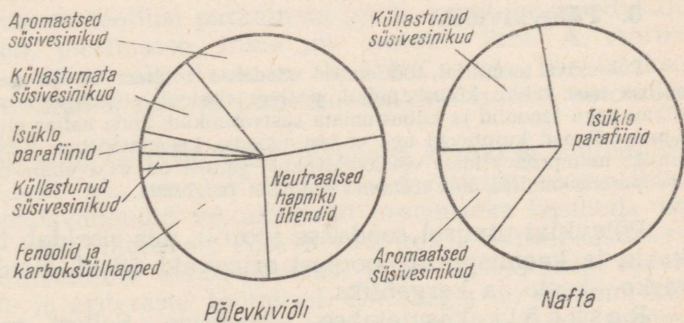
Tabel 18.

Põlevkivi tootmine kodanlikus Eestis ja Eesti NSV-s.

| 1925. a. | 1940. a. | 1946. a. | 1957. a. | 1960. a. | 1962. a. | 1963. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 288 | 1891 | 1917 | 8300 | 9091 | 11 300 | 12 900 | 15 000 |

Põlevkivi tootmises on Eesti NSV nii absoluutse toodangu poolest kui ka toodangu hulgalt iga elaniku kohta Nõukogude Liidus esikohal. Põlevkivi kasutatakse nii energeetilisteks vajadusteks kui ka keemiatööstuse toorainena. Käesoleval ajal läheb ligi 50% toodetavast põlevkivist keemilisele ümbertöötamisele, üle poole põlevkivitoodangust kasutatakse aga kütusena peamiselt elektrienergia saamiseks. Lähemas tulevikus suureneb põlevkivitööstuse keemiatoodangu osatähtsus veelgi. Suuri teeneid põlevkivi keemilise uurimise ja kasutusala selgitamisel on vabariigi teadlastel, eeskätt professoritel P. Kogermanil, H. Raudsepal ja A. Aarnal.

Eesti põlevkivi kuulub vanimate kütuste valdkonda, ta on kivisöest miljoneid aastaid vanem. Põlevkivi on settekivim. Ta on tekkinud siluri ajastul (enam kui 400 miljonit aastat tagasi), mil meie vabariigi territoorium oli kaetud merega. Kuna sel ajal valitses soe kliima, arenes meres intensiivne elutegevus. Põlevkivi



Joonis 47. Põlevkiviõli ja nafta keemiline koostis.

tekkimisest võtsid osa veekogus elunevad loomad ja taimed. Mere põhja settis hulgaliselt mereloomakeste ning -taimede jäänuseid koos kaltsiumkarbonaadi, savi ja liivaga. Seejuures muutusid organismide jäänused tunduvalt ning moodustasid põlevkivikihi.

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

Põlevkivi sisaldab 35—40% orgaanilist ainet — kerogeeni ja 60—65% mineraalainet. Nimetus «kerogeen» tuleneb kreeka keelest ja tähendab «tulesünnitaja». Keemilise töötlemise ja energetilise kasutamise seisukohalt on põlevkivi kerogeenisisaldus olulise tähtsusega. Mida rohkem sisaldab põlevkivi kerogeeni, seda kvaliteetsem ta on. Kerogeen sisaldab keskmiselt 77% süsinikku, 8,5% vesinikku ja 11% hapnikku.

2. Põlevkivi utmine.

Põlevkivi keemiliseks töötlemiseks kuumutatakse teda kõrgel temperatuuril ilma õhu juurdepääsuta. Seejuures põlevkivi orgaaniline osa — kerogeen — laguneb. Niisugust protsessi nimetatakse utmiseks.

Utmist võib teostada mitmel viisil. Ühel juhul juhitakse põlevkivist läbi kuuma gaasi. Selliselt töötavad uttegeneraatorid ja tunnelahjud. Teisel juhul köetakse väljastpoolt pikka lõõritaolist kambrit, milles asub põlevkivi. Nii toimub põlevkivi utmine kamberahjudes. Käesoleval ajal on aga juurutamisel uus meetod — utmine tahke soojuskandjaga. Sel meetodil kasutatakse utmiseks vajaliku soojuse saamiseks kuuma põlevkivituhka.

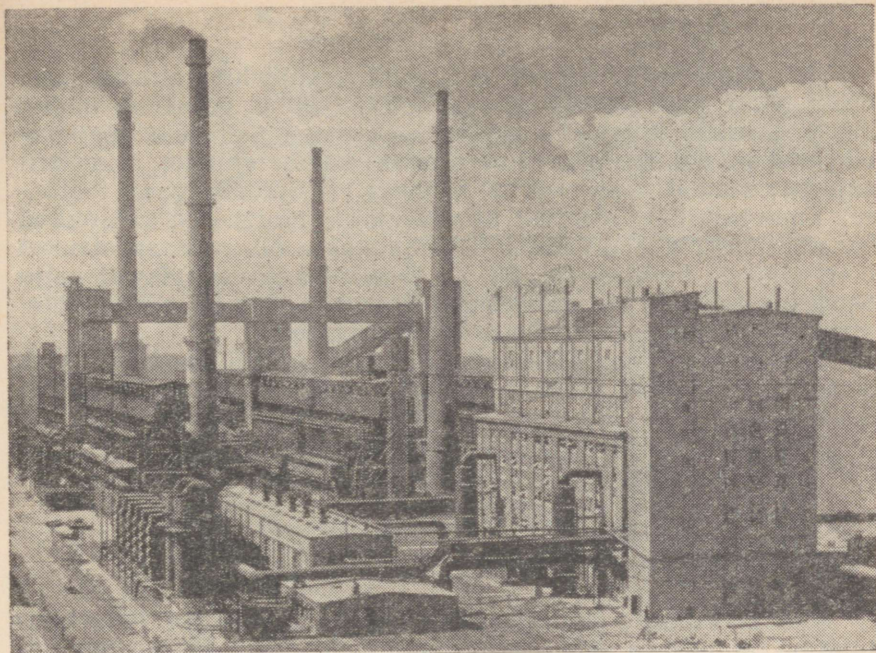
Utmise saadusteks on põlevkiviõli, -gaas ja koks.

3. Põlevkiviõli.

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

Põlevkivi utmisel saadakse toorõli, mis sisaldab üksteisest erikaalu ja keemispriiride poolest erinevaid õlisid. Neid nimetatakse raske-, kesk- ja kergeõliks.

Raskeõli kasutatakse kütteõlina. Sellest toodetakse ka bituumenit, mida kasutatakse teekatte ja katusepapi valmistamisel.



Joonis 48. Maailma esimene põlevkivigaasi tehas Kohtla-Järvel.

Kesk- ja kergeõli on tooraineks mootorikütuste — bensiini ja diisliõli saamisel.

Põlevkiviõli sisaldab umbes 20% fenooli. Sellel põhineb tema kasutamine immutusõlina. Immutatud puit säilib niiskes mullas kuni 30 aastat — 6—7 korda kauem kui immutamata. Fenoolide olemasolu tõttu saab põlevkiviõlist valmistada värnitsa aseainet — kukersooli, samuti viljapuukarbooliineumi ja umbrohutõrjevahendit — nitrafeeni. Põlevkivifenoolide baasil saab valmistada sünteetilisi parkaineid (mida kasutatakse edukalt nahaparkimisel), plastmasse, liime jm. tooteid. Prof. A. Aarna juhendamisel töötati välja liimvaik DFK, mida kasutatakse veekindla puiduliimina parketi ja linoleumi kinnitamisel betoonile või puitalusele.

Põlevkiviõlide töötlemisel väävelhappega saadakse sünteetilisi pesemisvahendeid, mis omadustelt ületavad tavalisi seepe. Sünteetilised pesemisvahendid võimaldavad pesemiseks kasutada ka karedat vett — isegi merevett. Põlevkiviõli koksistamisel saadakse aga kõrgekvaliteediline elektroodkoks, mida kasutatakse värviliste metallide ja eriteraste tootmisel. Õli saagis on suurem, kui põlevkivi utmine toimub 500°C juures. Sellest kõrgemal temperatuuril saadakse õli vähem.

4. Põlevkivigaas.

Mida kõrgemal temperatuuril toimub põlevkivi utmine, seda enam tekib gaasi. Temperatuuril 800—1000° C gaasistub umbes üks kolmandik põlevkivi orgaanilisest osast. Sellistele tingimustele vastab näiteks põlevkivi utmine kamberahjudes. Kamberahjudest saadud gaas ongi lähteaineks majapidamisgaasi tootmisel. Enne tarbijaile saatmist kõrvaldatakse toorgaasist kahjulikud lisandid, nagu väävelvesinik jt., eraldatakse õli- ja bensiiniaurud ning niiskus. Eraldatavad õli- ja bensiiniaurud sisaldavad palju benseeni, tolueni jt. aromaatseid ühendeid, mis on heaks lähteaineks värvainete ja ravimite valmistamisel.

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

Põlevkivigaasist eraldatud tõrva kasutatakse puidu immutamiseks ja katusetõrva valmistamiseks.

5. Põlevkivituhk ja -koks.

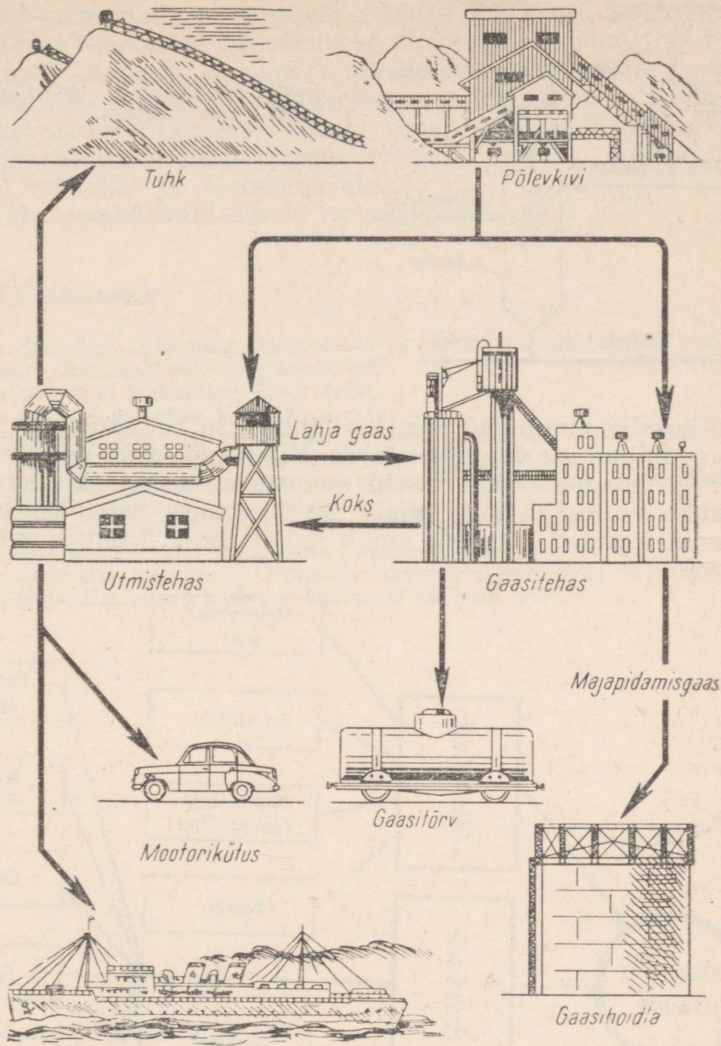
Põlevkivi utmise jäägiks on põlevkivituhk ja -koks. Põlevkivituhk on tuntud hea vahendina happeliste muldade lupjamisel. Kui põlevkivi põletamise temperatuuri tõsta ja lisada veidi lubjakivi, saadakse põlevkivituhast täisväertuslik portlandtsement.

Põlevkivikoksi põletamisel kuni mineraalosa vedeldumiseni ja saadud massi läbijuhkimisel peentest avadest saadakse peened kiud — mineraalvatt. Mineraalvatt on kerge ja hästi soojapidav ehitusmaterjal.

6. Põlevkivi kompleksne kasutamine.

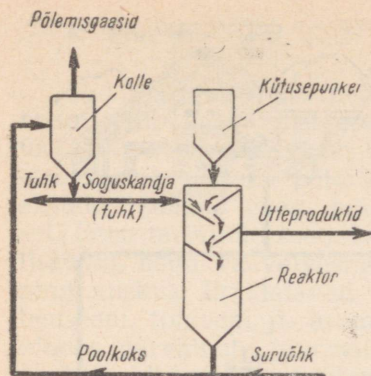
Eespool veendusime, et põlevkivi on mitmekülgsete omadustega loodusvara — ta on heaks tooraineks paljudele igapäevases elus kasutatavatele ainetele.

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



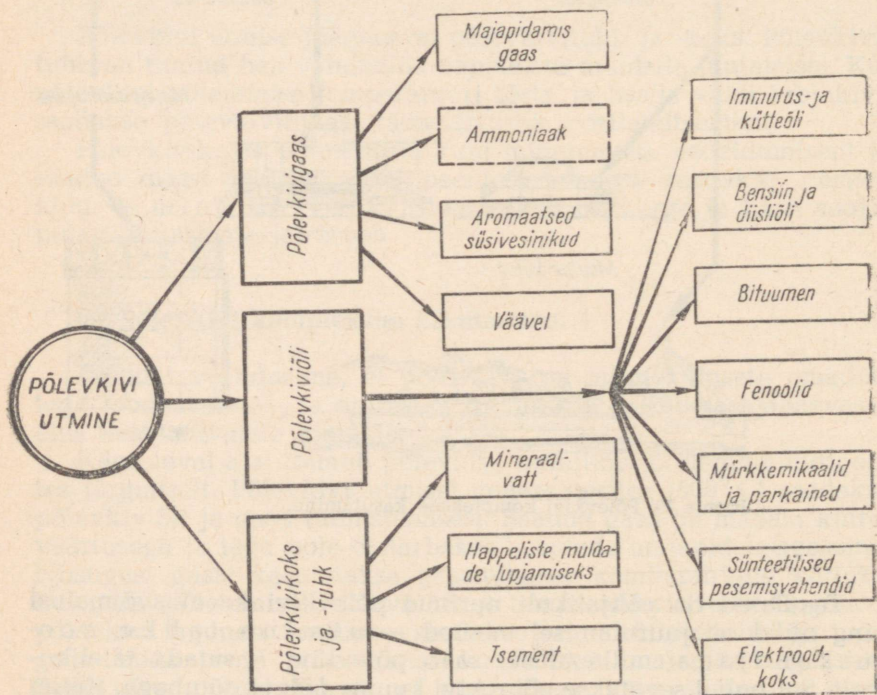
Joonis 49. Põlevkivi kompleksne kasutamine.

Teadlased on põhjalikult uurinud põlevkivi kasutusvõimalusi ning nüüd on juurutamisel meetod — utmine tahke soojuskandjaga, mille alusel saab põlevkivi kasutada täielikult. Sel puhul segatakse põlevkivi kuuma põlevkivituhaga. Kuum tuhk annab soojuse põlevkivile ja nii toimubki utmine. Utmisproduktid eralduvad seadme ülasast. Soojuse ära andnud tuhk



Joonis 50. Põlevkivi termiline töötlemine tahke soojuskandjaga.

ja koksiks muutunud põlevkivi juhitakse küttekoldesse, kus koksi orgaaniline osa ära põletatakse. Koksi põlemisel eralduva soojuse arvel moodustuv kuum tuhk suunatakse taas reaktorisse. Utmisel tahke soojuskandjaga saab ära kasutada peenpõlevkivi, mida senini kasutati kütusena ainult jõujaamades. Utmisprotsess toimub



Joon. 51. Põlevkivisaadused.

väga kiiresti ning seade on võrdlemisi lihtsa ehitusega. Saadavas õlis on rohkem fenooli ja aromaatsaid süsivesinikke ning põlevkivituhka saab kasutada tsemendi tootmiseks. Utmisgaas aga on heaks lähteaineks sünteetilise ammoniaagi ja küllastumata ühendite saamisel. Sünteetilise ammoniaagi baasil saab toota lämmastikväetisi (karbamiidi), küllastumata ühendite (eteeni, propeeni) alusel aga kelmelisi ja kiudmaterjale.

Põlevkivist toodetavaid aineid iseloomustab joonis 51.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada põlevkivi leidumisest Eesti NSV-s ja teistes liiduvabariikides. Näidata kaardil tähtsamad põlevkivi leiukohad.
2. Jutustada põlevkivi tekkimisest Eesti aladel.
3. Võrrelda nafta ja põlevkivi keemilist koostist.
4. Mida mõistetakse põlevkivi a) utmise, b) gaasistamise all? Millist utmisprotsessi nimetatakse gaasistamiseks ja millistel tingimustel see toimub?
5. Kuidas toimub põlevkivi utmine Eesti NSV põlevkivi töötlemise ettevõtetes?
6. Koostada skeem põlevkivi utmissaaduste kohta.
7. Milleks kasutatakse põlevkivi töötlemise saadusi?
8. Mida mõistetakse põlevkivi kompleksse kasutamise all?
9. Jutustada põlevkivi tootmise ja töötlemise perspektiividest meie vabariigis.
10. Nimetada majapidamisgaasi koostisse kuuluvaid põlevaid gaase.

VI peatükk.

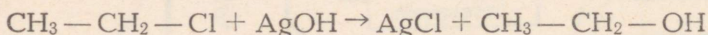
ALKOHOLID JA FENOOLID.

Eespool me tutvusime orgaaniliste ühenditega, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust. Tuntakse aga ka selliseid orgaanilisi aineid, mille molekulide koostises on peale süsiniku ja vesiniku veel element hapnik. Niisuguste ühendite hulka kuuluvad alkoholid ja fenoolid.

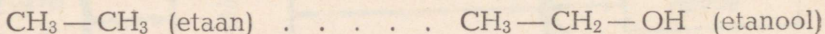
§ 1. ETANOOI EHK ETÜÜLALKOHOL.

1. Etanooli molekuli ehitus.

Keemiline analüüs näitab, et etanooli molekulis on kaks süsiniku ja kuus vesiniku aatomit ning üks hapniku aatom. Seega võiksime etanooli molekuli valemit kirjutada järgmiselt — C_2H_6O . Toodud valem ei peegelda aga aatomite asetust molekulis. Etanooli valemi tuletamiseks kasutame ühte etanooli laboratoorset saamisviisi. Selleks on kloroetaani reageerimine hõbehüdrosiidiga:

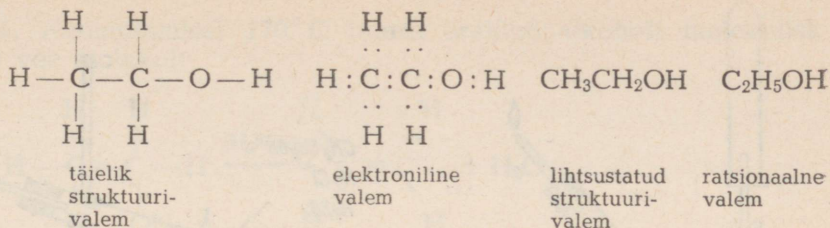


Võrdleme saadud alkoholi valemit küllastunud süsivesiniku valemiga, milles on niisama palju süsiniku aatomeid.



Siit järeldame, et etanooli võib vaadelda kui etaani derivaati, milles üks vesiniku aatom on asendunud hüdrosüülrühmaga ($-OH$)*. Etanooli koostisse kuuluva radikaali ($CH_3 - CH_2 -$) nimetuse etüül- järgi nimetatakse teda ka etüülalkoholiks. Etanooli molekuli ehitust saame avaldada järgmiste valemitega:

* Orgaanilistes ühendites OH -rühm ei esine negatiivse ioonina ning kannab nimetust hüdrosüülrühm.



2. Etanooli füüsikalised omadused.

Etanool on värvusetu, omapärase lõhnaga vedelik. Ta erikaal on 0,8 ja keemispunkt 78°C . Etanool seguneb veega igas vahekorras. 96% -list etanooli lahust tuntakse piirituse nime all. Piiritus sisaldab 96% etanooli ja 4% vett. 100% -list etanooli nimetatakse absoluutseks alkoholiks.

Katse 1. Paneme kuiva katseklaasi umbes 1 g veevaba vask-sulfaati ja lisame 3 ml etanooli. Loksutamisel ja nõrgal soojendamisel muutub valge pulber etanoolis sisalduva vee toimel siniseks, piiritus muutub aga veevabaks.

Etanool on hea lahusti. Temas lahustuvad paljud orgaanilised, samuti ka mõned anorgaanilised ained, näiteks jood.

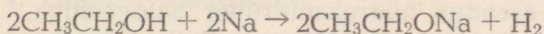
3. Etanooli keemilised omadused.

Etanool on neutraalne aine. Ta ei muuda indikaatorite — lakmuse või fenoolftaleiini värvust.

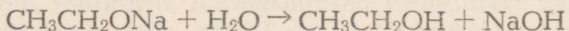
Etanooli keemilised omadused sõltuvad ta hüdroksüülrühmast.

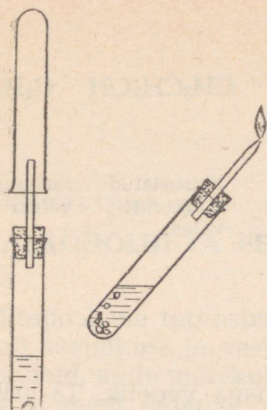
Katse 2. Valame katses 1 saadud veevaba etanooli ettevaatlikult kuiva katseklaasi ja asetame sellesse hernesuuruse tükikese naatriumi (naatriumi värskeltlõigatud tükike tuleb eelnevalt filterpaberiga kuivatada). Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kogume eralduva gaasi teise katseklaasi (joonis 52). Eraldub gaas on vesinik. Kui kogu naatrium on reageerinud, viime tilga saadud lahust klaasplaadile ja aurustame alkoholi. Aurustusjääk on naatriumetülaat.

Etanooli molekuli vesiniku aatomitest asendub naatriumiga ainult hüdroksüülrühma vesinik:

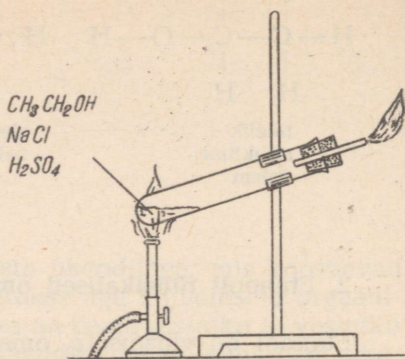


Naatriumetülaat on ebapüsiv aine, mis vee toimel laguneb:





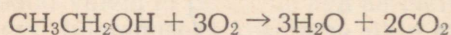
Joonis 52. Naatriumetülaadi saamine.



Joonis 53. Kloroetaani saamine ja põletamine.

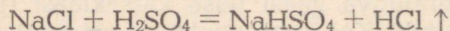
Fenoolftaleiini abil tõestame leelise tekkimist.
Etanool põleb.

Katse 3. Võtame portselankaussi paar milliliitrit etanooli ja süütame selle. Etanool põleb sinaka leegiga:

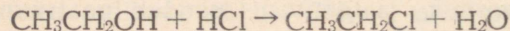


Katse 4. Võtame katseklaasi 1—2 g naatriumkloriidi, lisame 2—3 ml etanooli ja umbes 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja kinnitame katseklaasi statiivi külge kaldu (joonis 53). Soojendame. Süütame eralduva kloroetaani. Võrdleme kloroetaani leeki etanooli leegiga.

Väävelhappe toimel naatriumkloriidisse moodustub kloorvesinik:



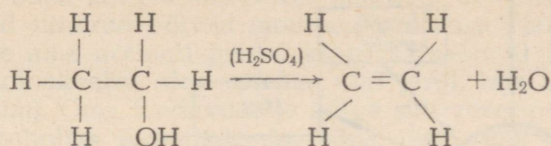
mis reageerimisel etanooliga annab kloroetaani:



Toodud reaktsioonil asendub hüdroksüülrühm halogeeniga.

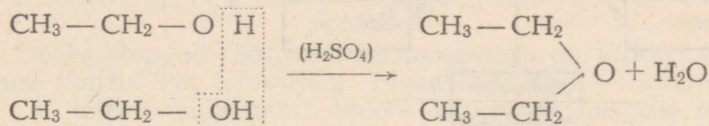
Etanooli soojendamisel koos kontsentreeritud väävelhappega toimub alkoholi dehüdratiseerumine, s. t. vee eraldumine. Dehüdratiseerumine võib kulgeda mitmeti, olenevalt temperatuurist.

1. Kuumutamisel 170°C juures eraldub alkoholi molekulist üks vee molekul:



Seejuures moodustub küllastumata süsivesinik — eteen.

2. Kuumutamisel temperatuuril alla 140°C eraldub iga kahe alkoholi molekuli kohta üks molekul vett. Ühest alkoholi-molekulist eraldub hüdroksüülrühm, teisest alkoholi molekulist aga hüdroksüülrühma vesinik:



Dehüdratiseerumise tulemusena antud tingimustes moodustub di etüüleeter, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt eetriks.

Katse 5. Võtame katseklaasi 0,5 ml etanooli ja lisame umbes 15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segame lahust ettevaatlikult ja soojendame keemiseni. Siis eemaldame katseklaasi põleti leegist ja lisame sinna ettevaatlikult umbes 10 tilka etanooli. Nuusutame eralduva eetri lõhna. Süütame eetriaurud põleva pirru abil.

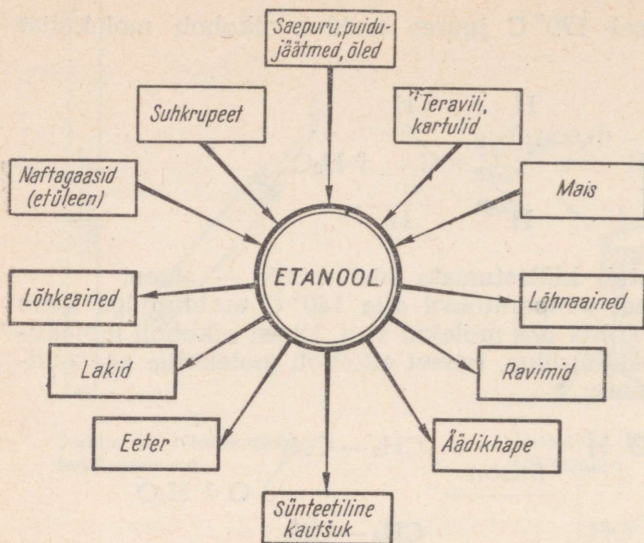
Eetrid on orgaanilised ühendid, mis koosnevad kahest teineteisega hapniku aatomi kaudu seotud süsivesiniku radikaalist.

Dietüüleeter $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ on kergesti lenduv, värvuseta ja iseloomuliku lõhnaga vedelik, mis keeb juba temperatuuril $34,6^{\circ}\text{C}$. Eetriauru segu õhuga on plahvatusohtlik, süttides kergesti isegi sädemest (!). Seepärast peab eetrit lahtisest leegist alati eemal hoidma.

Eeter on etanoolist tunduvalt mürgisem. Eetriaurude sissehingamine tekitab sügavat narkoosi. Eeter leiab kasutamist arstiteaduses narkoosi tekitamiseks ning desinfitseerijana ja laboratoorses praktikas hea lahustina.

4. Etanooli kasutamine.

Etanooli kasutatakse lahustina lakitööstuses (polituurid, piirituslakid), parfümeeri tööstuses (odekolonn, lõhnaõlid) ja ravimite (eeter, jodoform, mitmesugused tinktuurid) valmistamisel. Samuti kasutatakse teda äädikhappe, värvainete, suitsuta püssirohu jm.



Joonis 54. Etanooli saamine ja kasutamine.

tootmisel. Etanool külmub võrdlemisi madalal temperatuuril (-112°C), seetõttu täidetakse temaga nn. piiritustermomeetreid, millega mõõdetakse madalaid temperatuure. Etanooli antiseptilistel omadustel põhineb tema kasutamine anatoomiliste preparaatide konserveerimiseks. Suures koguses vajatakse teda butadieeni (C_4H_6) tootmisel, mis on lähteaineks sünteetilisele kautšukile. Etanooli kõrge kütteväärtuse ja detonatsioonikindluse tõttu kasutatakse teda kütusena sise põlemismootorites.

Etanool kuulub ka alkoholsete jookide koostisse. Alkoholised joogid mõjuvad kahjustavalt närvisüsteemile, vähendades inimese töövõimet ja mälu. Alkoholi oksüdeerumisel organismis tekivad mitmesugused kahjulikud ühendid (näiteks atsetaldehyid), mis põhjustavad peavalu, käte värisemist ja üldist organismi mürgitust.

Tehniliseks otstarbeks kasutatav denaturaat on tehniline piiritus, mis sisaldab peale etanooli veel metanooli (puupiiritust) ja teisi väga mürgiseid aineid ning on äratundmiseks värvistatud lillakaks.

Etanooli kasutamisest annab ülevaate joonis 54.

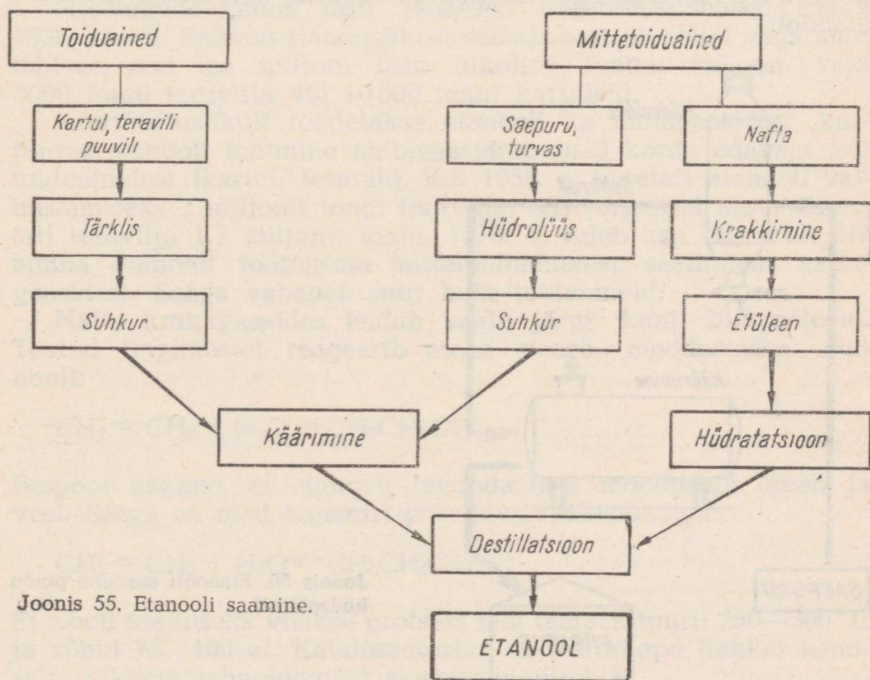
5. Etanooli tootmine.

Juba kauges minevikus selgitati, et viinamarjamahlas sisalduvad suhkrud võivad muutuda käärimisel aineks, mis joobnustab. See aine eraldati puhtal kujul XI sajandil ja sai nimeks piiritus (ladinakeelse sõna *spiritus vini* järgi, mis tähendab tõlkes *viina vaim*). Oma lenduvuse ja kerge süttivuse tõttu nimetati teda veel alkoholiks (araabiakeelse sõna järgi, mis tähendab lenduvust).

Tööstuslikus ulatuses toodetakse etanooli käesoleval ajal väga suurtes kogustes, ta aastatoodang ulatub miljonitesse tonnidesse. Toorainena kasutatakse kas toiduaineid (teravili, kartul) või siis toiduks mittekasutatavaid aineid (puidujäätmed, nafta jne.). Etanooli tootmisest annab ülevaate skeem joonisel 55.

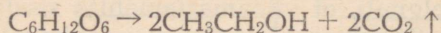
Etanooli tekkimine käärimisel.

Üheks etanooli tööstuslikuks tooraineks on tärglist sisaldavad ained (kartul või teraviljad). Biokatalüsaatori — ferment *diastaasi* toimele muudetakse tärglist suhkruks. Diastaasi leidub linnastes. Nii saadud suhkrul lastakse pärmil toimel käärida alkoholiks. Käärimise põhjustajaks on pärmiseente fermentid, mis toi-



Joonis 55. Etanooli saamine.

mivad nagu katalüsaatorid. Käärimise protsess on väga keerukas. Lihtsustatud kujul on reaktsiooni võrrand järgmine:



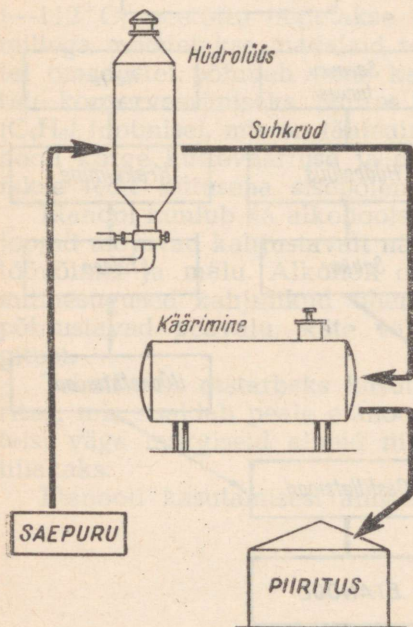
Reaktsiooni võrrandist nähtub, et peale etanooli tekib käärimisel veel süsinikdioksiidi. Viimase eraldumise lakkamine lahusest viitab käärimisprotsessi lõppemisele.

Kuna rahvamajanduses vajati üha enam ja enam etanooli, tuli asendada kartul ja teraviljad odavama mittetoiduainelise toorainega.

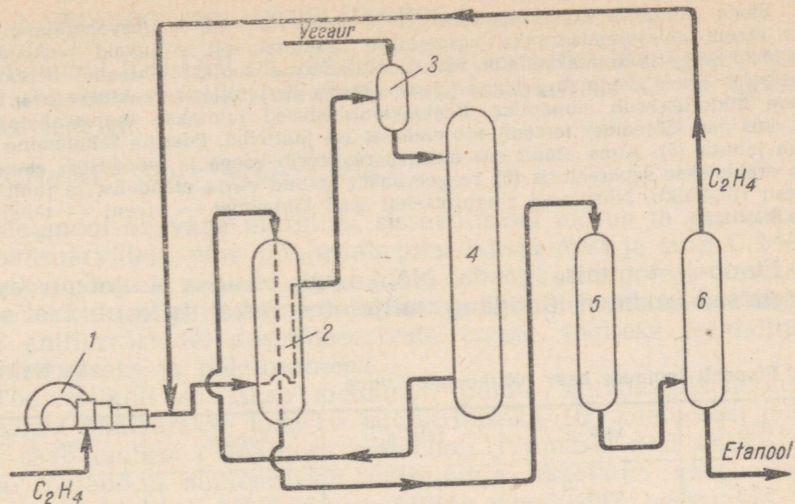
Etanooli tootmine sünteetiliselt.

NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembripleenumil vastuvõetud otsuses rõhutatakse, et tehnilisteks vajadusteks kasutatavat etanooli tuleb toota mittetoiduainetest nii suures koguses, et see rahuldaks täielikult rahvamajanduse vajadused. Nüüd saadaksegi enamik tehnilisteks vajadusteks minevat etanooli puidutöötlemisjääkidest (saepurust, laastudest, tselluloosi tootmise jääkidest) ja naftast.

Puidutöötlemisjääkide keetmisel koos mineraalhapetega rõhu all tekib suhkur. Niisugust puidu keemilist lagunemist nimetatakse **hüdrolyüsiks**. Suhkru alkohoolisel käärimisel saadakse etanool.



Joonis 56. Etanooli saamine puidu hüdrolyüsil.



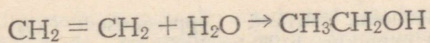
Joonis 57. Etanooli tootmine eteenist:

1 — kompressor; 2 — soojusvahetaja; 3 — segisti; 4 — reaktor; 5 — jahuti;
6 — separaator.

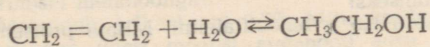
Nõukogude Liidus lasti esimesed hüdrolüüsitehased käiku 1938. aastal. Rahvamajanduslikust seisukohast oli sellel väga suur tähtsus, sest iga miljoni liitri alkoholi tootmiseks on vaja 3000 tonni teravilja või 10000 tonni kartuleid.

Suurtööstuslikult toodetakse etanooli ka naftagaasidest, kusjuures etanooli tootmine naftagaasidest on 3 korda odavam kui toiduainetest (kartul, teravili). Kui 1956. a. kulutati etanooli valmistamiseks 2 miljonit tonni teravilja, siis järgmisel aastal kasutati teravilja 1,7 miljonit tonni. 1970. a. tuleb aga täielikult ülemine etanooli tootmisele mittetoiduainetest, sealhulgas naftagaasidest. Seega vabaneb suur hulk toiduaineid.

Nafta krakkgaasides leidub kaalu järgi kuni 20% eteeni. Teatud tingimustel reageerib eteen veega, moodustades etanooli:



Eespool nägime, et etanooli lagundamisel moodustub eteen ja vesi. Seega on meil tegemist pöörduva reaktsiooniga:



Etanooli saamiseks viiakse protsess läbi temperatuuril 260–300° C ja rõhul 75–100 at. Katalüsaatoriks on fosforhape (tahkel kandjal). Jälgime tehnoloogilist skeemi joonisel 57.

Eteen juhatakse kompressorisse (1) ja sealt rõhu all soojusvahetajasse (2), kus eteeni eelsoojendamiseks kasutatakse reaktorist (4) väljuvaid reaktsiooni-saadusi. Seega kasutatakse siin reaktsioonisaaduste soojust lähteaine eelsoojendamiseks. Eteen seguneb segistis (3) veeauruga ja juhatakse reaktorisse (4), kus eteen hüdratiseerub etanooliks. Reaktsioonisaadused juhatakse soojusvahetajasse (2), kus nad lähteainet (eteeni) soojendades ise jahutavad. Edasine jahutamine toimub jahutis (5). Kuna ainult osa eteenist reageerib veega ja moodustab etanooli, siis eraldatakse separaatoris (6) reageerimata jäänud eteen etanoolist ja juhatakse uuesti ringkäiku. Niisugusel ringprotsessil saab lähteainet — eteeni — täielikult ära kasutada.

Etanooli tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang miljonites dekaliitrites).

Tabel 19.

Etanooli tootmise kasv Nõukogude Liidus.

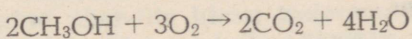
| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 55,2 | 89,9 | 163,8 | 196,6 | 202,8 |

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada etanooli füüsikalisi omadusi (erikaal määrata areomeetriga).
2. Millised on etanooli keemilised omadused?
3. Kirjutada kaaliumetülaadi tekkimise reaktsiooni võrrand. Kuidas ta reageerib veega?
4. Kirjutada reaktsiooni võrrandid bromoetaani tekkimise kohta.
5. Seletada etanooli dehüdratsiooni reaktsioone.
6. Jutustada etanooli kasutusalaadest.
7. Millistest toorainetest ja kuidas saadakse etanooli?
8. Mitu liitrit vesinikku tekib, kui toimida 6,9 g naatriumiga etanoolisse?
9. Mitu liitrit õhku kulub ühe mooli etanooli täielikuks põlemiseks ja kui palju tekib seejuures süsinikdioksiidi?
10. Etanooli dehüdratiseerumisel moodustus a) 2,2 mooli, b) 42 g etüleen. Mitu grammi etanooli dehüdratiseerus?
11. Arvutada etanooli aurude tihedus õhu suhtes.
12. Mitu korda on üks liiter etanooli raskem ühest liitrist etanooli aurudest (normaaltingimustel)?
13. Mitu kilogrammi eteeni on vaja 23 kg etanooli tootmiseks, kui saagis on 98%?
14. Kirjutada dietüüleetri põlemisreaktsiooni võrrand (lõppsaadused CO₂ ja H₂O) ning arvutada, mitu liitrit a) hapnikku, b) õhku kulub ühe mooli eetri põlemiseks.
15. 1 tonni etanooli tootmiseks kulub 4 t teravilja, 12 t kartuleid või 14 t suhkrupeedi. Kui palju kuluks a) teravilja, b) kartuleid, c) suhkrupeedi 203 milj. dekaliitri etanooli tootmiseks?
16. 150 ml etanoolis (erik. 0,8) lahustati 0,5 g fenoolftaleiini. Mitme protsendiline fenoolftaleiini lahus saadi?
17. Mitu milliliitrit etanooli (erik. 0,8) ja mitu grammi joodi kulub 50 g 5%-lise lahuse valmistamiseks?
18. Mitu milliliitrit etanooli kulub 5 mooli dietüüleetri saamiseks, kui kadusid ei esine?

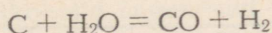
§ 2. METANOOL EHK METUÜLALKOHOL.

Metanool (CH_3OH) on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga, veega hästi segunev vedelik, mis keeb temperatuuril 65°C . Ta põleb sinaka leegiga.

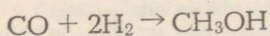


Metanool on väga mürgine: sissevõtmisel mõjub ta peamiselt nägemisnärvidele ning põhjustab pimedaksjäämist ja surma. Metanool on heaks rasvade ja vaikude lahustiks ning teda kasutatakse lakkide ja polituuride valmistamisel. Peale selle kasutatakse teda aniliinvärvide, desinfitseerivate ainete (näiteks formaliin) valmistamiseks ja põletusainena.

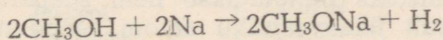
Tööstuslikult saadakse metanooli puidu kuivdestillatsioonil, seepärast nimetatakse teda ka puupiirituseks. 100 kaaluosast puidust saab umbes 1 kaaluosa metanooli. Viimasel ajal valmistatakse metanooli sünteetiliselt vesinikuga rikastatud veegaasist. Veeauru juhtimisel üle hõõguvate süte moodustub veegaas:



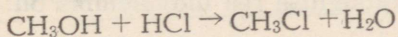
Vesinikuga rikastatud veegaas muutub temperatuuril $300\text{--}400^\circ\text{C}$, rõhul $200\text{--}250$ at ning katalüsaatorite (ZnO) mõjul metanooliks:



Keemiliste omaduste poolest sarnaneb metanool etanooliga. Reageerimisel leelismetallidega, näiteks naatriumiga, moodustab ta naatriummetülaadi:



Kloorvesiniku toimel moodustub klorometaan:



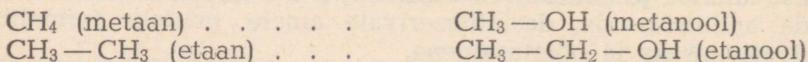
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada metanooli omadustest ja kasutusalaadest.
2. Kirjutada reaktsiooni võrrand metanooli reageerimise kohta broomvesinikuga.
3. Kirjutada reaktsiooni võrrand dimetüüleetri tekkimise kohta.
4. Mitu liitrit vesinikku (normaaltingimustel) eraldub 1,15 g naatriumi reageerimisel metanooliga?
5. Metanooli erikaal on 0,79. Mitu korda on ühe mooli metanooli ruumala väiksem ühest moolist metanooli auru ruumalast (normaaltingimustel)?
6. Veeauru juhtimisel üle hõõguvate süte moodustus 200 l veegaasi. Mitu kilogrammi sütt reageeris seejuures?
7. Mitu liitrit vesinikku kulub 100 kg metanooli tootmiseks?
8. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 100 g metanooli põlemisel?

9. Aine koosneb 37,48% süsinikust, 12,58% vesinikust ja 49,93% hapnikust. Tema aurude tihedus vesiniku suhtes (d_H) on 16. Leida aine molekuli-valem.
10. Mitu liitrit a) vesinikku ja b) süsinikoksiidi vajatakse 300 l metüülalko-holi valmistamiseks (erikaal 0,8)?

§ 3. ALKOHOLIDE HOMOLOOGILINE RIDA.

Alkohole võib vaadelda kui süsivesinike derivaate, mille mole-kulis vesiniku aatom on asendunud hüdroksüülrühmaga. Näi-teks:



Alkohole nimetatakse süsivesiniku järgi, millest nad on tuletatud, liites nimetusele lõpu **-ool**.

Tabelis 20 on esitatud metaani homoloogilise rea esimesed liik-med ja neist tuletatud alkoholid.

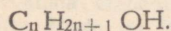
Tabel 20.

Alkoholide valemite tuletamine.

| Süsivesinik | Alkohol |
|-------------------------------------|---|
| CH_4 (metaan) | CH_3OH (metanool ehk metüülalkohol) |
| C_2H_6 (etaan) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanool ehk etüülalkohol) |
| C_3H_8 (propaan) | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (propanool ehk propüülalkohol) |
| C_4H_{10} (butaan) | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (butanool ehk butüülalkohol) |
| C_5H_{12} (pentaan) | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (pentanool ehk amüülalkohol) |

Nimetatud alkoholid on kõik ühealuselised küllastu-nud alkoholid. Ühealuselisteks nimetatakse neid seepärast, et alkoholi molekulis on ainult üks vesiniku aatom asendunud hüdroksüülrühmaga. Alkoholide aluselisust näitab hüdroksüül-rühmade arv molekulis.

Ühealuseliste alkoholide homoloogilise rea üldvalemiks on:



$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ on süsivesiniku radikaal.

Peale selle tuntakse ka alkohole, mille molekulid sisaldavad kaks, kolm või enam hüdroksüülrühma. Neid alkohole nimeta-takse kahe-, kolme- või üldiselt mitmealuseliseks alko-holideks.

Näiteks etaandiool ehk etüleenglükool

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} \quad \text{(kahealuseline alkohol),}$$

propaantriool ehk glütseriin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \quad \text{(kolmealuseline alkohol) jt.}$$

Alkoholide omaduste tundmaõppimisel veendusime, et need sõltuvad molekulide ehitusest. Näiteks sõltuvad alkoholide iseloomulikud omadused nende molekulides olevast hüdroksüülrühma olemasolust.

Molekuli koostisse kuuluvat aatomite rühma, mis määrab antud ühendite klassi iseloomulikud omadused, nimetatakse selle klassi funktsionaalseks rühmaks. Alkoholide funktsionaalseks rühmaks on hüdroksüülrühm ($-\text{OH}$).

Alkoholid on orgaanilised ained, mille molekulid sisaldavad süsivesiniku radikaaliga seostatud hüdroksüülrühma, mis on alkoholide funktsionaalseks rühmaks.

Küllastunud ühealuselised alkoholid on oma agregaatolekult tavalistel tingimustel vedelad või tahked. Väiksema molekulaaluga alkoholid on vedelikud, suurema molekulaaluga aga tahked ained. Alkoholide keemispunktid on võrreldes süsivesinike keemispunktidega suhteliselt kõrged, seejuures molekulaalu suurenemisega keemispunkt tõuseb. Kõik alkoholid on veest kergemad, s. t. nende erikaal on väiksem kui 1. Väikese molekulaaluga alkoholid segunevad veega hästi (igasuguses vahekorras), molekulaalu suurenemisega aga lahustuvus väheneb. Suurema molekulaaluga alkoholid vees praktiliselt ei lahustu.

Tabel 21.

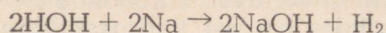
Ühealuseliste alkoholide füüsikalised omadused.

| Nimetus | Valem | Sulamispunkt °C | Keemispunkt °C | Erikaal |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------|---------|
| Metanool | CH_3OH | - 98 | + 65 | 0,791 |
| Etanool | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | -112 | + 78 | 0,790 |
| Propanool | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | -127 | + 98 | 0,803 |
| Butanool | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | - 89 | +117 | 0,809 |
| Pentanool | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ | - 78 | +138 | 0,814 |
| Heksanool | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ | - 51 | +156 | 0,820 |
| Heksadekanool (tsetüülalkohol) | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ | + 50 | +190 | 0,818 |

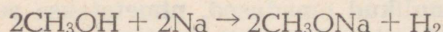
Alkoholide homoloogilise rea esimestel liikmetel, s. t. madalamatel alkoholidel, on nii-öelda «viina lõhn», keskmise molekulaaluga alkoholidel on ebameeldiv lõhn, kõrgemad aga on lõhnatud.

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

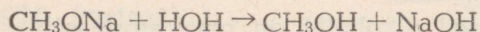
Naatriumi reageerimine veega:



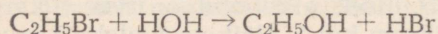
Naatriumi reageerimine metanooliga:



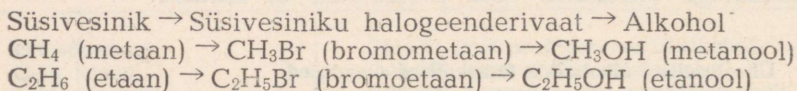
Leelismetallide reageerimisel alkoholidega tekivad tahked ained, mida nimetatakse alkoholaatideks. Alkoholaadid on ebapüsivad ained, mis vees lagunevad alkoholiks ja leeliseks:



Alkoholide saamiseks võib kasutada vee toimet (leelise juuresolekul) küllastunud süsivesinike halogeenderivaatidesse. Sel viisil võib näiteks bromoetaanist saada etanooli:

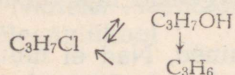


Reaktsiooni võrrandist nähtub küllastunud süsivesinike seos alkoholidega. Seda seost võib väljendada järgmiselt:

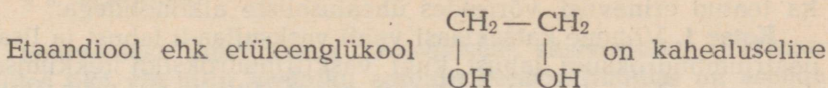


Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid aineid nimetatakse a) ühealuselisteks, b) mitmealuselisteks alkoholideks?
2. Nimetada alkoholide füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
3. Mida nimetatakse a) radikaaliks, b) funktsionaalseks rühmaks?
4. Arvutada süsiniku protsendiline sisaldus a) metanoolis, b) etanoolis.
5. Kirjutada keemilised võrrandid kaaliumetülaadi, -propülaadi, -butülaadi ja -pentülaadi tekkimise kohta.
6. Arvutada a) metanooli, b) etanooli, c) propanooli, d) butanooli aurude tihe vesiniku suhtes.
7. Kui palju kaalub normaaltingimustel üks liter a) etanooli, b) propanooli auru?
8. Kirjutada a) butanooli, b) pentanooli isomeeride struktuurivalemid.
9. Kirjutada reaktsioonide võrrandid, mille abil võib saada a) metaanist metanooli, b) etaanist etanooli.
10. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:

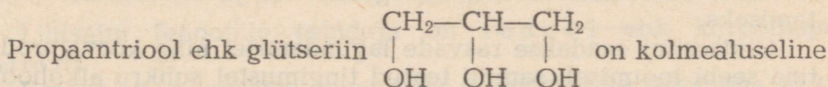


§ 4. ETAANDIOOL (ETÜLEENGLÜKOOL).



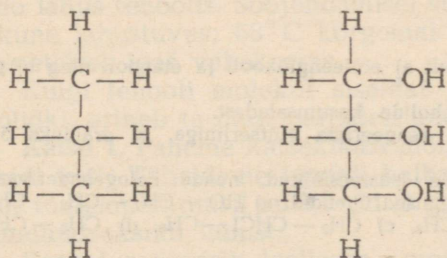
alkohol. Ta on värvuseta, magusa maitsega õlitaoline vedelik, mis lahustub hästi vees. Etüleenglükooli vesilahuseid tuntakse anti-friisidena, s. t. madalatel temperatuuridel mittekülmuvate vedelikena, mida kasutatakse talvel autode ja lennukite radiaatorites. Nii näiteks 55%-line etüleenglükooli vesilahus, mis on tuntud antifriis B2 nime all, külmub alles -40°C juures. Etüleenglükool ja ta vesilahused on väga mürgised, seepärast peab antifriisidega töötamisel olema väga ettevaatlik. Etüleenglükooli kasutatakse ka mittekortsuva riide — lavsaani tootmisel. Etüleenglükooli toodetakse etüleenist.

§ 5. PROPAAANTRIOOL (GLÜTSEERIIN).

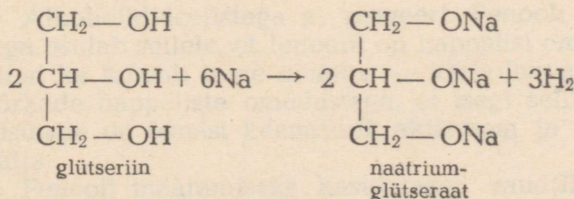


alkohol. Ta on magusamaitseline siirupitaoline värvuseta vedelik. Glütseriini erikaal on 1,26. Tema keemispunkt on 290°C . Glütseriin lahustub hästi vees ja on väga hügrokoopne aine.

Glütseriini võib vaadelda kui propaani derivaati, mille kolm vesiniku aatomit on asendunud hüdroksüülrühmadega:

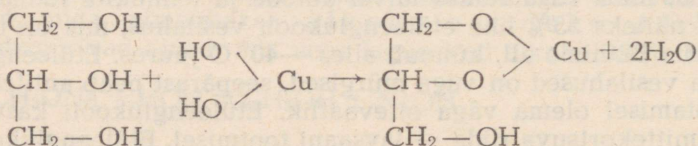


Glütseriin, nagu teisedki alkoholid, reageerib leelismetallidega, näiteks metalse naatriumiga, moodustades glütseraate (sarnanevad alkoholaatidega):



Kuid samal ajal võib glütseriini keemilistes omadustes märgata ka teatud erinevusi, võrreldes ühealuseliste alkoholidega.

Katse 1. Võtame katseklaasi. veidi vasksulfaadi lahust ja lisame naatriumhüdrosiidi lahust kuni vask(II)hüdrosiidi tekkimiseni. Jaotame sademe kahe katseklaasi vahel. Ühe katseklaasi jätame võrdluseks. Teise lisame glütseriini ja loksutame. Vask(II)hüdrosiid reageerib glütseriiniga ning seejuures moodustub selge, sinise värvusega vaskglütseraadi lahus:



Glütseriini kasutatakse nahka pehmendava vahendina ja kroomide valmistamisel. Samuti tarvitatakse teda trükivärvide, plastmasside, autoemailvärvide, nitroglütseriini ja antifriiside valmistamiseks.

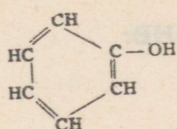
Glütseriini saadakse rasvade lagundamisel ning kõrvalproduktina seebi tootmisel, samuti teatud tingimustel suhkru alkoholisel käärimisel. Viimasel ajal toodetakse glütseriini peamiselt sünteetiliselt, kasutades lähteainena nafta krakk-gaasides leiduvat propüleeni. Sel teel säästetakse loomseid ja taimseid rasvu toiduainete valmistamiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

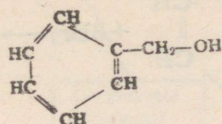
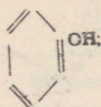
- Võrrelda füüsikalistelt omadustelt a) etüleenglükooli ja etanooli ning b) glütseriini ja propanooli.
- Jutustada mitmealuseliste alkoholide kasutusalaadest.
- Mitu grammi naatriumi peab reageerima glütseriiniga, et eralduks 5,6 l vesinikku (normaaltingimustel)?
- Millistesse ühendite klassidesse (süsivesinikud, nende halogeenderivaadid, alkoholid, eetrid) kuuluvad järgmised ühendid: a) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, b) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, c) $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$, d) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$?
- Mitu grammi vaskglütseraati on võimalik valmistada 10 g glütseriinist?
- Mitu grammi vask(II)hüdrosiidi võib reageerida 50 ml 5%-lise glütseriini lahusega (erikaal 1,01)?
- Alkohol koosneb 59,96% süsinikust, 13,12% vesinikust ja 26,62% hapnikust. Milline alkohol see on?

Fenoolideks nimetatakse aromaatsete süsivesinike derivaate, milles üks või mitu vesiniku aatomit benseenituumas on asendunud hüdroksüülrühmaga.

Fenoolid erinevad omadustelt tunduvalt sellistest aromaatsetest ühenditest, mis sisaldavad hüdroksüülrühma külghelas. Viimased kuuluvad aromaatsete alkoholide hulka.



ehk



fenool (hüdroksüülrühm on seotud tuuma süsiniku aatomiga)

bensüülalkohol (hüdroksüülrühm on külghelas)

Lihtsaim fenoolide esindaja on fenool ehk karbolhape C_6H_5OH .

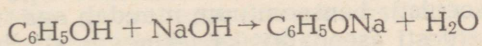
Fenool on värvuseta, omapärase lõhnaga hügrokoopne kristalne aine, mis sulab temperatuuril $42^\circ C$ ja keeb temperatuuril $182^\circ C$. Õhus oksüdeerub ta kergesti ning on seepärast roosaka värvusega. Fenool on mürgine.

Fenool lahustub vees vähesel määral. Kui fenoolile lisada vett, siis tekib kaks kihti: ülemine — fenooli vesilahus ja alumine — vee lahus fenoolis. Soojendamisel suureneb fenooli ja vee vastastikune lahustuvus: $68^\circ C$ kõrgemal temperatuuril lahustuvad nad teineteises igas vahekorras.

Kuigi fenooli molekul sisaldab hüdroksüülrühma nagu alkoholidki, erineb ta neist paljudelt keemilistelt omadustelt.

Katse 1. Paneme katseklaasi mõned fenooli kristallid ja lisame veidi vett. Täheldame fenooli halba lahustuvust (fenooli lahustuvus toatemperatuuril on 8,2 g 100 g vee kohta). Lisame nüüd naatriumhüdrosiidi lahust.

Fenool reageerib leelise, moodustades kergesti lahustuva ühendi — naatriumfenolaadi:

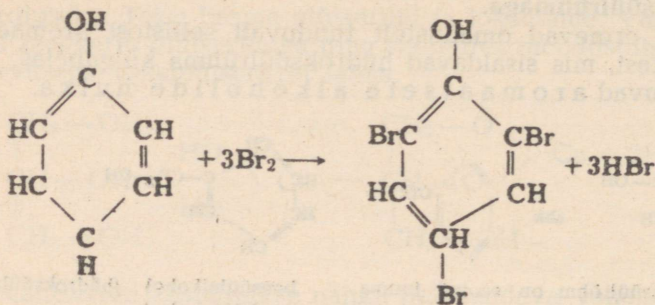


Alkoholid leelistega ei reageeri. Fenooli reageerimine leelistega osutab sellele, et fenoolil on happelisi omadusi (sellest on tingitud ka fenooli teine nimetus — karbolhape). Fenool on niivõrd nõrkade happeliste omadustega, et isegi selline nõrk hape nagu süsihape on temast keemiliselt aktiivsem ja tõrjub ta fenolaadist välja.

Fenooli määramiseks kasutatakse raud(III)kloriidi lahust ja broomivett.

Katse 2. Lisame 1%-lisele fenooli lahusele mõned tilgad raud(III)kloriidi lahust. Lahus värvub lillakaks.

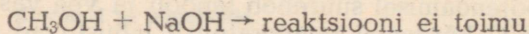
Katse 3. Lisame fenooli lahusele broomivett. Reaktsiooni tulemusena moodustub valge lahustumatu tribromofenool:



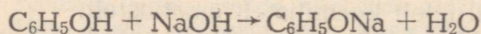
Hüdroksüülrühma mõjul muutuvad benseenituumaa vesiniku aatomid liikuvamaks ja neid saab kergemini asendada broomi aatomitega. Benseen ise aga tavalistel tingimustel broomiga ei reageeri. Seega avaldab siis hüdroksüülrühm mõju benseenituumaa vesiniku aatomitele.

Teatavasti kuulub nii alkoholide kui ka fenoolide koostisse hüdroksüülrühm. Fenoolides on ta seotud aromaatses süsivesiniku radikaaliga (benseenituumaga).

Alkoholid leelistega ei reageeri:



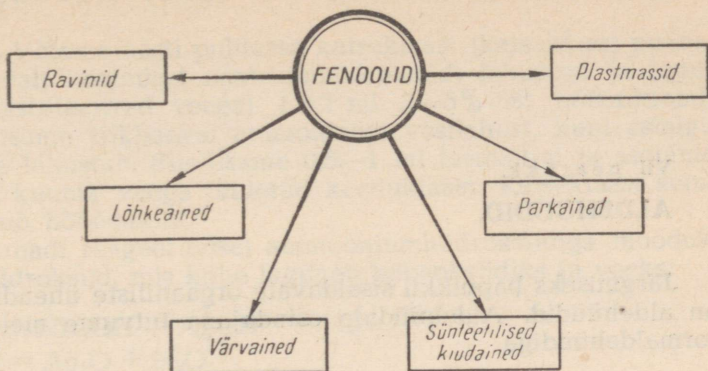
Fenool aga reageerib:



Selle põhjal võib otsustada, et benseenituumaa mõjul muutub hüdroksüülrühma vesinik asendatavaks.

Fenooli puhul ilmnevad aatomite vastastikused mõjutamised molekulis: hüdroksüülrühm mõjutab benseenituumaa vesiniku aatomeid, mistõttu viimased on kergesti asendatavad näiteks broomi aatomitega (erinevus benseenist); benseenituumaa muudab aga hüdroksüülrühma vesiniku kergesti asendatavaks (erinevus alkoholidest).

Fenoolidest valmistatakse mitmesuguseid ravimeid (aspiriin, salitsüülhape, fenatsetiin, salool jt.), lõhkeaineid (meliniit), värvaineid jm. Suurtes kogustes kasutatakse fenooli plastmasside (fenoplastide) ja sünteetiliste kiudainete (nailon, kaproon) tootmisel. Tugevate antiseptiliste (mikroobe hävitavate) omaduste tõttu kasutatakse fenooli meditsiinis desinfitseeriva aina (tavaliselt 3%-lise lahusega «karboli» nime all). Samal põhjusel immutatakse



Joonis 58. Fenoolide kasutusvõimalusi.

ka hoonete puitosi, aiaposte, liipreid jm., et kaitsta neid mädanemise eest. Fenoolid tekivad ka liha suitsutamisel ning antiseptiliste omaduste tõttu takistavad selle roiskumist.

Fenoolide tootetakse näiteks kivisöetõrvast. Meie vabariigis on fenoolide tootmise lähteaineks põlevkivi utmisel saadavad põlevkiviõlid. Sünteetiliselt toodetakse fenooli benseenist.

Fenoolide kasutusalasid iseloomustab joonis 58.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mille poolest erinevad fenoolid alkoholidest?
2. Seletada fenooli näitel aatomite vastastikust mõju molekulides.
3. Jutustada fenooli kasutusaladest.
4. Kirjutada keemiline võrrand kaaliumfenolaadi tekkimise kohta.
5. Mitu grammi 10% -list naatriumhüdrosiidi lahust on vaja 0,5 mooli naatriumfenolaadi valmistamiseks?
6. Naatriumfenolaadi lahusest juhiti läbi süsinikdioksiidi. Seletada, miks muutub lahus seejuures häguseks. Kirjutada reaktsiooni võrrand.
7. Segati 100 g 2% -list fenooli lahust 50 g 2,5% -lise naatriumhüdrosiidi lahusega. Millist ainet on võetud liiaga?
8. Mitu grammi tribromofenooli moodustub broomivee reageerimisel 50 g 0,5% -lise fenooli lahusega?
9. Mitu grammi broomi reageerib 100 ml 0,1 m fenooli lahusega?
10. Arvutada, mitu grammi fenooli tekib 23,2 g naatriumfenolaadi reageerimisel soolhappega.
11. 0,5% -list karbolhapet kasutatakse desinfitseeriva ainenä. Arvutada, kui palju fenooli ja vett on vaja poole kilogrammi sellise lahuse valmistamiseks.

VII peatükk.

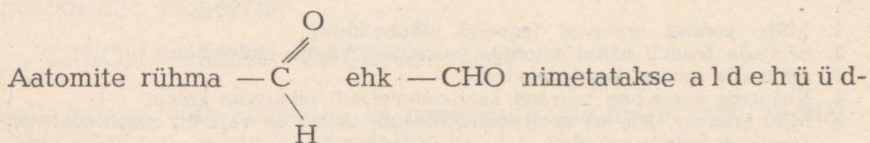
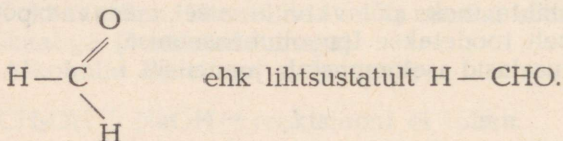
ALDEHÜÜDID.

Järgmiseks hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite klassiks on aldehüüdid. Aldehüüdide esindajana tutvume metanaali ehk formaldehüüdiga.

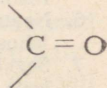
§ 1. METANAAL EHK FORMALDEHÜÜD.

1. Metanaali molekuli ehitus.

Metanaali molekulivalem on CH_2O . Arvestades, et süsinik on neljavalentne, hapnik kahe- ja vesinik ühevalentne, saame koostada metanaali struktuurivalemi:



rühmaks. Aldehüüdrühmas sisalduvat aatomite rühma nimetatakse karbonüülrühmaks.



2. Metanaali omadused.

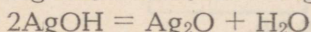
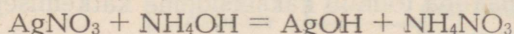
Metanaal on toatemperatuuril terava uimastava lõhnaga mürgine gaas, mis lahustub hästi vees. Tema 40%-list vesilahust nimetatakse formaliiniks.

Metanaal on võrdlemisi reaktsioonivõimeline ühend. Talle on iseloomulikud oksüdeerumis-, liitumis-, polümerisatsiooni- ja kondensatsioonireaktsioonid.

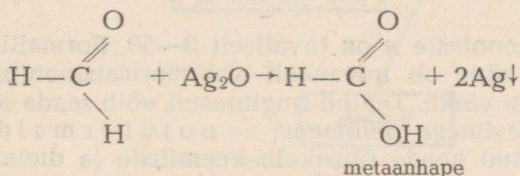
Oksüdeerumisreaktsioonid.

Katse 1. Võtame hästi puhtasse katseklaasi (katseklaasi puhastame eelnevalt keetmisel naatriumhüdrosiidide lahusega ja loputame siis destilleeritud veega) 1—2 ml 2—5%-list hõbenitraadi lahust ja lisame tilkhaaval ammoniaagi vesilahust, kuni esialgu tekkiv sade lahustub. Siis lisame 0,5—1 ml formaliini ja asetame katseklaasi kuuma veega täidetud keeduklaasi. Katseklaasi seinetele sadestub hõbedakiht.

Hõbenitraadi reageerimisel ammooniumhüdrosiidiga moodustub hõbehüdrosiid, mis kohe laguneb hõbeoksiidiks ja veeks:



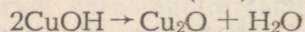
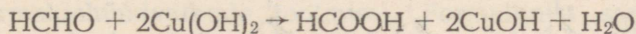
Metanaal oksüdeerub väga kergesti. Ta on võimeline ühinema isegi metallioksiidide koostisse kuuluva hapnikuga:



Reaktsioonil oksüdeerub metanaal metaanhappeks ja hõbe taandub. Eralduv hõbe sadestub tavaliselt reaktsiooninõu (katseklaasi) seinetele ilusa läikiva kihina. Seepärast nimetatakse seda reaktsiooni hõbepeegli reaktsiooniks ning kasutatakse peeglite valmistamisel. See reaktsioon on iseloomulik kõikidele aldehyüdidele.

Hõbepeegli reaktsiooni kasutatakse aldehyüdide avastamiseks.

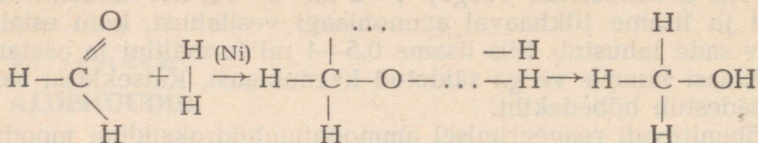
Katse 2. Võtame katseklaasi 1—2 ml formaliini lahust, lisame 3—4 ml 5%-list naatriumhüdrosiidide lahust ja tilkhaaval 2—3%-list vasksulfaadi lahust, kuni moodustub sade, mis segamisel ei lahustu. Soojendame lahust keemiseni. Algul moodustub kollase värvusega vask(I)hüdrosiid, mis laguneb punase värvusega vask(I)oksiidiks ja veeks:



Antud reaktsioonil oksüdeerib metanaali metaanhappeks vask(II)hüdrosiid, mis taandub ise samaaegselt vask(I)hüdrosiidiks. Ka seda reaktsiooni kasutatakse aldehyüdrühma tõestamiseks.

Liitumisreaktsioon.

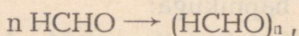
Katalüsaatorite juuresolekul ja kõrgemal temperatuuril ühineb metanaal vesinikuga, moodustades metanooli:



Vesiniku liitumine metanaaliga toimub kaksiksideme katkemisega.

Polümerisatsioonireaktsioon.

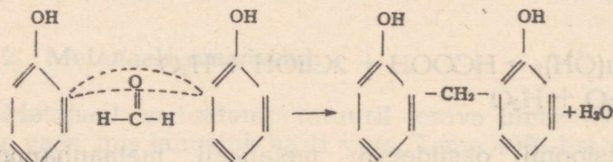
Metanaal polümeriseerub kergesti:



kuujuures polümerisatsiooniasuste n on tavaliselt 3–50. Formaliini-pudelites esinev valge aine on metanaali polümerisatsiooniprodukt, milles n väärtus on väike. Teatud tingimustel võib saada aga suure polümerisatsiooniasmega polümeeri — polüformaldehüüdi —, mis on tuntud heade füüsikalise-keemiliste ja dielektriliste omaduste poolest. See kõrgmolekulaarne aine on väga vastupidav painutamisele ja kulumisele, seepärast kasutatakse teda isegi kuullaagrite ja hammasrataste valmistamisel, samuti mitmesuguste laiatarbekaupade (kammide, täitesulepeade, seebikarpide jm.) tootmisel.

Kondensatsioonireaktsioon.

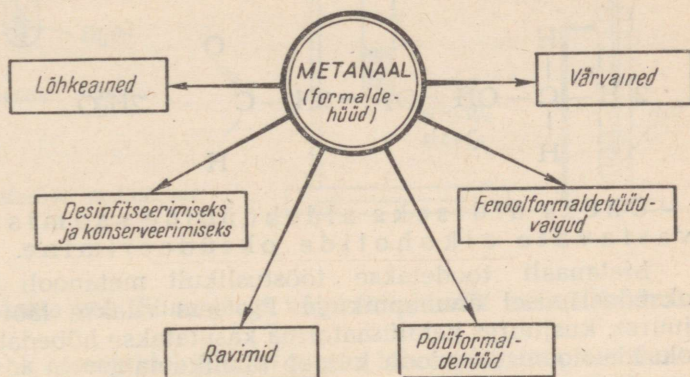
Metanaali reageerimisel fenooliga kulgeb reaktsioon nii, et aldehüüdrühma hapniku aatom ühineb kahe vesiniku aatomiga kahest fenooli tuumast, moodustades vee molekuli. Fenooli tuumad seotakse —CH₂— rühma abil. Kondensatsioonireaktsiooni võib avaldada järgmise keemilise võrrandiga:



Metanaali kondensatsioonireaktsioonidega tutvume lähemalt fenoolformaldehüüdvaikude käsitlemisel.

3. Metanaali kasutamine.

Kõige rohkem kasutatakse metanaali fenoolformaldehüüdvaikude tootmisel. Peale selle kasutatakse teda värvainete valmistamisel, ruumide, rõivaste jm. desinfitseerimiseks, seemnevilja puhitamiseks ja anatoomiliste preparaatide konserveerimiseks. Metanaal ühineb pisikute ja seente valguga, mõjudes neisse hävitavalt.



Joonis 59. Metanaali kasutusalasid.

Sellel omadusel põhinebki tema desinfitseeriv ja konserveeriv toime. Metanaali reageerimisel ammoniaagiga moodustub urotropiin, s. o. ravim, mida esimesena sai ja kirjeldas A. Butlerov. Organismis laguneb urotropiin uuesti ammoniaagiks ja metanaaliks ning viimase desinfitseeriva toime tõttu kasutataksegi urotropiini neeruhaiguste ja gripi ravil. Urotropiini ja kaltsiumkloriidi ühendi kaltseksiga ravitakse külmetushaigusi. Urotropiini reageerimisel lämmastikhappega saadakse tugevajõuline lõhkeaine — heksogeen. Kuivpõletusaine, mida kasutatakse turistipliitides, on urotropiin (tablettides).

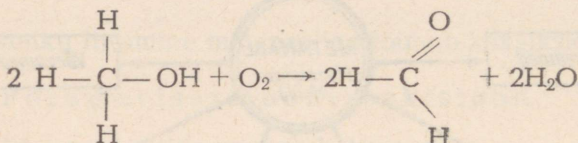
1963. a. valmis Kiviõli kombinaadis tehnilise formaliini tsehh. Saadavat formaliini võib kasutada polüformaldehüüdi ja fenoolformaldehüüdvaikude tootmisel. Formaliinist saadakse Kohtla-Järvel karbamiidformaldehüüdvaiku, mida kasutatakse puitlaastplaatide valmistamisel.

§ 2. ALDEHUÜDIDE SAAMINE.

1. Metanaali saamine.

Katse 1. Võtame katseklaasi 1—2 ml metanooli ja asetame sellesse põleti leegis hõõguma aetud vasktraadist spiraali (joonis 60). Tutvume eralduva aine lõhnaga.

Metanooli oksüdatsioonireaktsioonil õhuhapnikuga on katalüsaatoriks vask:



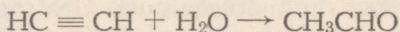
Üheks üldiseks aldehüüdide saamisviisiks on vastavate alkoholide oksüdeerimine.

Metanaali toodetakse tööstuslikult metanooli katalüütilisel oksüdeerimisel õhuhapnikuga. Protsess viiakse läbi 550—600° C juures, kusjuures katalüsaatorina kasutatakse hõbedat, mille puhul oksüdatsioonireaktsioon kulgeb täielikumalt.

2. Etanaali ehk atsetaldehüüdi saamine ja omadused.

Etanaali võib saada etanoolist analoogiliselt metanaali saamisele. Tavaliselt toodetakse etanaali aga nii laboratoorselt kui ka tööstuslikult etüüni hüdratiseerimisel, nn. Kutšerovi reaktsioonil.

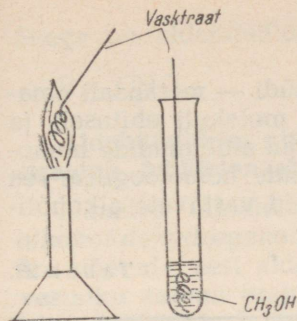
Väljapaistev vene keemik M. Kutšerov tegi kindlaks, et etüün liitub madalal temperatuuril elavhõbedasoolade juuresolekul (viimased toimivad katalüsaatorina) veega ja moodustab etanaali. Etüüni reageerimist veega kujutab järgmine keemiline võrrand:



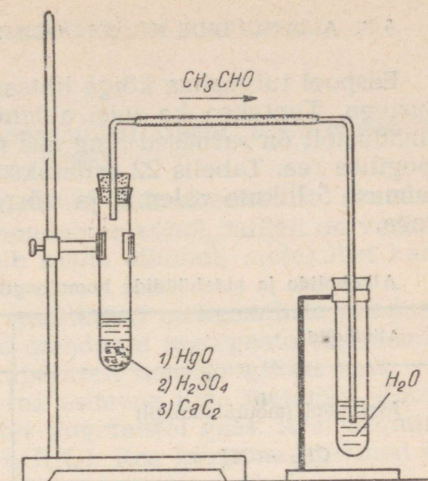
Katse 2. Võtame katseklaasi veidi elavhõbeoksiidi, lisame lahjendatud väävelhapet (1 : 3) ja soojendame keemiseni. Siis asetame katseklaasi mõned kaltsiumkarbiidi tükid, suleme katseklaasi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru, ja asetame gaasijuhtetoru otsa teise katseklaasi külma vette (joonis 61).

Kaltsiumkarbiidi reageerimisel väävelhappes sisalduva veega tekib etüün. Väävelhappes reageerimisel kattuvad aga kaltsiumkarbiidi tükid kaltsiumsulfaadi kihiga, mistõttu ka etüün eraldub rahulikult. Väävelhappe toimel elavhõbeoksiidisse moodustub elavhõbesulfaat, mis on katalüsaatoriks etüüni hüdratiseerimisel.

Keedame lahust 6—8 minutit, tekkiv etanaal aurustub ja kondenseerub osaliselt teises katseklaasis külmas vees. Seal võib seda



Joonis 60. Metanaali saamine.



Joonis 61. Kutserovi reaktsiooni läbiviimine.

kindlaks määrata kas lõhna järgi või vesilahusest vask(II)hüdrosiidiga.

Etanaal ehk atseetaldehüüd on terava lõhnaga (meenutab õunte lõhna) värvuseta vedelik, mille keemispunkt on $+21^{\circ}\text{C}$. Ta on tähtsaks keemiatööstuse saaduseks, kuna tema redutseerimisel saadakse etanooli, oksüdeerimisel aga äädikhapet. Etanaali polümersatsioonisaadusi kasutatakse ravimina ja nn. kuiva piirituse nime all kütusena.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Nimetada metanaali a) füüsikalisi, b) keemilisi omadusi.
2. Milles seisneb hõbepeegli reaktsiooni olemus?
3. Kuidas saadakse formaldehüüdi tööstuses ja milleks teda kasutatakse?
4. Milles seisneb Kutserovi reaktsiooni olemus?
5. Kirjutada a) metanooli, b) etanooli, c) propanooli oksüdatsioonireaktsioonide võrrandid vastavate aldehüüdide saamiseks.
6. Kirjutada hõbepeegli reaktsiooni võrrand, kui aldehüüdiks on etanaal.
7. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$;
 - b) $\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;
 - c) $\text{HCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$.
8. On antud a) glütseriin ja b) formaliin. Tõestada need iseloomulike reaktsioonide abil.
9. Kui palju metanooli kulub 0,1 mooli metanaali saamiseks, kui saagis on 90%?
10. Mitu kilogrammi 40%-list formaliini võib saada ühe kilogrammi metanooli täielikul oksüdatsioonil, kui kadusid ei esine?
11. 100 g metanooli oksüdatsioonil moodustuv etanaal lahustati 500 g vees. Mitme protsendiline lahus saadi sel juhul?
12. 10 kg 40%-lisest formaliinist ja 3 tonnist veest valmistati lahus seemnevilja puhtimiseks. Leida valmistatud lahuse protsendiline kontsentratsioon.

§ 3. ALDEHÜÜDIDE HOMOLOOGLINE RIDA.

Eespool tutvusime kõige lihtsama aldehyüdi — metanaali omadustega. Tuntakse ka teisi aldehyüde, mis molekuli ehituselt ja omadustelt on sarnased ning mis moodustavad aldehyüdide homoloogilise rea. Tabelis 22 esitatakse aldehyüdide homoloogilise rea esimese 5 liikme valemid ja võrreldakse neid vastavate alkoholidega.

Tabel 22.

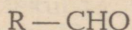
Alkoholide ja aldehyüdide homoloogiline rida.

| Alkoholid | Aldehyüdid |
|---|---|
| Metanool (metüülalkohol) $\text{CH}_3 - \text{OH}$ | Metanaal (formaldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |
| Etanool (etüülalkohol) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ | Etanaal (atseetaldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |
| Propanool (propüülalkohol) $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{OH}$ | Propanaal (propioon-aldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |
| Butanool (butüülalkohol) $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}$ | Butanaal (võialdehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |
| Pentanool (amüülalkohol) $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{OH}$ | Pentanaal (palderjan-aldehyüd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ |

Aldehyüdide struktuurivalemist selgub, et nad sisaldavad

rühma $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$, mis on aldehyüdide funktsionaalseks rühmaks.

Seega on aldehüüdidel järgmine üldvalem:



Aldehüüdideks nimetatakse orgaanilisi aineid, mille molekulis sisaldub funktsionaalne rühm — CHO.

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

Aldehüüdide homoloogilise rea liikmed on keemiliste omaduste poolest ühesugused, füüsikalised omadused (agregaatolek, keemispunkt jne.) muutuvad aga korrapäraselt homoloogilises reas.

Aldehüüdide homoloogilise rea esimene liige metanaal (formaldehüüd — HCHO) on tavalistel tingimustel gaas. Rea järgmine liige on vedelik — etanaal (CH₃CHO). Rea kõrgemad liikmed on aga tahked ained.

Tabel 23.

Aldehüüdide füüsikalised omadused.

| N'imetus | Valem | Keemispunkt | Erikaal |
|------------------------------|---|-------------|---------|
| Metanaal (formaldehüüd) | HCHO | -21 | 0,815 |
| Etanaal (atsetaldehüüd) | CH ₃ CHO | +21 | 0,783 |
| Propanaal (propioonaldehüüd) | CH ₃ CH ₂ CHO | +49 | 0,807 |
| Butanaal (võialdehüüd) | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO | +75 | 0,817 |

Siit järeldub, et aldehüüdide agregaatolek oleneb aldehüüdi molekulkaalust, ehk täpsemalt, süsiniku aatomite arvust molekulis. Ka keemispunkt suureneb koos süsiniku aatomite arvu kasvuga. Aldehüüdid on veest kergemad.

Keemiliste omaduste poolest on aldehüüdid väga reaktsioonivõimelised ühendid. Neile on iseloomulikud eriti järgmised reaktsioonid: 1) liitumisreaktsioonid: katalüsaatorite toimel reageerivad vesinikuga, taandudes alkoholiks; 2) oksüdatsioonireaktsioonid: reageerimisel hapnikuga moodustavad orgaanilise happe.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada metanooli, etanooli, propanooli ja butanooli oksüdatsioonireaktsioonide võrrandid.
2. Kirjutada aldehüüdide homoloogilise rea viie esimese liikme struktuurivalemid.
3. Iseloomustada aldehüüdide homoloogilise rea liikmete füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
4. Kirjutada metanaali, etanaali, propaanaali ja butanaali hüdrogeenimisreaktsioonide võrrandid ja nimetada reaktsioonisaadused.

5. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$;
 - b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
 - c) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.
6. Arvutada metanaali tihedus õhu suhtes.
7. Mitu grammi metanooli peab oksüdeeruma, et tekiks 20 g metanaali?
8. Arvutada hapniku ruumalaline kogus, mis kulub 5 l metanaali oksüdeerimiseks sipelghappeks.
9. Kui palju lähteaineid kulub Kutšerovi reaktsioonil, et valmistada 6,6 kg etanaali?
10. Mitu kilogrammi äädikhapet tekib 3,3 kg etanaali oksüdeerimisel?

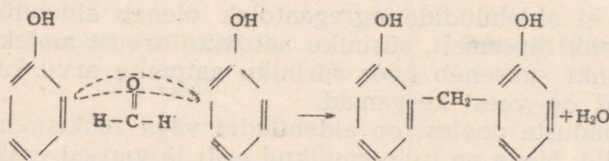
§ 4. FENOOLFORMALDEHÜÜDVAIGUD.

Fenoolformaldehüüdvaike valmistatakse fenooli ja formaldehüüdi (metanaali) kondensatsioonireaktsioonil. Reaktsioonil saadava vaigu omadused sõltuvad lähteainete vahekorrast ja kasutatud katalüsaatoritest.

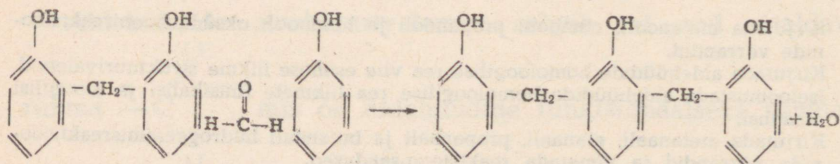
Katse 1. Võtame suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli ja 5 ml formaliini (metanaali 40%-list lahust). Seejärel lisame 6—7 tilka lahjendatud soolhapet (10—15%-line soolhape). Soojendame katseklaasi põleti jahedamas leegiosas mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Siis lõpetame soojendamise ja laseme lahusel kihistuda: alumise kihi moodustab fenoolformaldehüüdvaik, ülemise — vesi. Kallame veekihi pealt ära ja laseme helekollasel vaigul tarduda katseklaasis või valame ta klaasplaadile.

Osa vaigust lahustame etanoolis või atsetoonis.

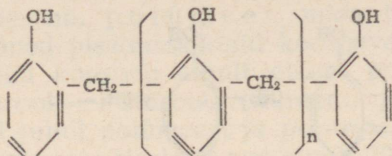
Fenoolformaldehüüdvaigu moodustamise selgitamiseks vaatleme kõigepealt, milles seisneb kondensatsioonireaktsiooni olemus:



Nagu näeme, ühineb hapniku aatom metanaali molekulist kahe vesiniku aatomiga kahest benseenituumast ja moodustab vee molekuli. Benseenituumad seotakse aga seejuures aatomirühma —CH₂— abil:



Tekkinud ühend reageerib edasi uue formaldehüüdi ja fenooli molekuliga. Niiviisi aatomite ahel kogu aeg pikeneb ja reaktsiooni lõppsaaduse võime kirjutada järgmisel kujul:



Esimesest reaktsiooni võrrandist näeme, et iga reageeriva formaldehüüdi molekuli kohta eraldub kondensatsioonireaktsioonil üks vee molekul. Kuna kondensatsioonireaktsioon toimub paljude molekulide vahel, siis nimetatakse seda reaktsiooni polükondensatsiooniks.

Polükondensatsioonireaktsiooniks nimetatakse kõrgmolekulaarsete ühendite moodustumise protsessi madalmolekulaarsetest ainetest, mis kulgeb kõrvalproduktide (näiteks H_2O) eraldumisega.

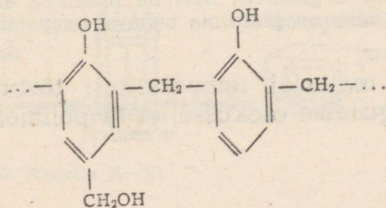
Kui kasutame polükondensatsioonil fenooli ühelulka ja happelist katalüsaatorit, siis moodustub ülalkirjutatud valemiga fenoolformaldehüüdvaik, milles n arvuline väärtus on kuni 12. Niisugust võrdlemisi madala molekulaaluga lineaarse struktuuriga vaiku nimetatakse **novolakks**. Novolakks lahustub etanoolis ja atsetoonis. Soojendamisel ta pehmeneb ja muutub plastiliseks, jahtumisel aga kõveneb uuesti. Seega kuulub ta termoplastiliste vaikude hulka.

Termoplastilised vaigud pehmenevad soojendamisel ja muutuavad plastiliseks; jahtumisel aga kõvenevad uuesti ning säilitavad seejuures oma esialgsed omadused.

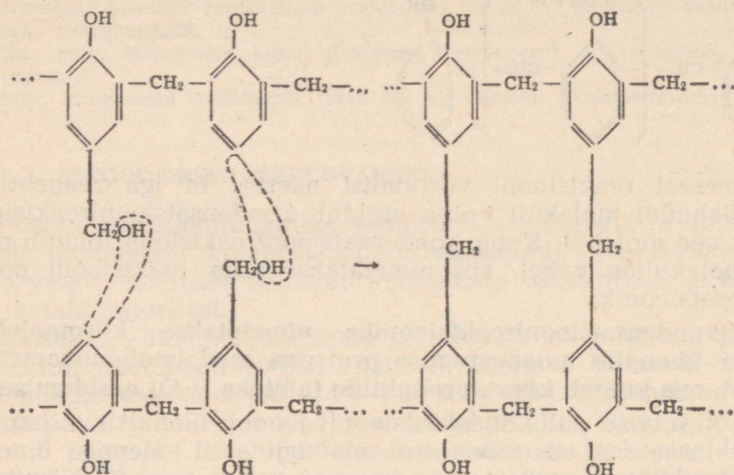
Katse 2. Võtame suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli, 7,5 ml formaliini ja 1—1,5 ml kontsentreeritud ammoniumhüdrosiidi lahust. Soojendame katseklaasi ettevaatlikult mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Laseme siis jahtuda ning kihistuda: alumise kihi moodustab vaik, ülemise vesi. Valame vee vaigu pealt ära ning laseme vaigul tarduda (tardumiseks võib vaigu katseklaasist välja kallata).

Polükondensatsioonireaktsioon aluseliste katalüsaatorite juuresolekul metanaali (formaldehüüdi) liiaga kulgeb teisiti kui novolakksvaigu tekkimisel.

Metanaali liia puhul tekib näiteks järgmise struktuuriga molekul:



Saadud vaiku nimetatakse resoolvaiguks. Kuumutamisel muutub resoolvaik resiidiks. Ahelstruktuuriga molekulid, mis tekivad resoolvaigu puhul, reageerivad ja moodustavad kolmemõõtmelise struktuuriga molekuli (resiidi):



Katse 3. Võtame ühte katseklaasi tükikese novolakkvaiku ja teise niisama palju resoolvaiku. Kuumutame mõlemat katseklaasi ja jälgime, millised muutused toimuvad. Kas mõlemad vaigud sulavad?

Resoolvaik on termoreaktiivne.

Termoreaktiivsed vaigud soojendamisel ei pehmene, vaid lähevad mittesulavasse ja lahustumatusse olekusse.

§ 5. FENOOLFORMALDEHÜÜDPLASTMASSID.

Plastmassideks nimetatakse selliseid orgaanilisi kõrgmolekulaarseid aineid, mida saab töödelda pressimisel, rõhu all valamisel, stantsimisel, valtsimisel või mõnel muul plastilisel meetodil.

Plastilisuse all mõistetakse keha omadust muuta välisjõudude mõjul oma kuju ja säilitada omandatud kuju ka pärast välisjõudude mõju lakkamist. Igapäevast elust tunneme savi plastilisust, mis võimaldab vormida temast mitmesuguseid esemeid. Aine plastilisus esineb ainult teatud tingimustel. Savi on plastiline ainult niiskena, kuivamisel ta plastilisus kaob, vaha on plastiline teatava temperatuuri juures jne.

Esemete vormimisel viiakse materjal temperatuuri tõstmise või rõhu suurendamise teel niisugusesse olekusse, et ta pehmeneb

ja muutub plastiliseks. Siis vormitakse temast ese ning viiakse seejärel jahutamise või edasise soojendamise abil mitteplastilisse olekusse.

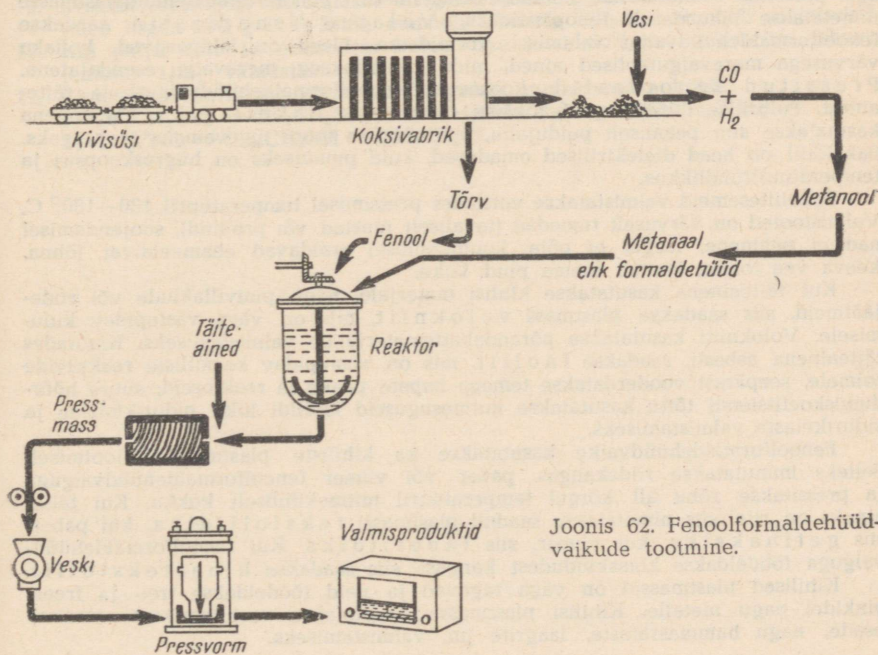
Plastmasside põhiliseks koostisosaks on kõrgmolekulaarne aine, nn. polümeer, mida tihti nimetatakse ka vaiguks. Mõned plastmassiliigid koosnevadki ainult vaigust, näiteks polüeteen koosneb ainult eteeni polümerisatsiooni saadusest, polüstürool — stürooli (stüreeni) polümerisatsiooni saadusest jne. Sel juhul polümeeri ja plastmassi mõisted kattuvad. Enamik teisi plastmasse sisaldab aga ainult 20—60% vaiku, ülejäänud on muud komponendid. Üldjuhul koosneb plastmass järgmistest koostisosadest: 1) vaik, 2) täiteaine, 3) plastifikaator ja 4) värvaine.

Vaik on sideaineks. Ta on ühtlasi plastmassi tähtsaimaks koostisosaks, mille järgi nimetatakse mõnikord ka vastavat plastmassi (näiteks fenoolformaldehüüdplastmasside puhul on sideaineks fenoolformaldehüüdvaik).

Täiteaineteks kasutatakse puidujahu, paberit, riidet, asbesti, peenestatud marmorit jm. Täiteained suurendavad plastmassi mehhaanilist tugevust ja alandavad plastmassi omahinda.

Plastifikaatorid muudavad plastmassi elastsemaks ja painduvamaks. Plastifikaatoritena kasutatakse tavaliselt mitmesuguseid vedelikke, näiteks riitsinusõli.

Värvaineid kasutatakse plastmassesemetele soovitava värvuse andmiseks.



Joonis 62. Fenoolformaldehüüdvaikude tootmine.

Plastmasside tootmise igakülgele laiendamisele osutati suurt tähelepanu NLKP Keskkomitee 1963. a. detsembrileenumil. 1970. aastaks suureneb sünteetiliste vaikude ja plastmasside toodang, võrreldes 1963. aastaga, 6 kuni 6,9 korda, s. o. 3,5 kuni 4 miljoni tonnini. Niisugune toodangu tõus on tähtis selleks, et rahuldada kõikide rahvamajandusharude vajadused plastmasside järele. Üheski teises materjalis pole ühendatud nii palju mitmekülgeid ja hinnatavaid omadusi kui plastmassides. Plastmass võib olla tugev nagu metall, läbipaistev nagu klaas, elastne nagu kumm või kerge nagu kork. Plastmasse võib pressida ja valada vormidesse, keevitada, venitada lintideks, lõigata ja värvida kõige erinevates toonides. Kõik need omadused muudavad plastmassid asendamatuks mitmesuguste tarbeesemete tootmisel. Nad on kerged, vastupidavad, kuuma- ja happekindlad, isoleerivad heli ja soojust. Plastmasside kasutamise ulatust iseloomustavad kas või faktid, et turboreaktiivreisilennukil TU-104 on 120 000, sõiduautol aga üle 200 plastmasside detaili. Niisugused tarbeesemed, nagu täitesulepea, laualamp, telefoniaparaat, laudlina, kausid, elektrilülidid, lambipesad ja laearmatuur on valmistatud mitmesugustest plastmassidest.

Üheks vanemaks, kuid ka tänapäeval üheks levinumaks plastmassiks on fenoolformaldehüüdplastmassid. Fenoolformaldehüüdvaikudest toodetakse plastmasse kas ilma täiteaineteta või täiteainetega. Esimesi nimetatakse valatud, teisi aga pressitud fenoolformaldehüüdplastmassideks. Fenoolformaldehüüdplastmasse nimetatakse lühendatult fenoplastideks. Valatud fenoplastid saadakse fenoolformaldehüüdvaigu valamisel vormidesse. Need on läbipaistvad, kollaka värvusega merevaigutaolised ained, mida kasutataksegi merevaigu asendajatena. Pressitud fenoplastid koosnevad fenoolformaldehüüdvaigust ja täiteainest. Pulbrilise täiteainega fenoplasti nimetatakse bakeliidiks. Täiteainena kasutatakse siin peamiselt puidujahu, mis muudab toote tugevamaks ja kergeks. Bakeliidil on head dielektrilised omadused, kuid puuduseks on hügroskoopsus ja temperatuuritundlikkus.

Bakeliitesemede valmistatakse vormides pressimisel temperatuuril 130—180° C. Valmistooted on värvuselt tumedad (tavaliselt mustad või pruunid), soojendamisel nad ei pehmene, leegis ei põle, kuumutamisel eraldavad ebameeldivat lõhna, keeva vee toimel kaotab eseme pind läike.

Kui täiteainena kasutatakse kiulisi materjale, nagu puuvillakiude või riidejätmeid, siis saadakse plastmass volokniit, mis on väga vastupidav kulumisele. Volokniiti kasutatakse põrandakattematerjalide valmistamiseks. Kasutades täiteainena asbesti, saadakse faoliit, mis on vastupidav keemiliste reaktiivide toimele, seepärast vooderdatakse temaga hapete paake ja reaktoreid; suure hõrdumiskoeffitsiendi tõttu kasutatakse mitmesuguseid faoliidi liike piduriklotside ja siduriketaste valmistamiseks.

Fenoolformaldehüüdvaike kasutatakse ka kihiliste plastmasside tootmisel. Selleks immutatakse riidekangas, paber või vineer fenoolformaldehüüdvaiguga ja pressitakse rõhu all kõrgel temperatuuril mitmekihiliselt kokku. Kui täiteaineks on riie, siis nimetatakse saadud plastmassi tekstoliidiks, kui paber, siis getinaksiks, kui vineer, siis faneriidiks. Kui fenoolformaldehüüdvaiguga töödeldakse klaaskiududest kangast, siis saadakse klaastekstoliit.

Kihilised plastmassid on väga tugevad ja neid töödeldakse trei- ja freespinkidel nagu metalle. Kihilisi plastmasse kasutatakse vastutusrikaste masinaosade, nagu hammasrataste, laagrite jm. valmistamiseks.

Plastmassiks on ka kunstsarv ehk galaliit, mida valmistatakse kaseiini töötlemisel metanaaliga. Galaliidist tehakse nõo, kamme jne. Ta on pikka aega olnud sarve, elevandiluu ja merevaigu aseaineks. Tänapäeval galaaliidi tootmine väheneb.

Liivast ja fenoolformaldehüüdvaigust valmistatakse metallivaluvorme, mille kasutamisel saadakse suurendatud täpsusega metallivalu tooteid. Valatud esemed on nii sileda pinnaga, et järgnev töötlemine võib ära jääda.

Fenoolformaldehüüdvaigu (novolakkvaigu) lahust etüülalkoholis nimetatakse piirituslakiks.

Kohtla-Järve V. I. Lenini nimelises Põlevkivikombinaadis toodetakse fenoolformaldehüüdvaiku. Fenooli saadakse sama kombinaadi põlevkiviõli töötlemise tsehhist, metanaali aga Kiviõli kombinaadi formaliini tsehhist.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on plastmassid?
2. Mis on a) polümeer, b) plastmass?
3. Millistest komponentidest koosneb plastmass? Iseloomustada neid ükshaaval.
4. Milline erinevus on a) valatud fenoplastide ja b) pressitud fenoplastide vahel?
5. Mis on a) volokniit, b) faoliit, c) tekstoliit, d) getinaks, e) faneriit, f) klaas-tekstoliit, g) piirituslakk?
6. Jutustada plastmasside kasutamisest igapäevases elus.
7. Arvutada 1 kg 12⁰/₀-lise formaldehüüdi lahuse valmistamiseks vajalik 40⁰/₀-lise formaldehüüdi lahuse ja vee hulk.
8. Mitu grammi metanooli tuleb oksüdeerida metanaaliks, et saada 0,1 kg 40⁰/₀-list formaliini?
9. Desinfitseerimiseks kasutatakse 62⁰/₀-list etanooli lahust. Mitu grammi vett tuleb lisada 200 g 96⁰/₀-lisele etanooli lahusele 62⁰/₀-lise etanooli saamiseks?
10. Kui palju vett ja glütseriini kulub ühe liitri 60⁰/₀-lise glütseriini lahuse (erikaal 1,15) valmistamiseks?
11. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
b) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

VIII peatükk

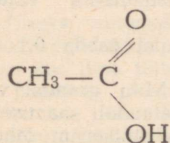
KARBOKSÜÜLHAPPED.

Eelmistes peatükkides tutvusime hapnikku sisaldavate orgaaniliste ühendite — alkoholide, fenoolide ja aldehüüdidega. Järgmiseks hapnikku sisaldavate orgaaniliste ainete rühmaks on karboksüülhapped.

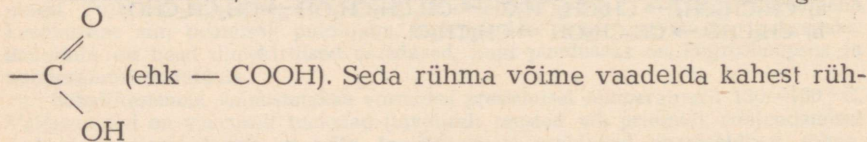
§ 1. ETAANHAPE (ÄÄDIKHAPE).

1. Etaanhappe molekuli ehitus.

Etaanhappe CH_3COOH struktuurivalem on järgmine:



Sellest nähtub, et süsivesiniku radikaal on seotud rühmaga —



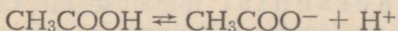
mast koosnevana: karbonüülrühmast $>\text{C}=\text{O}$ ja hüdrosüülrühmast $-\text{OH}$. Nende rühmade nimetustest tuledatakse nimetus karboksüülrühm ($-\text{COOH}$). Orgaanilised happed sisaldavad karboksüülrühma, seepärast nimetataksegi neid karboksüülhapeteks.

2. Etaanhappe füüsikalised omadused.

Puhas veevaba etaanhappe e. äädikhape on tavalisel temperatuuril värvusetu, terava lämmatava lõhnaga vedelik, mis keeb temperatuuril 118°C . Temperatuuril alla $+16,5^\circ$ on äädikhape tahke ja sarnaneb väliselt jääga. Sellist äädikhapet nimetatakse jäääädikhapeteks. Äädikhape seguneb veega hästi.

3. Etaanhappe keemilised omadused.

Etaanhappe on elektrolüüt. Vesilahuses dissotsieerub ta ioonideks:

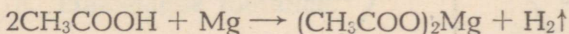


Etaanhappe dissotsiatsiooniate on väike: ta on nõrk hape, tunduvalt nõrgem kui enamik mineraalhappeid. Äädikhappe vesilahusel on happeline reaktsioon — ta muudab sinise lakmuse punaseks ja on hapu maitsega.

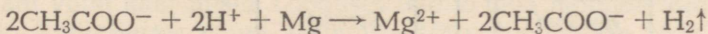
Dissotsiatsioonivõrrandist nähtub, et ainult üks vesinikioon eraldub etaanhappe molekulist, seega on etaanhape üheaaluline hape.

Katse 1. Võtame ühte katseklaasi veidi 2 n etaanhapet, teise katseklaasi niisama palju 2 n soolhapet ja lisame mõlemasse veidi magneesiumipulbrit. Jälgime vesiniku eraldumise intensiivsust.

Kuna etaanhape on nõrk hape, siis kulgeb vesiniku eraldumine metallide toimel aeglasemalt. Reageerimisel magneesiumiga eraldub vesinik ja moodustub sool — magneesiumetanaat (ehk magneesiumatsetaat):



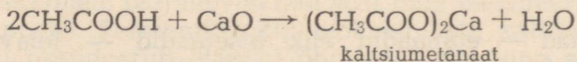
Ioonilisel kujul on reaktsiooni võrrand järgmine:



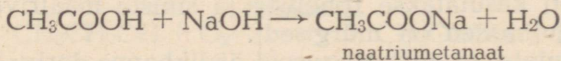
Metalli aatomid asendavad ainult karboksüülrühmadesse kuuluvaid vesiniku aatomeid, mitte aga neid vesiniku aatomeid, mis on seotud otseselt süsinikuga (radikaalis).

Etaanhappe reageerib aluste, paljude metallide, oksiidide ja sooladega.

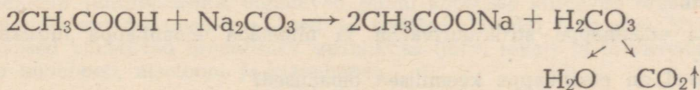
Etaanhappe reageerimisel aluseliste oksiididega moodustub vastav sool ja vesi:



Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka alustega:



Etaanhappe reageerimisel sooladega tekivad etaanhappe soolad — etanaadid ehk atsetaadid, kusjuures tõrjutakse välja nõrgem või lenduvam hape. Näiteks reageerimisel karbonaatidega eraldub süsihappe:

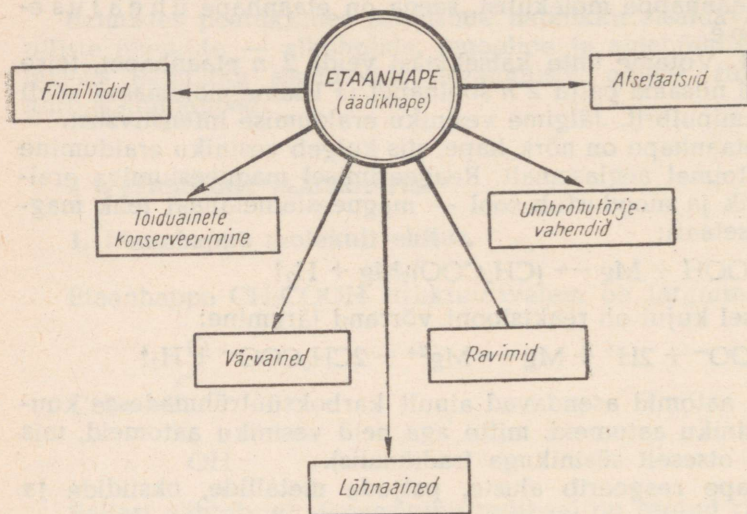


Reageerimisel alkoholidega moodustab etaanhape estreid.

4. Etaanhappe kasutamine.

Puhast kontsentreeritud etaan- ehk äädikhapet (umbes 80%-line) kaubastatakse äädikaessentsi nimetuse all. Lahjendatud äädikhapet kasutatakse maitseainena toiduvalmistamisel ja mõnede toiduainete konserveerimisel.

Suures koguses vajatakse äädikhapet mitmetes keemiatööstuse harudes. Äädikhapet kasutatakse atsetaatsiidi, mittesüttiva filmi, lõhnaainete, värvide (indigo), lakkide ja ravimite (aspiriin) valmistamiseks (joonis 63).



Joonis 63. Etaanhappe kasutusalasid.

Etaanhappe soolad — etanaadid ehk atsetaadid — leiavad samuti laialdast kasutamist tehnikas, põllumajanduses ja arstiteaduses. Alumiinium-, raud- ja kroomatsetaati tarvitatakse riide värvimisel. Vaskatsetaati kasutatakse roheliste ja siniste maalarvärvide valmistamisel (viimased on mürgised).

Viimasel ajal kasutatakse mitmesuguseid äädikhappe derivaate (näiteks trikloroetaanhapet — CCl_3COOH) efektiivsete umbrohutõrjevahenditena.

Küsimusi ja ülesandeid.

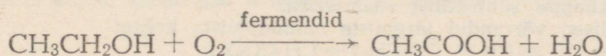
1. Kirjutada etaanhappe struktuurivalem ja nimetada etaanhappe füüsilisi omadusi.
2. Missugused on etaanhappe keemilised omadused?
3. Millega võib tõestada, et etaanhape on nõrk hape?
4. Milleks kasutatakse etaanhapet?

- Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$.
- Mitu grammi jää-äädikhapet on vaja 30 g 3⁰/₀-lise äädikhappe lahuse valmistamiseks?
- Mitu grammi jää-äädikhapet kulub 50 ml 10⁰/₀-lise äädikhappe (erikaal 1,013) valmistamiseks?
- 10 ml äädikhappe lahuse tiitrimiseks kulus 6 ml 0,5 n naatriumhüdrosiidid lahust. Mitu grammi äädikhapet sisaldas see lahus?
- Mitu milliliitrit 70⁰/₀-list äädikhapet (erikaal 1,069) on vaja 100 ml 5⁰/₀-lise äädikhappe (erikaal 1,006) valmistamiseks.
- Kirjutada keemilised võrrandid etaanhappe saamise kohta, lähtudes küllastunud süsivesinikust etaanist.
- On antud kaks katseklaasi, millest ühes on etaanhappe ning teises fenooli vesilahus. Tõestada antud ained neile iseloomulike reaktsioonide põhjal.
- Arvutada, mitu grammi naatriumetanaati tekib 18 g äädikhappe reageerimisel naatriumhüdrosiidiga.
- Mitu grammi magneesiumetanaati tekib magneesiumi reageerimisel 300 g 20⁰/₀-lise äädikhappega?
- Mitu kilogrammi äädikhapet saadakse 2,2 kg etanaali oksüdeerumisel, kui saagis on 86⁰/₀?

5. Etaanhappe tootmine.

Äädikhapet tunti juba kauges minevikus veiniäädikana, mida saadi veini käärimisel. Looduses leidub teda mõnede taimede mahlas. Äädikhappe suure tarbimise tõttu toodetakse teda tööstuslikult suurtes kogustes.

1. Etanooli sisaldavate vedelike äädikhappe line käärimine. Juba vanasti teati, et viinamarjaveini säilitamisel õhu käes muutus viimane aegamööda hapukaks, tekkis nn. veiniäädikas. Veiniäädika moodustumine on keerukas protsess, mis toimub teatud bakterite elutegevusel tekkinud fermentide mõjul. Õhus leidub alati nn. äädikabaktereid. Sattudes alkoholi keskkonda, paljunevad nad seal ning oksüdeerivad alkoholi äädikhappeks. Fermentide kui biokeemiliste katalüsaatorite juuresolekul oksüdeerub etanool õhuhapnikuga ning saadakse äädikhape. Üldkujul võime reaktsiooni võrrandi kirjutada järgmiselt:

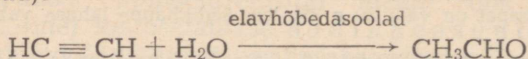


Lahjendatud äädikhape kontsentreeritakse destilleerimisega. Nii saadakse küllaldaselt kange hape.

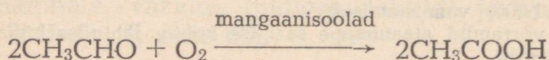
2. Puidu kuivdestillatsioon ehk utmine. Etaanhapet on võimalik saada ka puidu kuivdestillatsioonil. Puidu kuivdestillatsioonil, s. t. kuumutamisel õhu juurdepääsuta, lagunevad puidu koostisse kuuluvad orgaanilised ained. Seejuures moodustuvad gaasilised ja vedelad ühendid ning süsi. Vedelad utmissaadused kihistuvad õlitaoliseks vedelikuks (tõrv, tõkat) ja tõrvaveeks, mis sisaldab metanooli, atsetooni ja etaanhapet.

3. Sünteetiline tootmisviis. See meetod põhineb Kutšerovi reaktsioonil, mille kohaselt etüüni hüdratiseerimisel

elavhõbedasoolade juuresolekul moodustub etanaal (atsetaldehüüd):

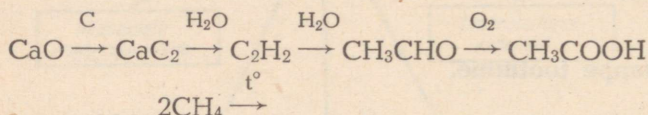


Etanaal oksüdeerub õhuhapniku toimel kergesti etaanhappeks. Seda reaktsiooni katalüüsivad mangaanisoolad:



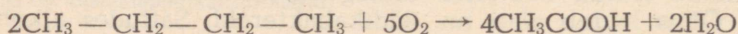
Seega on sünteetilise etaanhappe tootmiseks tarvis etüüni, vett ja õhuhapnikku.

Etüüni saadakse tööstuslikult kas kaltsiumkarbiidist või siis metaanist. Etaanhappe sünteetilist valmistamist võib kokkuvõtlikult kujutada järgmise skeemi abil:



See süntees näitab orgaaniliste ainete saamise võimalust anorgaanilistest.

Eespool kirjeldatud etaanhappe sünteetilise tootmisviisi puuduseks on protsessi mitmeastmelisus. Viimasel ajal on välja töötatud uus meetod, mille puhul lähteainena kasutatakse butaani. Butaani katalüütilisel oksüdeerimisel moodustub etaanhappe järgmise keemilise võrrandi kohaselt:



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjeldada äädikhappe saamist a) äädikhappelist käärimisel, b) puudu utmisel.
2. Kirjeldada äädikhappe sünteetilist saamisviisi.
3. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;
 - b) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$;
 - c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$.
4. Mitu liitrit a) hapnikku, b) õlku kulub 30 g etanaali oksüdeerimiseks?
5. Mitu a) grammi, b) milliliitrit vesinikku era'dub 6 g magneesiumipulbri reageerimisel äädikhappega?
6. Mitu grammi äädikhapet on vaja 50 g 5% -lise kaaliumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks?
7. Mitu milliliitrit jää-äädikhapet (erikaal 1,05) on vaja 100 ml 0,5 n naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks?
8. Mitu liitrit etüüni kulub 50 g jää-äädikhappe valmistamiseks, kui saagis on 90%?
9. Mitu grammi lubjakivi, mis sisaldab 95% CaCO_3 , reageerib 50 g 10% -lise äädikhappe lahusega?

10. Mitu liitrit butaani ja hapnikku kulub katalüütilisel oksüdeerumisel 2,4 kg etaanhappe valmistamiseks?
11. Mitu liitrit hapnikku ning mitu kilogrammi vett ja etüüni vajatakse 6 kg etaanhappe valmistamiseks Kutšerovi reaktsiooni abil?



M. Kutšerov (1850—1911).

Professor M. Kutšerov.

Mihhail Grigorjevitš Kutšerov sündis 1850. a. Lõpetanud Peterburi Põllumajanduse Instituudi 1871. a., töötas ta esmalt prof. N. Sokolovi keemialaboratooriumis ja hiljem erakorralise professorina Peterburi Põllumajanduse Instituudis.

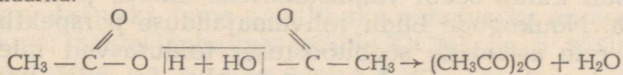
Seoses Kutšerovi osavõtuga üliõpilaste revolutsioonilise ringi tegevusest ei antud Kutšerovile tema suurtele teaduslikele teenetele vaatamata mingeid teaduslike kraade ega kinnitatud korraliseks professoriks. Samadel põhjustel ei hinnatud tsaari-Venemaal tema teaduslike töid ega rakendatud tema avastusi. Kutšerovi teaduslike avastusi kasutati aga välismaal.

Kodumaal hakati Kutšerovi töid hindama alles pärast Suurt Sotsialistlikku Oktoobrirevolutsiooni.

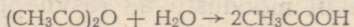
Kutšerov oli üheks väljapaistvamaks uurijaks orgaanilise sünteesi alal. Talle kuulub rida algupäraseid uurimusi küllastumata süsivesinike valdkonnas. Eriti uuris ta etüüni kasutamist lähteainena mitmesuguste toodete saamiseks.

Etaanhappeanhüdriid (äädikhappeanhüdriid).

Kahest etaanhappe molekulist tekib ühe vee molekuli eraldamisel etaanhappeanhüdriid:



Etaanhappeanhüdriid on terava lõhnaga, värvusetu, veest raskem vedelik. Soojendamisel reageerib ta veega ja moodustab etaanhappe:

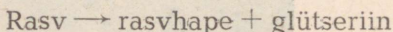


Etaanhappeanhüdrüidi kasutatakse ravimite (aspiriin), lõhna- ja maitseainete ning sünteetiliste kiudainete (atsetaatsiidi) valmistamisel.

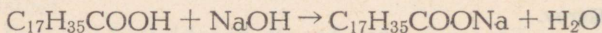
§ 3. RASVHAPPED JA NENDE SOOLAD.

Rasvade lagunemisel tekkivaid orgaanilisi happeid nimetatakse rasvhapeteks. Tähtsamad neist on palmitiin-, steariin- ja oleiinhape.

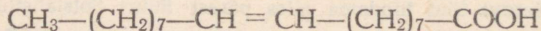
Palmitiinhape ($C_{15}H_{31}COOH$) ja steariinhape ($C_{17}H_{35}COOH$) on vees lahustumatud tahked ained. Nad lahustuvad aga orgaanilistes lahustites. Steariin- ja palmitiinhape koos teiste kõrgemate hapete ja glütseriiniga moodustavad rasvu. Steariin- ja palmitiinhappe segu on tuntud steariini nime all ja seda kasutati küünalde valmistamiseks. Rasvade keetmisel leelisega laguneb rasv glütseriiniks ja rasvhapeteks ning rasvhappe reageerimisel naatriumhüdrosiidiga moodustub rasvhappe sool — seep (näiteks naatriumstearaat). Rasvade lagunemist võib väljendada üldkuul järgmiselt:



Rasvhappe reageerimisel leelistega moodustub seep:



Taimsete ja loomsete rasvade koostisse kuulub ka oleiinhape ($C_{17}H_{33}COOH$). Oleiinhape on küllastumata hape, tema molekulis on üks kaksikside. Tema molekulis on kaks vesiniku aatomit vähem kui steariinhapel. Oleiinhappe struktuurivalem on järgmine:



Oleiinhape on toatemperatuuril õline värvuseta vedelik (sulamispunkt $+14^\circ C$), mis õhu käes kergesti oksüdeerub ja muutub kollakaks. Kuna tema molekul sisaldab karboksüülrühma ja kaksikside, on tal nii happe kui ka küllastumata ühendi omadused.

Oleiinhapet kasutatakse seepide ja ravimite valmistamisel. Seebitööstus on üheks suuremaks toidurasvu neelavaks tööstusharuks. Igal aastal kulub seebi valmistamiseks umbes pool miljonit tonni rasva. Nõukogude Liidu rahvamajanduse perspektiivplaan näeb aga ette asendada seebitööstuses toidurasvad täielikult sünteetilise toorainega. Üheks võimaluseks on siin nafta baasil toota sünteetilisi rasvhappeid. Nafta töötlemisel saadava parafiini hapendamisel õhuhapnikuga temperatuuril $120^\circ C$ ja katalüsaatorite (mangaan) juuresolekul moodustuvad rasvhapped.

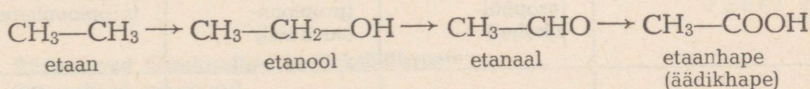
Sünteesilisi pesemisvahendeid saab toota ka põlevkiviõldest. Kiviõli Keemiakombinaadis ehitatakse sünteesiliste pesemisvahendite tsehhi. Toorainena kasutatakse põlevkiviõli, millest seni valmistati ainult bensiini ja liipriimutusõli.

Küsimusi ja tulesandeld.

1. Nimetada tähtsamaid rasvhappeid ja nende kasutusalasid.
2. Kuidas toodetakse rasvhappeid sünteesiliselt?
3. Mida nimetatakse a) steariiniiks, b) parafiiniiks?
4. Kirjutada reaktsiooni võrrand oleiinhappe hüdrogeenimise kohta (oleiinhappe molekuli liidab 2 vesiniku aatomit). Milline hape saadakse seejuures ja kuidas teda nimetatakse?
5. Kuidas reageerib oleiinhape a) broomiveega, b) naatriumhüdrosiidiga lahusena? Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
6. Mitu grammi 10% -list naatriumhüdrosiidiga lahust kulub 100 g palmitiinhappe neutraliseerimiseks?
7. Mitu milliliitrit 2 n kaaliumhüdrosiidiga lahust kulub 50 g steariinhappe neutraliseerimiseks?
8. Võtta katseklaasi 1—2 ml päevalilleõli, lisada veidi broomivett ja loksutada. Millega seletada broomivee valastumist?

§ 4. KARBOKSÜÜLHAPETE HOMOLOOGILINE RIDA.

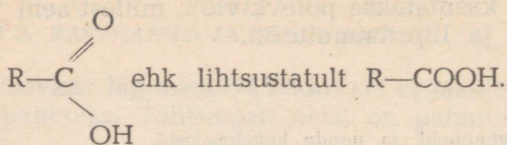
Aldehüüdide oksüdeerimisel moodustuvad karboksüülhapped. Aldehüüdid omakorda tekivad alkoholid oksüdeerimisel ning alkohole võib vaadelda kui osaliselt oksüdeerunud süsivesinikke. Seda seost näitab järgmine skeem:



Seega vastab igale süsivesinikule teatud alkohol, aldehüüd ja hape. Ajalooliselt on igale karboksüülhappele antud nimetus, milles peegeldub happe leiduvus looduses, saamisviis või mingi omadus. Nii näiteks sisaldub võihape ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) võis, palderjanhapet ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) — palderjanijuurtes, sipelghapet (HCOOH) saadi 17. sajandil sipelgate eritistest jne. Käibel oleva nomenklatuuri kohaselt nimetatakse hapet vastava süsivesiniku järgi, millel on niisama palju süsiniku aatomeid kui happes, liites sellega sõna hape. Näiteks äädikhappes (CH_3COOH) on 2 süsiniku aatomit nagu etaaniski, tema ametlikuks nimetuseks on seepärast e t a a n h a p e; palderjanhappes ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$) on 5 süsiniku aatomit ja nimetuseks on p e n t a a n h a p e.

Kirjutades üksteise kõrvale ritta võrdse süsiniku aatomite arvuga küllastunud süsivesiniku, alkoholi, aldehüüdi ja happe molekuli valemid, saame tabeli 24 (lk. 156). Ka karboksüülhapped moodustavad homoloogilise rea.

Kuna kõik orgaanilised happed sisaldavad karboksüülrühma, siis võime neid avaldada järgmise üldvalemiga:



R on süsivesiniku radikaal. Kõige lihtsama happe — sipelg- ehk metaanhappe (HCOOH) puhul on süsivesiniku radikaali asemel vesiniku aatom.

Tabel 24.

Süsivesinike, alkoholide, aldehyüdide ja hapete seos ning homoloogia.

| Süsivesinikud | Alkoholid | Aldehyüdid | Happed |
|---|--|---|---|
| CH ₄ metaan | CH ₃ OH metanool (metüülalkohol) | HCHO metanaal (formaldehyüd) | HCOOH metaanhape (sipelghape) |
| C ₂ H ₆ etaan | C ₂ H ₅ OH etanool (etüülalkohol) | CH ₃ CHO etanaal (atsetaldehyüd) | CH ₃ COOH etaanhape (äädikhape) |
| C ₃ H ₈ propaan | C ₃ H ₇ OH propanool (propüül- alkohol) | C ₂ H ₅ CHO propaanaal (propioon- aldehyüd) | C ₂ H ₅ COOH propaanhape (propioonhape) |
| C ₄ H ₁₀ butaan | C ₄ H ₉ OH butanool (butüülalkohol) | C ₃ H ₇ CHO butanaal (võihappe- aldehyüd) | C ₃ H ₇ COOH butaanhape (võihape) |
| C ₅ H ₁₂ pentaan | C ₅ H ₁₁ OH pentanool (amüülalkohol) | C ₄ H ₉ CHO pentanaal (palderjan- happealdehyüd) | C ₄ H ₉ COOH pentaanhape (palderjan- hape) |

Hapete keemilised omadused on tingitud nende molekulides sisalduvatest karboksüülrühmadest. Eespool käsitletud hapete molekulis on üks karboksüülrühm ja seepärast nimetatakse neid ühealuselisteks. Karboksüülrühmade arvu järgi orgaaniliste hapete molekulis jagatakse neid ühe-, kahe- või üldiselt mitmealuselisteks hapeteks.

Karboksüülhapete homoloogilise rea esimesed liikmed on terava lõhnaga vedelikud, mis segunevad hästi veega. Hapete homoloogilises reas molekulkaalu kasvuga lõhn, lahustuvus vees ja erikaal vähenevad, keemis- ja sulamispunktid aga kasvavad. Kõrgemad happed on ilma lõhnata ained, mis vees ei lahustu.

Karboksüülhapete lahustuvus vees on seotud nende molekuli ehitusega ja sõltub süsiniku aatomite arvust radikaalis ning karboksüülrühmade arvust. Mida rohkem karboksüülrühmi on molekulis, seda suurem on hapete lahustuvus vees; mida rohkem süsiniku aatomeid on radikaalis, seda väiksem on hapete lahustuvus vees. Ühealuselistest hapetest lahustuvad vees nende madalamad esindajad, näiteks metaanhape, etaanhape, propaanhape jt. Kõrgemad happed, näiteks heksadekaanhape e. palmitiinhape ($C_{15}H_{31}COOH$) ja oktadekaanhape e. steariinhape ($C_{17}H_{35}COOH$), on vees lahustumatud. Mitmealuselised happed lahustuvad vees paremini kui sama süsiniku aatomite arvuga ühealuselised happed.

Karboksüülhapetel on hapetele iseloomulikud omadused. Vees lahustuvate hapete toimel värvub lakmus punaseks. Nad reageerivad metallide, metalli oksiidide, aluste ja sooladega, tekitades karboksüülhapete soolasid. Kõige tugevamaks karboksüülhappeks on sipelghape. Molekulkaalu suurenemisega hapete keemiline aktiivsus väheneb.

Küllastunud ühealuseliste karboksüülhapete homoloogilise rea liikmete omadusi iseloomustab tabel 25.

Tabel 25.

Küllastunud ühealuseliste karboksüülhapete füüsikalised omadused.

| Nimetus | Valem | Sulamis- punkt | Keemis- punkt | Erikaal |
|-----------------|-----------------------|-------------------|------------------|---------|
| Metaanhape | $HCOOH$ | + 8,3 | 101 | 1,232 |
| Etaanhape | CH_3COOH | + 16,6 | 118 | 1,049 |
| Propaanhape | CH_3CH_2COOH | | | |
| | ehk | | | |
| | C_2H_5COOH | -20,7 | 141 | 0,9916 |
| Butaanhape | $CH_3CH_2CH_2COOH$ | | | |
| | ehk | | | |
| | C_3H_7COOH | - 3,1 | 163 | 0,958 |
| Pentaanhape | C_4H_9COOH | -34,5 | 186 | 0,938 |
| Heksadekaanhape | $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ | | | |
| | ehk | | | |
| | $C_{15}H_{31}COOH$ | + 62,6 | 272 | 0,849 |
| Oktadekaanhape | $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ | | | |
| | ehk | | | |
| | $C_{17}H_{35}COOH$ | + 69,4 | 287 | 0,848 |

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas tuletatakse karboksüülhapete nimetusi?
2. Kuidas muutuvad karboksüülhapete omadused homoloogilises reas?
3. Millest oleneb karboksüülhapete aluselisus?
4. Kirjutada keemilised võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$;
 - b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;
 - c) $\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}$.
5. Mitu liitrit vesinikku eraldub 3 g kaltsiumi reageerimisel 100 g etaanhappega?
6. Mitu grammi kristallsoodat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kulub 10 g 3%-lise etaanhappe lahuse neutraliseerimiseks?
7. 10 g sipelghappe lahuse neutraliseerimiseks kulus 7,5 ml 0,1 *n* naatriumhüdrosiidi lahust. Mitme protsendiline oli sipelghappe lahus?
8. Mitu liitrit metanaali (normaaltingimustel) on vaja 100 g sipelghappe saamiseks?
9. Mitu liitrit süsinikdioksiidi eraldub 50 g tehnilise magneesiumkarbonaadi reageerimisel etaanhappega, kui tehniline magneesiumkarbonaat sisaldab 65% MgCO_3 ?
10. Valati kokku 10 g 10%-list etaanhapet ja 20 g 5%-list naatriumhüdrosiidi lahust. Millist ainet on võetud liiaga?
11. Mitu grammi etaanhapet on võimalik saada 100 g naatriumatsetaadi (veevaba) reageerimisel väävelhappega?
12. Mitu grammi etaanhapet on võimalik saada ühest liitrist etüünist teoreetiliselt?
13. 100 g 5%-list etanooli lahust kääris täielikult etaanhappeks. Mitme protsendiline etaanhappe lahus moodustus seejuures?
14. Mitu grammi metanaali kulub 50 g sipelghappe saamiseks, kui kaod on 10%?

IX peatükk

ESTRID. RASVAD.

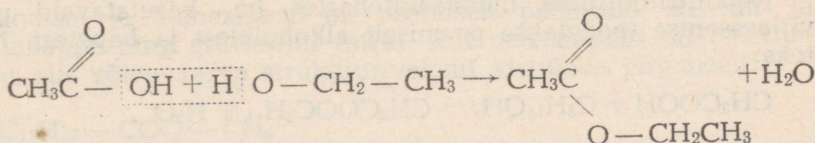
Keemiliste reaktsioonide abil võib süsivesinikest saada alkohole, aldehüüde ja happeid. Tuntakse veel hapnikku sisaldavaid orgaanilisi aineid, mis võivad tekkida alkoholide ja karboksüülhapete omavahelisel reageerimisel. Sellisteks ühenditeks on estrid.

§ 1. ESTRID.

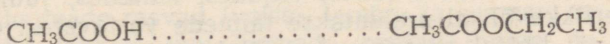
1. Estrite saamine ja nende molekulide ehitus.

Katse 1. Võtame katseklaasi umbes 1 ml kontsentreeritud äädikhapet, niisama palju etanooli ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segame, soojendame lahust keemiseni ja kallame siis suuremasse keeduklaasi, milles on külm vesi. Tutvume lahuse lõhnaga.

Üheks hapetele iseloomulikuks omaduseks on nende reageerimine alkoholidega, mille juures eraldub vesi ja tekib uus aine — ester. Etaanhappe ja etanooli vahelise reaktsiooni võrrandi võime kirjutada järgmiselt:



Väävelhape on reaktsioonil katalüsaatoriks. Etaanhappe reageerimisel etanooliga moodustub ester — etüületanaat ehk etüülatsetaat. Nimetatud estrit võiksime käsitleda kui etaanhappe soola, kus karboksüülrühma vesinik on asendunud süsivesiniku radikaaliga:



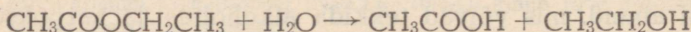
Kuna etaan- ehk äädikhappe soolasid nimetatakse etanaatideks ehk atsetaatideks ja radikaaliks on etüülradikaal, siis nimetatakse seda estrit etüületanaadiks ehk etüülatsetaadiks.

Estri tekkimise reaktsiooni nimetatakse esterifitseerimiseks.

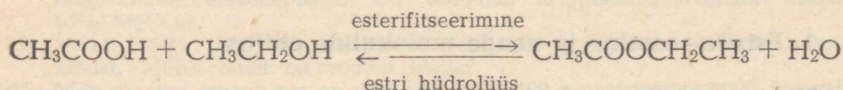
Estrid on karboksüülhappe derivaadid, mis tekivad hapete reageerimisel alkoholidega.

2. Estrite omadused ja kasutamine.

Estrid on vähepüsivad ühendid. Hapete, aluste ja isegi vee toimel lagunevad nad tagasi karboksüülhappeks ja alkoholiks:



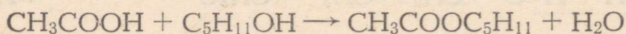
Estri tekkimisele vastupidist reaktsiooni nimetatakse estri hüdrolüüsiks. Seega kulgeb kaks vastupidist reaktsiooni: estri tekkimine (esterifitseerimine) ja estri hüdrolüüs:



Antud juhul on tegemist pöörduva reaktsiooniga. Olenevalt tingimustest kulgeb reaktsioon kas estri tekkimise või estri lagunemise (hüdrolüüsi) suunas.

Estrid on kas vedelad või tahked ained. Nad on veest kergemad. Estrid on head lahustid. Paljudel karboksüülhapete estritel on meeldiv lõhn. Neid leidub looduses paljudes taimedes. Lillede, puuviljade ning marjade aroom on tingitud eeterlikest õlidest, mille üheks koostisosaks on estrid.

Kondiitritööstuses, limonaaditehastes jm. kasutatavaid puuviljaessentse toodetakse peamiselt alkoholidest ja hapetest. Näiteks:



Isopentanoolist ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ isoamüülalkoholist) moodustub pirni-lõhnaline isopentüületanaat (isoamüülatsetaat), mida kasutatakse pirniessentsina ja tselluloidi lahustina.

Etüülatsetaati kasutatakse tualettäädika nime all kosmeetikas ja lahustina. Butaanhapest ja etanoolist saadud estrit — etüülbutanaati — kasutatakse ananassiessentsina.

Mitmesugustes taimeosades (õites, viljades, lehtedes, juurtes) sisalduvaid eeterlikke õlisisid eraldatakse taimede vastavatest osadest järgmiselt: 1) lihtsal pressimisel (näiteks sidruniõli valmistamine), 2) taimeosade ekstraheerimisel vastavate lahustitega, milles eeterlikud õlid hästi lahustuvad (näiteks roosiõli), 3) veeauruga destilleerimisel eeterlikud õlid lenduvad koos veeauruga (tärpentiiniõli).

Küsimusi ja ülesandeid.

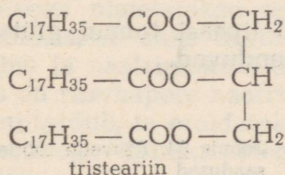
1. Mida nimetatakse estriteks ja kuidas tuletatakse nende nimetusi?
2. Mida nimetatakse a) esterifitseerimiseks, b) estri hüdrolüüsiks?
3. Milleks kasutatakse estreid?
4. Kirjutada keemilised võrrandid a) pentüületanaadi, b) etüülbutanaadi, c) metüülmetanaadi, d) metüületanaadi tekkimise kohta.
5. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste muundumiste kohta:
 - a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$
 - b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
 - c) $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
6. Kirjutada reaktsiooni võrrandid etüületanaadi saamise kohta, lähtudes etaanist.
7. Mitu grammi etüülbutanaati tuleb lahustada 100 ml etanoolis (erikaal 0,8), et saada 1,5% list lahust (ananassiessentsi)?
8. 10 ml etüületanaati (erikaal 0,9) lahustati 200 ml etanoolis (erikaal 0,8). Mitme protsendiline on saadud lahust?
9. Mitu grammi etanooli ja etaanhapet võiks saada 100 g etüületanaadi täielikul hüdrolüüsil?
10. Arvutada, kui palju 80% list äädikhapet ja 94% list etanooli kulub 4,4 g etüületanaadi saamiseks.

§ 2. RASVAD.

1. Rasvade koostis.

Rasvad ehk glütseriidid on glütseriini ja rasvhapete estrid.

Looma- ja taimeraskvad on peamiselt palmitiin-, steariin- ja oleiin- ning glütseriini estrid. Kui rasvhappeks on steariin- hape, siis võime rasva struktuurivalemi kirjutada järgmiselt:



Päritolult jaotatakse rasvad loomseteks ja taimseteks. Maismaaloomade rasvad (veise-, lamba- ja searasv) on tavalistel tingimustel tahked, mereloomade rasvad (hülge- ja vaalarasv) aga vedelad.

Tripalmitiin ja tristeariin on tahked rasvad, trioleiin on aga vedelik. Mida rohkem on rasvas tristeariini, seda kõvem ta on (veise- ja lambarasv). Pehmes rasvas (sea- ja hanerasv) leidub

seevastu rohkem trioleiini. Tavalistes tingimustes vedelaid rasvu nimetatakse õlideks.

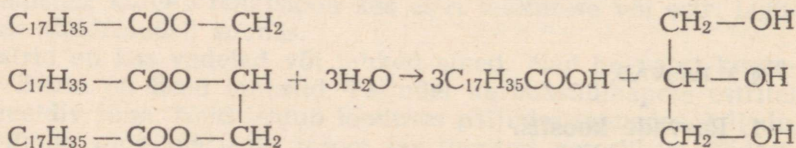
Kõik rasvad on veest kergemad ega lahustu selles, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites, nagu bensiinis, eetris, tetra-
klorometaanis (CCl₄) jm.

Pikaajalisel säilitamisel omandavad rasvad valguse ja õhu toimel ebameeldiva mõrkja maitse ja lõhna, mis on tingitud rasvade koostisse kuuluvate küllastumata hapete oksüdeerumisest.

Looduslikele rasvadele omane spetsiifiline maitse, lõhn ja värvus on tingitud neis sisalduvaist lisandest. Nii on koorevõis veel valke, piimasuhkrut, piimhapet, soolasid ja teisi lisaaineid, mis annavad talle aroomi, maitse ja värvuse.

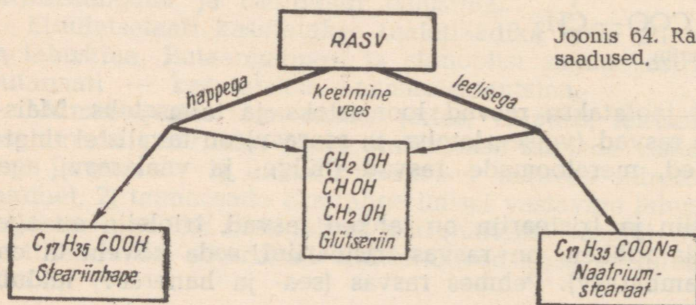
2. Rasvade hüdrolüüs.

Rasvad (nagu kõik estrid) hüdrolüüsuvad rasvhapeteks ja alkoholiks (glütseriiniks). Kuna rasvade hüdrolüüsil leelistega saadakse seep, siis nimetatakse seda reaktsiooni tihti seebistamiseks. Tristeariini hüdrolüüsireaktsiooni võrrand on järgmine:



Hüdrolüüsireaktsioon toimub tavalistel tingimustel äärmiselt aeglaselt, kuid katalüsaatorite (hapete või leeliste) juuresolekul suureneb reaktsiooni kiirus tunduvalt. Selliste katalüsaatorite hulka kuulub ka ferment lipaas, mida leidub inimese ja looma peensoole mahlas.

Seedimisprotsessis lõhustuvad rasvad lipaasi toimel glütseriiniks ja rasvhapeteks, mis kergesti imenduvad.

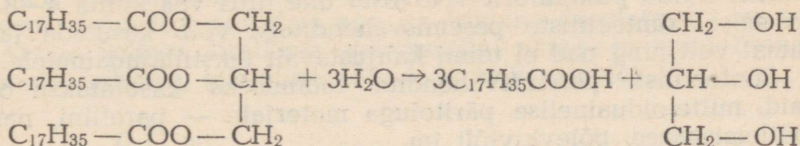


Joonis 64. Rasvade töötlemise saadused.

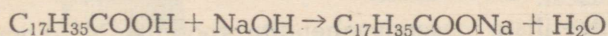
3. Seep.

Seebi valmistamise lähteaineks on rasvad või rasvhapped (steariinhape, palmitiinhape). Seebi saamiseks töödeldakse rasvu leeliseiga — naatrium- või kaaliumhüdroksiidiga. Seejuures rasvad lõhustuvad.

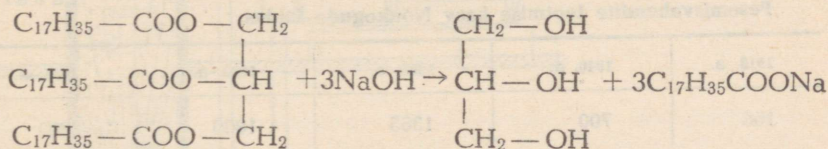
Lihtsustatult võib seebi teket kujutada kahes astmes. Esialgu rasv hüdrolyüsub glütseriiniks ja rasvhappeks:



Tekkinud rasvhape reageerib leeliseiga, moodustades rasvhappe naatriumisoola, mida nimetataksegi seebiks:



Tegelikult kulgevad need reaktsioonid üheaegselt, mida väljendatakse järgmise summaarse reaktsioonivõrrandiga:



Seepi valmistatakse mitmesugustest rasvadest. Selleks keedetakse rasvu naatriumhüdroksiidi vesilahusega, kuni moodustub ühtlane mass. Seebi eraldamiseks lisatakse keedusoola. Niisugust protsessi nimetatakse seebi väljasoolamiseks. Seejuures eraldub seebimassist kaks kihti: alumist kihti, mis sisaldab glütseriini, leelist ja naatriumkloriidi, nimetatakse seebikaks; ülemist kihti, mis on rasvhapete naatriumisoolade segu, nimetatakse seebiks. Seep tardub, ta eraldatakse, segatakse erilistes seadmetes vajalike lisanditega (lõhnaainetega) ja vormitakse soovitava kujuga tükideks.

Glütseriini saadakse soobast destilleerimise teel.

Mõnedes seebivabrikutes lõhustatakse rasvad algul glütseriiniks ja rasvhapeteks ning viimaseid töödeldakse soodaga, mis on naatriumhüdroksiidist odavam. Sel viisil on võimalik saada väga puhast glütseriini.

Seebi valmistamiseks vajalikke rasvhappeid saab toota ka sünteetiliselt, näiteks parafiini hapendamisel. Sel viisil võib kokku hoida toidurasvu. Viimasel ajal on aga seepide asemel laialdaselt

kasutama hakatud sünteetilisi pesemisvahendeid. Üheks seebi puuduseks on asjaolu, et kareda vee puhul seebi pesemisvõime langeb, sest moodustuvad vees lahustumatud rasvhapete kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Sel juhul kulub seepi rohkem, sest keskmiselt 30% seebist läheb vee pehmemdamiseks. Sünteetiliste pesemisvahenditega saab hästi pesta aga ka karedas vees ning isegi merevees. Eeliseks on veel pesemisvahendi väiksem kulu pesemisel ühe liitri vee kohta võrreldes seebiga. (Nii näiteks kulub pesupulbrit «Novost» ühe liitri vee kohta 4—8 g.) Pesemisel sünteetiliste pesemisvahenditega võib kasutada jaheadamat vett ning nad ei toimi kahjustavalt tekstiilkiudainetele.

Sünteetiliste pesemisvahendite tootmiseks kasutatakse odavaid, mittetoiduainelise päritoluga materjale — parafiini, naftatöötlemisgaase, põlevkiviõli jm.

1964. a. alustati Kohtla-Järvele sünteetiliste pesemisvahendite tsehhi ehitamist, kus toorainena hakatakse kasutama põlevkiviõli. Tsehh rahuldab 50% Balti liiduvabariikide sünteetiliste pesemisvahendite vajadusest.

Seebi ja sünteetiliste pesemisvahendite tootmist Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 26.

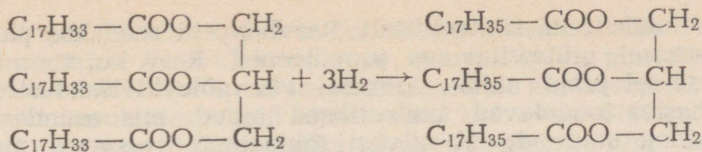
Pesemisvahendite tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 168 | 700 | 1365 | 1800 | 2300 |

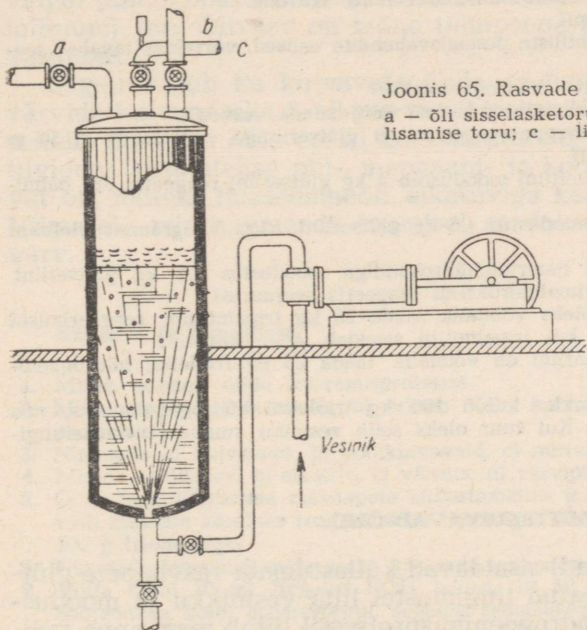
4. Rasvade hüdrogeenimine.

Tahkeid rasvu on sobivam kasutada toiduks kui õlisid. Nad on maitsvamad ega rikne nii kergesti. Seepärast vajab rahvamajandus tahkeid rasvu. Hüdrogeenimisega muudetakse vedelad rasvad (vaalarasv, taimeõlid) tahketeks. Selleks töödeldakse rasvu kõrgemal temperatuuril ja rõhul ning katalüsaatorite juuresolekul vesinikuga. Rasva koostisse kuuluvate rasvhappe radikaalide kaksiksidemete juurde liitub vesinik, mistõttu moodustub küllastunud ühend (glütseriid).

Küllastumata rasvade (glütseriidide) hüdrogeenimine toimub spetsiaalsetes autoklaavides, mis täidetakse taimeõliga ja kus seda soojendatakse temperatuurini 190—220°C. Autoklaavidesse lisatakse katalüsaatorina hästi peenestatud niklit ja pumbatakse sealt läbi vesinikku (joonis 65). Protsessi tulemusena saadakse küllastunud glütseriid, näiteks:



Taimeõlid ja vedelad loomsed rasvad (hülge-, delfiini- ja vaalarasv) muutuvad hüdrogeenimisel tahkeks rasvaks — salomassiks. Hüdrogeenitud rasvadest saadakse glütseriini, steariini ja seepi, mõnedest sortidest aga ka toiduks kasutatavat margariini. Selleks lisatakse salomassile piima ja muid lisandeid (soola, suhkrut, vitamiine, lõhna- ja maitseaineid).



Joonis 65. Rasvade hüdrogeenimise seade:
 a — õli sisselasketoru; b — katalüsaatori juurdelisamise toru; c — liigse vesiniku äravoolu toru.

5. Rasvade tähtsus.

Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena. Rasvadel on valkude ja süsivesikutega (suhkur ja tärklis) võrreldes umbes kaks korda suurem toiteväärtus.

Peale selle kasutatakse rasvu seebi tootmisel. Õlisid kasutatakse värnitsa, lakkide, arstimite (kalamaksaõli, riitsinusõli), kosmeetiliste kreemide ja määrdeainete valmistamiseks. Suurt tähelepanu osutatakse tööstusliku toorainena kasutatava rasva asendamisele mittetoiduainetega. See tähendab, et rasvhappeid, seepi ja

glütseriini tuleb toota sünteetiliselt. Rasvhappeid saadakse parafiini töötlemisel, glütseriini aga propüleenist. Rasv kui tooraine asendatakse sel juhul nafta-, kivisöe- või põlevkivisaadustega. Keemiatehastes toodetavad sünteetilised ained, mis asendavad toidutoorainet, suurendavad niiviisi toiduainete ressursse meie maal.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mida kujutavad endast rasvad?
2. Missugused rasvad on tahked ja missugused on vedelad?
3. Kirjutada reaktsiooni võrrandid järgmiste estrite tekkimise kohta: a) etüül-
atsetaat, b) tristeariin, c) tripalmitiin, d) trioleiin.
4. Millega on tingitud rasvadele iseloomulikud omadused (maitse, lõhn, värvus)?
5. Kirjutada tripalmitiini hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.
6. Kuidas keedetakse seepi?
7. Milles seisnevad sünteetiliste pesemisvahendite eelised, võrreldes tavalise see-
biga?
8. Milleks ja kuidas rasvu hüdrogeenitakse?
9. Kas seepi võib keeta alumiiniumkatlas? Põhjendada vastust.
10. Mitme grammi steariinhappe reageerimisel glütseriiniga võib saada a) 50 g,
b) 0,5 mooli tristeariini?
11. Mitu kilogrammi tripalmitiini moodustub 4 kg glütseriini reageerimisel palmi-
tiinhappega?
12. Trioleiini hüdrolüüsil moodustus 4,6 kg glütseriini. Mitu kilogrammi trioleiini
hüdrolüüsus?
13. Tristeariini töötlemisel naatriumhüdroksiidiga moodustus 9,2 kg glütseriini.
Mitu kilogrammi naatriumhüdroksiidi reageeris seejuures?
14. Kui palju glütseriini oleks võimalik saada 25 kg tripalmitiini reageerimisel
naatriumhüdroksiidiga, kui tripalmitiin sisaldab 4⁰/₁₀₀ lisandeid?
15. Mitu kilogrammi tristeariini on võimalik saada 25 kg trioleiini hüdrogeeni-
misel?
16. Mitu kilogrammi vesinikku kulub 100 kg trioleiini hüdrogeenimiseks, mis
sisaldab 5⁰/₁₀₀ lisandeid? Kui suur oleks selle vesiniku ruumala normaaltingi-
mustel?

§ 3. KUIVAVAD JA MITTEKUIVAVAD ÕLID.

Õlid (vedelad rasvad) sisaldavad küllastumata rasvhapete glütseriide ning võivad teatud tingimustel liita vesinikku ja moodustada tahkeid rasvu. Hüdrogeenimisprotsessil liitub rasvhappe radikaali iga kaksiksideme juurde kaks vesiniku aatomit. Nii moodustub küllastumata ühendeist küllastunud ühend. Analoogiliselt vesiniku liitumisele võib küllastumata ühend, tingituna kaksikside-
mete olemasolust, ühineda ka hapnikuga. Kui mingile pinnale kanda õhukese kihina näiteks linaseemneõli (linaseemneõli kujutab endast küllastumata rasvhapete ja glütseriini estrit) ja jätta see õhu kätte, siis liidavad rasvhapped aeglaselt õhust hapnikku, kusjuures eseme pinnale moodustub läbipaistev lakitaoline kelme. Kõrvuti oksüdeerumisprotsessidega kulgevad siin ka polümerisatsiooniprotsessid. Kokku nimetatakse neid protsesse õlide kuivamiseks. Olenevalt kuivamise kiirusest jaotatakse õlid: 1) kuivavateks, 2) poolkuivavateks ja 3) mittekuivavateks õlideks.

Kuivavaks õliks on näiteks linaseemneõli. Poolkuivavateks õlideks on soja-, päevalille- ja puuvillaõli. Poolkuivavad õlid kuivavad palju aeglasemalt kui kuivavad õlid, seepärast kasutatakse neid ainult koos kuivavate õlidega. Mittekuiavate õlide hulka kuuluvad riitsinus- ehk kastoõli ja kookosõli.

Taimedest saadakse õlisid peamiselt pressimise või ekstraheerimise abil. Taimeosi, millest õli on välja pressitud, kasutatakse loomatoiduna õlikookide nimetuse all.

Kuivavaid õlisid kasutatakse õlivärvide valmistamiseks. Selleks segatakse õli mõne värvipigmendiga ehk, nagu rahvapärased väljendatakse, värvimullaga. Värvipigmentidena kasutatakse tsinkvalget (ZnO), oокrit (Fe_2O_3), tahma, alumiiniumvärvi (metalne alumiinium) jne. Õlivärv on mõne tolmpene pigmendi suspensioon värnitsas.

Sageli kulub ka kuivavate õlide ja nendest valmistatud õlivärvide kuivamiseks 6—8 päeva. Et kuivamisprotsessi kiirendada, selleks lisatakse õlile erilisi katalüsaatoreid — sikatiive. Sikatiividena kasutatakse plii-, mangaani- ja koobaltiühendeid. Kuivavat õli, näiteks linaseemneõli, sikatiiviga keetes saadakse värnits. Viimasele värvipigmenti lisamisel saadakse kiiresti kuivav õlivärv.

Küsimusi ja ülesandeid.

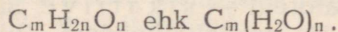
1. Milles seisneb õlide kuivamisprotsess?
2. Mille poolest a) sarnaneb, b) erineb õlide kuivamisprotsess hüdrogeenimisprotsessist?
3. Nimetada a) kuivavaid, b) poolkuivavaid, c) mittekuiavaid õlisid.
4. Mis on a) õlivärv, b) sikatiiv, c) värnits, d) värvipigment?
5. Õlide ja küllastumata rasvhapete küllastumatust (s. t. kaksiksidemete sisaldust) võib määrata kindlaks reageerimisel broomiga. Mitu grammi broomi reageerib 100 g trioleiiniga?
6. Nimetada lahusteid, mida saaks kasutada taimedest õli ekstraheerimiseks.
7. Võtta kolbi 10 ml 20% list KOH lahust, 10 ml etanooli ja 3—4 g rasva. Soojendada kolbi asbestvõrgul, segades samaaegselt klaaspulgaga, kuni kolvi sisu muutub ühtlaseks. Valada siis lahus keeduklaasi, milles on 25 ml küllastunud naatriumkloriidi lahust. Kuna seep on viimases lahustumatu ning kerkib lahuse pinnale, siis koguda seep lahusest ja pressida riidetüki vahel kokku.

X peatükk.

SÜSIVESIKUD.

Süsivesikud on looduses võrdlemisi levinud ja inimese elus väga tähtsat osa etendavad ained. Süsivesikute hulka kuuluvad näiteks viinamarjasuhkur, peedi- ehk roosuhkur, tärklis, tselluloos.

Süsivesikud sisaldavad süsinikku, vesinikku ja hapnikku. Nad on oma nimetuse saanud sellest, et vesiniku ja hapniku aatomite suhe on neis sama nagu vees. Süsivesikute koostist võib seega avaldada üldvalemiga:

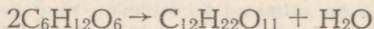


Hiljem leiti küll aineid, mis omaduste poolest kuuluvad süsivesikute hulka, kuid mille koostis ei vasta aga täpselt valemile $C_m H_{2n} O_n$. Sellest hoolimata on nimetus süsivesikud säilinud ja üldvalem $C_m H_{2n} O_n$ on kehtiv süsivesikute enamiku kohta. Seejuures m ja n arvulised väärtused on sageli ühesugused ($C_m H_{2m} O_m$).

Süsivesikud jagunevad kolme suurde rühma: 1) monosahhariidid (monoosid) ehk lihtsuhkrud, 2) disahhariidid (bioosid), 3) polüsahhariidid (polüoosid) ehk lihtsuhkrud.

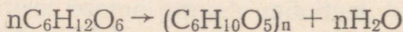
Monosahhariidides on süsiniku aatomeid vähe, tavaliselt 5 või 6. Tähtsaimaks monosahhariidiks on viinamarjasuhkur ehk glükoos, mis sisaldab 6 süsiniku aatomit — $C_6 H_{12} O_6$.

Monosahhariidide molekulid võivad teatud tingimustel liituda üksteisega suuremateks molekulideks. Nii näiteks eraldub kahe monosahhariidi molekuli liitumisel üks molekul vett ja tekib uus süsivesik — disahhariid:



Disahhariidide hulka kuuluvad näiteks roo- ehk peedisuhkur (sahharoos), piimasuhkur (laktoos) ja mitmed teised ained.

Enam kui kahe monosahhariidi molekuli liitumisel ja vee molekulide eraldumisel tekivad juba keerukama koostisega süsivesikud — polüsahhariidid:



| | |
|----------|----------------|
| n | üks |
| monoosi | polüsahhariidi |
| molekuli | molekul |

Polüsahhariidid on tärklis, tselluloos ja mitmed teised ained.

Glükoosi ehk viinamarjasuhkrut leidub mees, paljudes puu- ja juurviljades, eriti rohkesti aga viinamarjades, millest tuleneb ka tema nimetus. Peale selle leidub teda ka veres.

1. Glükoosi molekuli ehitus.

Keemilise analüüsiga selgitati, et glükoosi molekuli koostisse kuulub 6 süsiniku, 12 vesiniku ja 6 hapniku aatomit. Seega tuleb kirjutada glükoosi molekulivalemiks $C_6H_{12}O_6$. Valemi võime kirjutada ka teisel kujul: $C_6(H_2O)_6$.

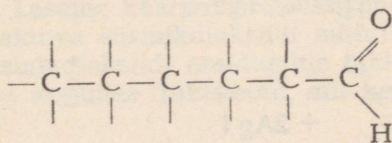
Glükoosi molekuli ehitust selgitavad järgmised katsed.

Katse 1. Võtame katseklaasi umbes 1 ml vasksulfaadi lahust ja lisame 2—3 ml leelise lahust. Tekkinud vask(II)hüdrosiidi sademele lisame 4—5 ml glükoosi lahust ja loksutame katseklaasi sisu. Lahuse värvus muutub intensiivselt siniseks.

Selles reaktsioonis reageerib glükoos vask(II)hüdrosiidiga analoogiliselt glütseriiniga. Glükoosil on mitmealuselise alkoholi omadused.

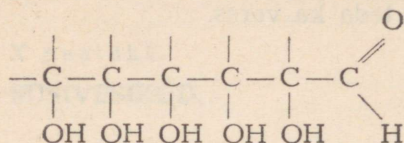
Katse 2. Võtame puhtasse katseklaasi 3—4 ml 2—3%-list hõbenitraadi lahust, niisama palju 10%-list ammoniaagi vesilahust (kuni esialgselt tekkiva sademe lahustumiseni), mõned tilgad naatriumhüdrosiidi lahust ja 1—2 ml 5%-list glükoosi lahust. Segame lahust loksutades ja asetame siis katseklaasi suuremasse keeduklaasi, milles on kuum ($60-80^\circ C$) vesi. Mõne minuti pärast moodustub katseklaasi seintele hõbedakiht (hõbepeegli reaktsioon).

Kuna hõbepeegli reaktsioon on iseloomulik aldehüüdidele, siis peab glükoosi molekul sisaldama aldehüüdrühma. Arvestades, et glükoosi molekuli koostisse kuuluvad kuus süsiniku aatomit moodustavad hargnemata ahela ja et aldehüüdrühmal ($-CHO$) on ainult üks vaba valents, siis peab ta asetsema süsiniku aatomite ahela otsas:

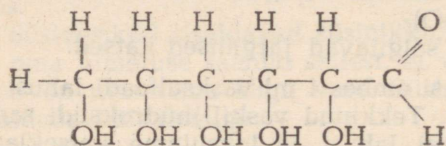


Katsest 1 võime järeldada, et glükoos on mitmealuseline alkohol, seega peab ta sisaldama hüdroksüülrühmi ($-OH$). Et ühe süsiniku aatomi juures võib olla ainult üks hüdroksüülrühm ja üldse saab glükoosi molekulis olla ainult viis hüdroksüülrühma (glükoosi molekuli koostisse kuulub kuus hapniku aatomit, neist

üks on aldehüüdrühmas, ülejäänud viis hapniku aatomit kuuluvad viide hüdroksüülrühma). Aatomite järjestust glükoosi molekulis võime siis väljendada järgmiselt:



Süsiniku aatomite vabad valentsid küllastame vesiniku aatomitega. Glükoosi molekulil on seega järgmine struktuurivalem:

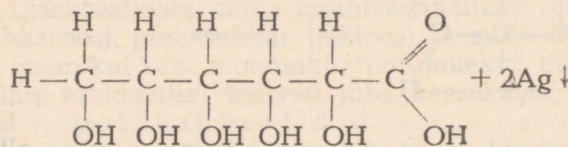
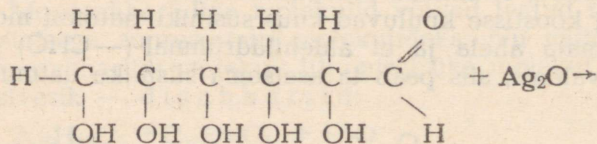


Valemist nähtub, et glükoos on samaaegselt nii alkohol kui ka aldehüüd, s. t. ta on aldehüüdalkohol.

2. Glükoosi omadused.

Glükoos on magusa maitsega vees lahustuv valge kristalne aine. Ta ei ole küll nii magus kui peedi- ehk roosuhkur.

Glükoosi molekul sisaldab viis hüdroksüül- ja ühe aldehüüdrühma, seega on tal nii mitmealuselise alkoholi kui ka aldehüüdi omadused. Hõbepeegli reaktsiooni puhul oksüdeerub glükoos glükoonhappeks:

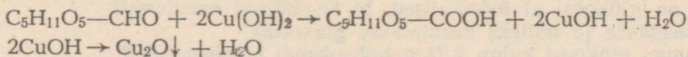


glükoonhape

Hõbepeegli reaktsiooni kasutatakse tihti glükoosi tõestamisel. Selleks võib kasutada aga ka järgmist katset. (Mõlemad katsed tõestavad aldehüüdrühma.)

Katse 3. Võtame katseklaasi mõned tilgad lahjendatud vask-sulfaadi lahust, niisama palju lahjendatud naatriumhüdroksiidi lahust ja lisame tekkinud vask(II)hüdroksiidile 3—4 ml 10%-list glükoosi lahust. Soojendame. Reaktsioonil moodustub punaka värvusega aine — vask(I)oksiid.

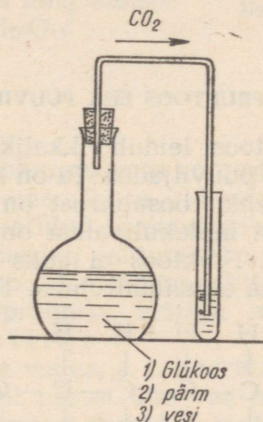
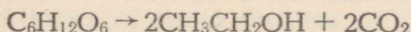
Kirjutades glükoosi molekuli valemi lihtsustatult $C_5H_{11}O_5 - CHO$, saame järgmised keemilised võrrandid:



Glükoosile on iseloomulik fermentatiivne käärimine.

Katse 4. Võtame kolbi umbes 100 g vett, lahustame selles 20 g glükoosi ja lisame 3—5 g pärimi. Segame ja suleme kolvi korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teise otsa asetame lubjaveega täidetud katseklaasi (joonis 66).

Pärmiseente elutegevuse tagajärjel hakkab glükoosi lahus käärima ja laguneb etanooliks ning süsinikdioksiidiks:



Joonis 66. Glükoosi käärimine.

Laseme käärimisprotsessil mõned päevad kulgeda, seejuures eralduva süsinikdioksiidi mõjul muutub lubjavesi häguseks. Kui süsinikdioksiidi eraldumine lakkab, destilleerime alkoholi segust üle, kogudes fraktsiooni, mis keeb temperatuuri 75—90° C piires.

3. Glükoosi kasutamine.

Glükoosi kõrge toiteväärtuse tõttu kasutatakse seda mitmesuguste haiguste ravil, tekstiili värvimisel ja peeglite valmistamisel. Glükoosi sisaldavat tärklissiirupit kasutatakse toiduainete ja kondiitritööstuses marmelaadi, karamelli ja küpsiste tootmiseks.

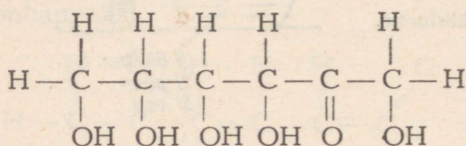
Glükoosi saadakse tärglise $(C_6H_{10}O_5)_n$ hüdrolüüsil. Selleks keedetakse tärglist lahjendatud väävelhappega rõhu all. Lähemalt käsitleme seda saamisviisi tärglise omadustega tutvumisel.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Millest tuleneb nimetus süsivesikud ja missugune on enamiku süsivesikute üldvalem?
2. Kuidas saab tõestada glükoosi molekuli ehitust?
3. Millised on glükoosi a) füüsilised, b) keemilised omadused?
4. Kuidas saadakse ja milleks kasutatakse glükoosi?
5. Mitu grammi glükoosi kulub 2,32 g hõbeksiidi taandamiseks?
6. Mitu mooli hõbeksiidi kulub 0,5 mooli glükoosi oksüdeerimiseks?
7. Mitu grammi glükoonhapet tekib 10 g glükoosi oksüdeerimisel?
8. Arvutada süsiniku, vesiniku ja hapniku protsendiline sisaldus glükoosis.
9. Mitme grammi glükoosi käärimisel võib saada 69 g etanooli?
10. Mitu liitrit süsinikdioksiidi moodustub 100 g glükoosi käärimisel?
11. Mitu grammi etanooli võib tekkida katse 4 puhul (vt. lk. 171), kui glükoos käärib täielikult?
12. Mitu grammi hõbeksiidi kulub reaktsioonil 100 ml 0,1% lise glükoosi lahusega (lahuse erikaal on 1,0)?
13. Mitu grammi glükoonhapet moodustub 50 ml 0,2 m glükoosi lahuse oksüdeerimisel?

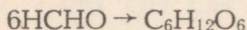
§ 2. FRUKTOOS EHK PUUVILJASUHKUR.

Fruktoosi leidub rikkalikult mees, samuti peaaegu kõigis marjades ja puuviljades. Ta on kristalne aine, mis lahustub hästi vees. Peedi- ehk roosuhkrust on ta ligi kaks korda magusam. Kuna fruktoosi molekulevalem on samuti $C_6H_{12}O_6$, siis on ta glükoosi isomeer. Fruktoos ei anna hõbepeegli reaktsiooni, järelikult ei sisalda ta aldehyüdrühma. Tema struktuurivalem on järgmine:



Fruktoos erineb glükoosist selle poolest, et ta sisaldab karboonylühma $=CO$; glükoos sisaldab aga aldehyüdrühma $-CHO$.

Esimese kunstliku suhkru valemiga $C_6H_{12}O_6$ sünteesis meta-naalist 1861. a. A. Butlerov. Ta käsitles metanaali lubjapiimaga, kusjuures metanaali molekulid liitusid üksteisega, moodustades suhkru molekuli:



Sellel sünteesil oli erakordselt suur tähtsus, kuna ta aitas selatada protsesse, mille abil taimedes võivad moodustuda suhkrud, ning aitas lõplikult purustada vitalistide valeteooria «elujõust», mis valitses 19. sajandil orgaanilises keemias.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kirjutada glükoosi ja fruktoosi struktuurivalemid ning võrrelda neid omavahel. Miks peetakse glükoosi ja fruktoosi isomeerideks?
2. Milles seisneb kunstliku suhkru sünteesi tähtsus?
3. Mitu grammi suhkrut oleks võimalik valmistada 50 g formaliinist (40%^o-line lahus)?
4. Mitu milliliitrit 5%^o-list metanaali lahust (erikaal 1,01) reageeris, kui lahuses moodustus 5 g suhkrut?

§ 3. SAHHAROOS.

Sahharoosi tuntakse igapäevases elus peedi- ehk roosuhkru nimetuse all. Nimetused peedisuhkur ja roosuhkur on tuletatud sellest, kas suhkru saamise lähteaineks on suhkrupeet või suhkruroog.

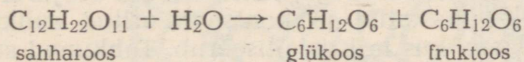
Sahharoos on taimeriigis väga levinud aine: koos glükoosiga leidub teda taimede lehtedes ja viljades. Suuremal määral leidub sahharoosi veel vahtra- ja kasemahlas ning maisis.

Sahharoosi molekulivalem on $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Sahharoosi omadused.

Füüsikaliste omaduste poolest on sahharoos vees kergesti lahustuv magusa maitsega valge kristalne aine. Ta on glükoosist ligikaudu poolteist korda magusam. Ettevaatlikul soojendamisel sulab sahharoos temperatuuril $186^{\circ}C$ ning tardub jahtumisel nn. põletatud suhkruks. Sahharoosi soojendamisel sulamispunkti veidi kõrgemal temperatuuril värvub ta pruuniks mõrkja maitsega aineks, mida nimetatakse karamelliks.

Sahharoos on võimeline reageerima veega, s. t. hüdrolüüsuma. Seejuures lõhustub sahharoosi molekul pärast ühe vee molekuli liitmist kaheks: glükoosi ning selle isomeeri fruktoosi molekuliks:



Glükoosi ja fruktoosi segu nimetatakse invertisuhkruks.

Puhta veega hüdrolüüs sahharoos väga aeglaselt (1500 aastat on tarvis selleks, et 50% antud sahharoosikogusest lõhustuks tavalisel temperatuuril). Sahharoosi hüdrolüüs aga kiireneb miljoneid kordi katalüsaatorite (lahjendatud hapete, eriti fermentide) toimel.

Katse 1. Võtame kahte katseklaasi 4—5 ml 2%-list sahharoosi lahust. Ühte katseklaasi lisame 3—4 tilka lahjendatud väävelhapet ja asetame siis mõlemad katseklaasid keeva veega täidetud keeduklaasi. Keedame 10—15 minutit. Võtame katseklaasid veest

ja laseme jahtuda. Lisame mõlemasse 1 ml lahjendatud naatriumhüdrokksiidi lahust, 2—3 tilka 5% -list vasksulfaadi lahust, segame ja soojendame. Selles katseklaasis, kus väävelhappe kui katalüsaatori juuresolekul oli kulgenud hüdrolüüsireaktsioon, moodustub punane vask(I)oksiidi sade (vt. § 1, Glükoos, katse 3), mis osutab, et lahus sisaldab glükoosi. Teises katseklaasis laguneb vask(II)hüdrokksiid vask(II)oksiidiks (musta värvusega) ja veeks.

Märkus. Väävelhappe asemel võib katalüsaatorina kasutada ka sülge (viimases sisaldub fermente), siis toimub reaktsioon toatemperatuuril ning kiiremini.

2. Peedisuhkru tootmine.

Suhkru valmistamine suhkrupeedidest toimub järgmiselt. Esmalt lõigatakse suhkrupeedid vastava lõikemasina abil õhukesteks viiludeks, mis seejärel asetatakse spetsiaalsetesse nõudesse — difuuseritesse, kus sooja vee abil kogu suhkur neist välja uhutakse.

Esialgelt saadud suhkrulahus on tumeda värvusega ja sisaldab palju lisandeid. Nende kõrvaldamiseks lisatakse kuštutatud lupja, mille toimel lisandid sadestuvad helvestena, sahharoos jääb aga lahusesse. Lubja ülejäägi kõrvaldamiseks juhitakse suhkru-mahlasse süsinikdioksiidi, mis kuštutatud lubjaga reageerides moodustab vees lahustumatu kaltsiumkarbonaadi. Kaltsiumkarbonaat sadestub helveste ja teiste hägu põhjustavate ainetega.

Suhkru lahus eraldatakse sademest filtreerimise teel, millele järgneb juba puhta lahuse kontsentreerimine spetsiaalsetes vaakuum-aurustajates suhkruisrupiks. Vaakuum-aurustajates keeb vedelik tunduvalt madalamal temperatuuril kui tavalisel rõhul ning neis pole seetõttu karta suhkru pruunistumist.

Suhkruisirupi jahtumisel tekivad suhkrukristallid, mis eraldatakse separaatori abil. Saadakse toorsuhkur, mis sisaldab ligikaudu 97% sahharoosi.

Puhastatud valge suhkrul — rafinaadi saamiseks töödeldakse toorsuhkru lahust eelnevalt aktiivsõega, filtreeritakse seejärel ja aurustatakse. Sel viisil puhastatud ja kontsentreeritud suhkruisirup valatakse vormidesse, kus ta kristalliseerub. Tahkunud suhkur kuivatatakse vaakuumkambrites.

Suhkur on suure tähtsusega toiduaine. Ta omastatakse organismi poolt kiiresti ja kergesti. Magususe tõttu kasutatakse teda kondiitri- ja toiduainete tööstuses.

Sahharoos on hästi tuntud ja laialdaselt tarvitatav suhkur, mida toodetakse väga suurtes kogustes. NSV Liidus valmistatakse suhkru eranditult suhkrupeedist, mis sisaldab 16—20% sahharoosi (suhkruroos on 14—26%).

Suhkru tootmist Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Suhkru tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1962. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1363 | 2165 | 5433 | 7800 | 10 000 |

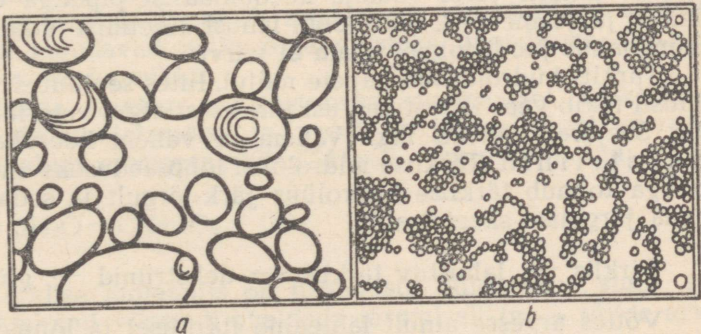
Võrdluseks märgime, et 1962. a. toodeti Kuubas 4,8 miljonit tonni ja Ameerika Ühendriikides 4,0 miljonit tonni suhkrut.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada sahharoosi leidumisest looduses ja omadustest, millel põhineb tema kasutamine.
2. Kuidas toodetakse peedisuhkrut?
3. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi võib saada 100 g sahharoosi täielikul hüdrolüüsil?
4. Mitu milliliitrit 20%⁰-list sahharoosi lahust (erikaal 1,08) tuleb hüdrolüüsida 50 g glükoosi saamiseks?
5. Mitu grammi glükoosi ja fruktoosi võib saada 200 ml 50%⁰-lise sahharoosi lahuse (erikaal 1,23) hüdrolüüsil, kui kadu on 6%⁰?
6. Lähtudes sahharoosi hüdrolüüsireaktsiooni võrrandist, arvutada, mitme protsendi võrra glükoosi ja fruktoosi kaal on suurem sahharoosi kaalust?

§ 4. TÄRKLIS.

Tärklis kuulub polüsahhariidide hulka. Ta esineb taimerakkudes terakestena, mille kuju ja suurus sõltuvad taimeliigist. Nii näiteks on riisi tärkliseterad väga väikesed, kartuli tärkliseterad aga suuremad ja kihilise ehitusega (joon. 67). Mikroskoobi abil on võimalik määrata tärklise päritolu.



Joonis 67. Tärkliseterad:
a – kartuli tärkliseterad; b – riisi tärkliseterad.

Tärklis ladestub taimede seemnetes ja mugulates. Kartuli-
mugulad sisaldavad ligikaudu 20% tärklis, riisiterad 75% ja nisu-
terad 65%. Ka rukki-, kaera-, maisi- ja teiste taimede terad sisal-
davad 50—70% tärklis.

1. Tärklise molekuli ehitus.

Analüüsi andmete põhjal võib süsinikust, vesinikust ja hapnikust koosneva tärklise keemilist koostist avaldada valemiga $C_6H_{10}O_5$. Sellest valemist ei selgu aga veel tärklise molekuli ehitus ja molekulaal. Teadlaste kauaaegsete uurimiste põhjal on kindlaks tehtud, et tärklise molekulid koosnevad aatomirühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis omavahel on seostatud ahelateks. Niisuguste aatomirühmade arv ühes molekulis ulatub tuhandetesse. Järelikult kuulub tärklis looduslike kõrgmolekulaarsete ainete hulka, mille molekulaal ulatub miljonini. Seepärast kasutatakse tärklise lihtsustatud valemit $(C_6H_{10}O_5)_n$, kus täht n pärast sulgusid tähistab sulgudes oleva aatomirühma suurt kordumiste arvu.

2. Tärklise omadused.

Tärklis on valge krudisev tahke aine. Külmas vees ta ei lahustu. Kuumas vees lahustudes moodustab ta kolloidlahuse, mis võib tarduda geeliks. Kolloidset tärklise lahust tuntakse tärkliskliistri nime all ja kasutatakse liimimiseks.

Katse 1. Võtame katseklaasi veidi tärklise lahust ja lisame paar tilka tugevasti lahjendatud joodi lahust. Lahus värvub siniseks. Soojendamise. Seejuures värvus kaob, kuid jahtumisel taastub uuesti.

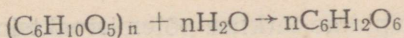
Tärklise reaktiiviks on jood. Vaba joodi reaktiiviks on aga omakorda tärklis.

Katse 2. Võtame keeduklaasi 25 ml 1% -list tärklise lahust ja lisame 10 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Asetame keeduklaasi statiivi külge kinnitatud asbestvõrgule ja hakkame lahust keetma. Iga 10 minuti järel võtame keeduklaasist pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisame 1—2 tilka joodi lahust. Keetmist jätkame nii kaua, kuni lahus joodi toimel enam ei värvu.

Tärklis hüdrolüüsib hapete mõjul, liites seejuures vett. Hüdrolüüsil tekib vees lahustumatust tärklisest algul vees lahustuv tärklis. Seejärel tekivad ikka vähem ja vähem keerukad ained — dekstriinid. Tärklise hüdrolüüsi lõppsaaduseks on glükoos. Seega toimub tärklise hüdrolüüs järk-järgult ja seda võib kujutada järgmise skeemi abil:

Tärklis → lahustuv tärklis → dekstriinid → glükoos.

Võttes arvesse ainult lähteaine (tärklise) ja lõppsaaduse (glükoosi), võib tärklise hüdrolüüsi avaldada järgmise keemilise võrandi abil:



üks molekul
tärklis

n molekuli
glükoosi

Tärklise hüdroolüüsi avastas esimesena vene teadlane akadeemik K. Kirchhoff, kes tärklise soojendamisel väävelhappega sai glükoosi. Nimetatud menetlus leidis tööstuses kiiresti kasutamist siirupi ja glükoosi tootmisel.

Katse 3. Võtame keeduklaasi 25 ml 1% -list tärklise lahust ja lisame veidi sülje. Iga paari minuti järel võtame pipetiga umbes 1 ml lahust ja lisame sellele paar tilka joodi lahust. Reaktsioonil laseme kulgeda niikaua, kuni kogu tärklis on muutunud lihtsuhkruks.

Antud katsel muutub tärklis suhkruks süljes leiduva fermenti ptüaliini toimel. Võrreldes katseid 2 ja 3 võime järeldada, et ferment mõjub tärklise hüdroolüüsile palju kiiremini kui tugev mineraalhape ja seda veel madalama temperatuuri juures.

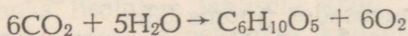
Toiduainetes sisalduv tärklis muutub osaliselt suhkruks juba suus, süljes oleva ptüaliini tõttu. Seepärast tunneme ka leiva küllaldaselt mälumisel, et ta muutub magusamaks.

3. Fotosüntees.

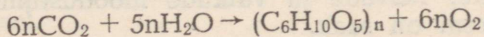
Tärklis tekib taimede rohelistes lehtedes. Tema olemasolu võib avastada valguses kasvavates rohelistes lehtedes. Kui aga asetada taim pimedasse, siis teatud aja pärast tärklis kaob lehtedest.

Taimedes tärklise tekkimise küsimuse selgitamisega on tihti seotud orgaaniliste ainete süntees anorgaanilistest ainetest, sest taimelehtedes muunduvad anorgaanilised ained — süsinikdioksiid ja vesi — orgaaniliseks aineks — tärkliseks. See protsess toimub taimelehe rakkudes leiduvates klorofülliterakestes. Päikesevalguses seovad klorofüllid sisaldavad taimed õhust süsinikdioksiidi ja muudavad selle orgaanilisteks ühenditeks, eritades samal ajal vaba hapnikku.

Et kirjutada tärklise moodustumise summaarset reaktsiooni võrrandit süsinikdioksiidist ja veest, kirjutame algul võrrandi tärklise molekuli elementaarlüli $C_6H_{10}O_5$ tekkimise kohta:



Kuna tärklise molekulis on niisuguste lülide arv suur, siis võime reaktsiooni võrrandi avaldada järgmiselt (n — lülide arv):

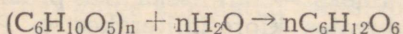


Nimetatud reaktsioon on vastupidine tärglise põlemisreaktsioonile ning on ühtlasi endotermiline.

Tärglise sünteesimiseks vajaliku energia saavad taimed päikeselt. Süsinikdioksiidi neelamist õhust roheliste taimede poolt ning orgaanilise aine tekkimist süsinikdioksiidist ja veest klorofüllil ning päikesevalguse abil nimetatakse fotosünteesiks. Fotosüntees on elu arenemise aluseks maakeral. Suuri teeneid fotosünteesi uurimisel on nõukogude teadlasel K. Timirjazevil, kes pühendas üle 50 aasta oma elust rohelise taimelehe saladuse uurimisele. Ta kirjutas: «Haljas leht või klorofüllil mikrokoopioline roheline terake on fookuseks, selleks täpiks maailmaruumis, kuhu ühelt poolt koondub päikesekiirte energia, teiselt poolt aga saavad alguse kõik eluavaldused Maa peal.» Tehti kindlaks, et taimed omastavad päikeseenergia mõjul ja klorofüllil olemasolul õhust süsinikdioksiidi, millest koos veega moodustub taimedes tärglis. Nii oli lahti mõtestatud üks looduse suurimaid protsesse, millega on seotud nii taime- kui ka loomariigi olemasolu.

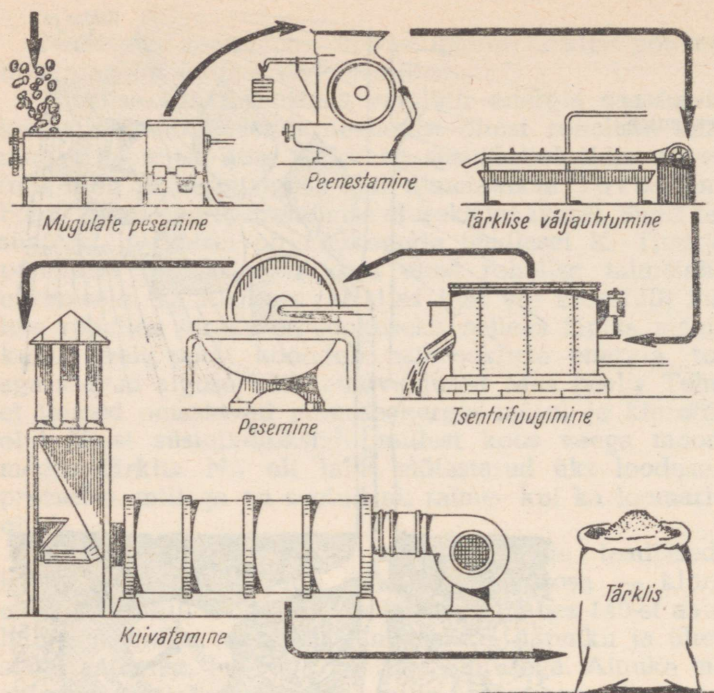
Pärast Timirjazevit on paljude maade teadlased püüdnud lahendada taimerakkude rohelise koostisosa — klorofüllil saladust. Klorofüllil molekul, mis koosneb umbes 140-st aatomist, sealhulgas süsiniku, vesiniku, lämmastiku, hapniku ja ühest magneesiumi aatomist, on väga keeruka ehitusega. Ainuke magneesiumi aatom on selleks keskuseks, mille ümber asetsevad teiste elementide aatomid, mis kõik kokku moodustavadki klorofüllil molekuli. Selles mõttes on klorofüllil molekulivalem sarnane veres sisalduva hemoglobiini molekulivalemiga, ainult et viimases on magneesiumi aatomi asemel raua aatom. Kuigi klorofüllil molekuli ehitus selgitati juba paarkümmend aastat tagasi, õnnestus tema süntees alles 1961. aastal.

Taimelehtedes sünteesitud tärglis hüdrolüsub:



Seejuures moodustub vees ja taimemahlades lahustuv glükoos, mis liigub koos mahladega taime teistesse osadesse. Glükoos on lähteaineks mitmesuguste orgaaniliste ainete — valkude, rasvade jm. tekkimisel, mida taim kasutab energiaallikana või siis uute rakkude ja kudede moodustamisel. Glükoos võib muutuda uuesti ka tärgliseks, mis ladestub varuna taimede mugulates, juurtes, seemnetes ja teistes taimeosades (joonis 68).

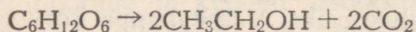
Põllult kogutav saak sõltub suurel määral fotosünteesist. Mida küllaldasemalt saavad taimed pinnasest vajalikke toiteelemente, seda kiiremini ja täielikumalt arenevad taime rohelised osad — lehed. Mida rohkem on taimedes aga klorofüllil, seda intensiivsemalt kulgevad süsivesikute, rasvade ja valkude moodustumise protsessid ning seda suurem on saak.



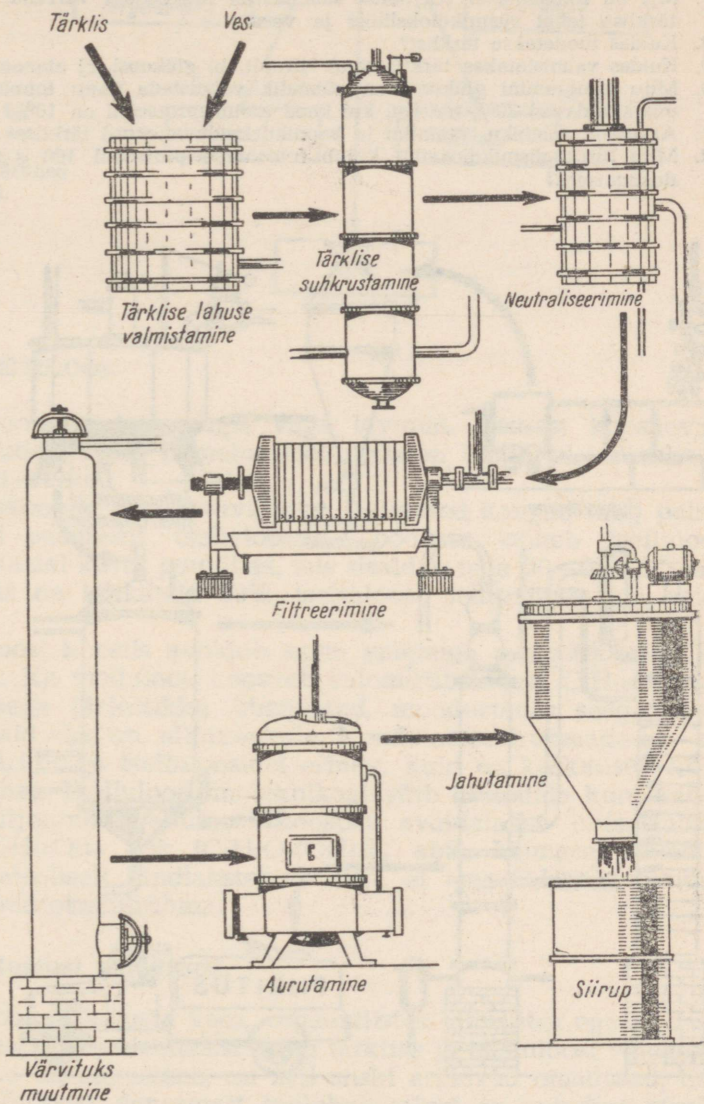
Joonis 69. Tärklise valmistamine kartulitest.

Tahke glükoosi saamiseks viiakse tärklise hüdroolüüs lõpuni. Nii saadakse enam glükoosi ja vähem dekstriine. Neutraliseeritud ja filtreeritud glükoosi lahus kontsentreeritakse glükoosi kristallide eraldumiseni.

Tärklisest saadakse ka etanooli. Seejuures muudetakse tärklis algul fermentide toimet glükoosiks. Fermentid viiakse valmistatud segusse eriti selleks lisandatava linnase (kasvamaalainud odra-terad) koostises. Seejärel muutub tekkinud glükoos ferment *s ü m a a s i* toimet, mida toodavad teatud pärmiseened, etanooliks ja süsinikdioksiidiks:



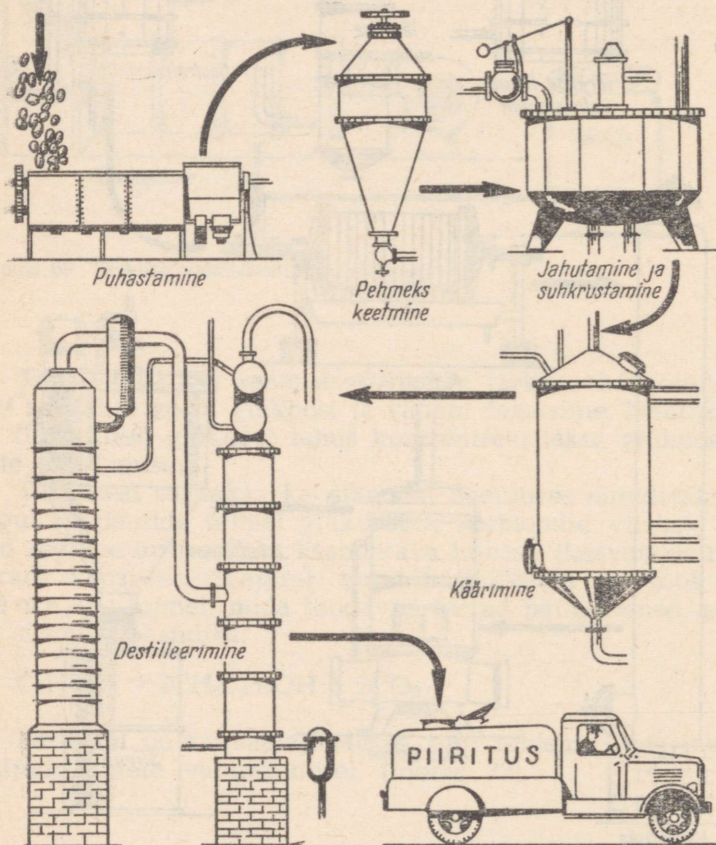
Tärklisel on rahvamajanduses suur tähtsus. Teda kasutatakse paljude ainete valmistamisel (joonis 72).



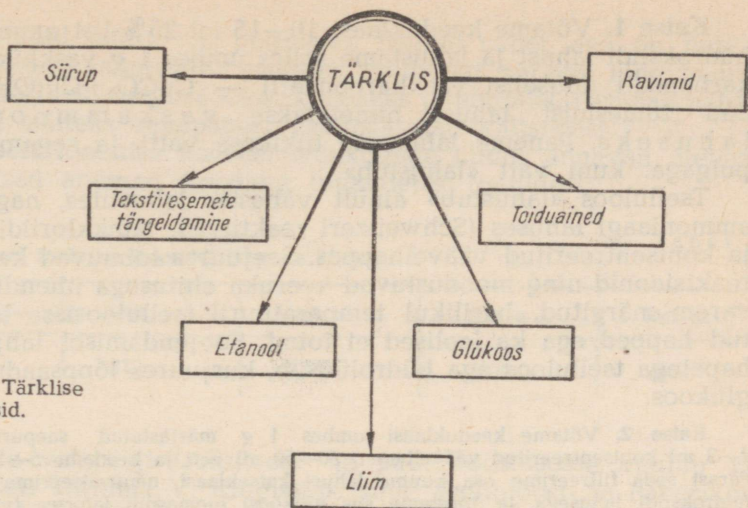
Joonis 70. Siirupivabriku skeem.

Kõrvaldus ja ülesanded.

1. Kuidas liigitatakse süsivesikuid?
2. Jutustada tärklise esinemisest looduses.
3. Missugune on tärklise molekuli ehitus?
4. Nimetada tärklise füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
5. Missuguse reaktiivi abil saab tärklise olemasolu kindlaks määrata?
6. Kuidas saab tõestada, et tärklise hüdrolyüüsi moodustub glükoos?
7. Mis on fotosüntees? Kirjutada summaarne reaktsiooni võrrand, mis kujutab tärklise teket süsinikdioksiidist ja veest.
8. Kuidas toodetakse tärklisi?
9. Kuidas valmistatakse tärklisest a) siirupit, b) glükoosi, c) etanooli?
10. Mitu kilogrammi glükoosi on võimalik valmistada ühest tonnist kartulist, mis sisaldavad 20% tärklisi, kui kaod tootmisprotsessil on 10%?
11. Arvutada süsiniku, vesiniku ja hapniku kaaluvahekorrd tärklises.
12. Mitu liitrit süsinikdioksiidi kulub fotosünteesiprotsessil 100 g tärklise moodustumiseks?



Joonis 71. Etanooli (piirituse) tootmine kartulist.



Joonis 72. Tärklise kasutusalasid.

§ 5. TSELLULOOS.

Tselluloos on taimeriigis väga levinud. Temast koosnevad taimerakkude seinad. Nimetus tselluloos on tuletatud ladinakeelsest sõnast *cellula* — rakk.

Hügrokoopne vatt, puuvillased ja linsed kangad ning paber koosnevad peamiselt tselluloosist. Looduses esineb tselluloos kõige puhtamal kujul puuvillas, mis sisaldab teda 90—95%. Okaspuu puidus on ligikaudu 50% tselluloosi, lehtpuudes aga veidi vähem.

Tselluloosi koostis avaldub sama valemiga mis tärkliselgi — $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ka tselluloos koosneb aatomirühmadest $C_6H_{10}O_5$, mis on üksteisega järjestikku ühendatud, moodustades seega väga pikki ahelaid ehk nn. niitmolekule. Nende aatomirühmade arv on erineva päritoluga tselluloosidel erinev, kuid on keskmiselt kuni kümme tuhat. Tselluloosi molekulkaal võib küündida kuni kahekümne miljonini. Tselluloosi koostist avaldatakse lihtsustatud valemi $(C_6H_{10}O_5)_n$ ehk $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ abil. Viimases valemis avaldub katseliselt kindlakstehtud fakt, et igas $C_6H_{10}O_5$ rühmas on kolm hüdroksüülrühma.

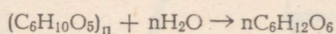
1. Tselluloosi omadused.

Tselluloos ei lahustu vees, orgaanilistes lahustites ega ka lahendatud hapetes ja leelistes. Kuigi tärklise ja tselluloosi valemid kirjutatakse ühesugustena, on neil siiski erinevad omadused, tingituna tselluloosi suuremast molekulkaalust ja muudest struktuurilistest iseärasustest.

Katse 1. Võtame keeduklaasi 10—15 ml 25%-list ammooniumhüdrosiidi lahust ja lahustame selles umbes 1 g vaskhüdrosiidkarbonaati (aluselist vaskkarbonaati) — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Saadud tumesinist lahust nimetatakse vaskammooniaagi lahuseks. Paneme lahusesse tükikese vatti ja segame klaaspulgaga, kuni vatt «lahustub».

Tselluloos «lahustub» ainult vähestes lahustites, nagu vaskammoniaagi lahuses (Schweitzeri reaktiivis), tsinkkloriidi lahuses ja kontsentreeritud väävelhappes. Seejuures toimuvad keemilised reaktsioonid ning moodustuvad keeruka ehitusega ühendid. Nagu varem märgitud, harilikul temperatuuril tselluloosisse lahjendatud happed ega ka leelised ei toimi. Soojendamisel lahjendatud hapetega tselluloos aga hüdrolüüsib, kusjuures lõppsaaduseks on glükoos.

Katse 2. Võtame keeduklaasi umbes 1 g märjastatud saepuru, lisame 2—3 ml kontsentreeritud väävelhapet, 30—50 ml vett ja keedame 5—10 minutit. Pärast seda filtreerime osa kuuma lahust katseklaasi, neutraliseerime naatriumhüdrosiidi lahusega ja tõestame siis glükoosi olemasolu lahuses (vt. katse 3 lk. 171). Hüdrolüüsireaktsiooni võime avaldada järgmise keemilise võrrandina:



Kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe seguga töötlemisel muutub tselluloos nitrotselluloosiks. Viimast kasutatakse kolloodiumi, tselluloidi ja püroksüliini valmistamisel.

Tselluloosil on rahvamajanduses väga suur tähtsus. Ta on lähteaineks paberi, kunstiidi, etanooli, glükoosi, lõhkeainete jm tootmisel.

Tselluloosi tootmise kasvu Nõukogude Liidus iseloomustavad järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 28.

Tselluloosi tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|
| 41 | 529 | 2100 | 4800 |

2. Paberi tootmine.

Paberit valmistatakse tselluloosist, mida saadakse puidust kas sulfit- või sulfaatmenetlusel. Sulfitmenetlusel töödeldakse puitu kaltsiumvesiniksulfiti $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$ lahusega, sulfaatmenetlusel aga naatriumhüdrosiidi ja naatriumsulfiidiga. Keetmisel lahustuvad puidus olevad lisandid ja järele jääb tselluloos. Tselluloosist valmistatakse mitmesuguseid paberisorte. Odavate paberisortide saamiseks lisandatakse tselluloosile vähemal või suuremal määral

peenestatud puitu, nn. puitmassi. Selline paber aga on puhtast tselluloosist valmistatud paberist tunduvalt nõrgem ning muutub seismisel, eriti valguse käes, kollaseks ja hapraks. Parimad paberi-sordid, näiteks rahapaber, valmistatakse kaltsudest.

Paberi tootmise kasvust Nõukogude Liidus annavad ülevaate järgmised andmed (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 29.

Paberi tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 269 | 812 | 2236 | 2900 | 3500 |

Meie vabariigi tselluloosi- ja paberitööstusesse kuulub viis ettevõtet: Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaat, Kehra Tselluloosi- ja Paberikombinaat, Tallinna Paberivabrik, Kohila Paberivabrik ja Räpina Paberivabrik. Eesti NSV paberitoodangust saame ülevaate järgmiste arvude põhjal (toodang tuhandetes tonnides):

Tabel 30.

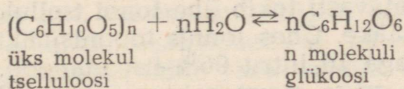
Paberi tootmise kasv Eesti NSV-s.

| 1913. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1961. a. | 1965. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 22,9 | 21,6 | 88,8 | 94,4 | 119 |

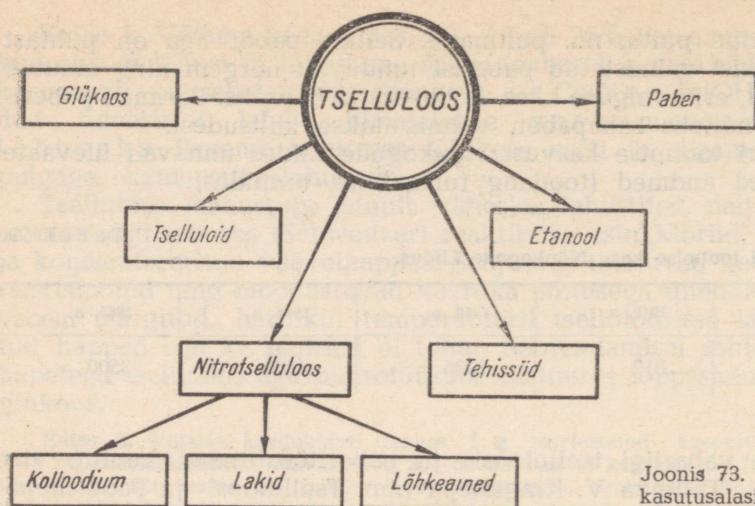
Katse 3. Võtame laiemasse keeduklaasi väävelhapet (ühe milli-liitri vee kohta 4 ml kontsentreeritud väävelhapet) ja kastame sellesse 10—15 sekundiks tükikese filterpaberit. Pärast seda peseme filterpaberit veega, hiljem aga lahjendatud ammoonium-hüdrosiidi lahusega ja laseme kuivada.

Külma väävelhappe toimel tselluloos osaliselt hüdrolüüsib. Seepärast muutub ka filterpaberi pind siledamaks, tekib pärgamentpaber. Pärgamentpaber on tugevam, vastupidavam ja veekindlam kui harilik paber.

Eespool märkisime, et tselluloosi keetmisel lahjendatud hape-tega ta hüdrolüüsib, kusjuures moodustub glükoos:



Nimetatud reaktsioon on analoogiline tärglase hüdrolüüsiga. Tselluloosi hüdrolüüsi viiakse läbi suurtööstuslikult ning seejuu-



Joonis 73. Tselluloosi kasutusalasid.

res saadavat glükoosi kasutatakse kas etanooli valmistamiseks või loomasöödana.

Tallinna V. Kingissepa nim. Tselluloosi- ja Paberikombinaadis kasutatakse tselluloosi keetmise jääkvett, mis sisaldab glükoosi, söödapärimi tootmiseks.

Vaatleme nüüd menetlust, mille eesmärgiks on muuta puidus olev tselluloos täielikult glükoosiks ning viimasest saada etanooli. Puidu hüdroolüüsiks soojendatakse saepuru autoklaavis lahjendatud väävelhappega 10 at rõhul. Väävelhape neutraliseeritakse hiljem kaltsiumhüdrosiidiga. Tekkinud glükoosi lahus eraldatakse kaltsiumsulfaadist filtreerimise abil. Glükoosi lahuse käärimissaaduseks on etanool.

Glükoosi saadakse ka kõrvalsaadusena tselluloosi tootmisel. Puidu keetmisel kaltsiumvesiniksulfiidi lahusega $[Ca(HSO_3)_2]$ saadakse nn. sulfittselluloos, mis keetmise ajal osaliselt hüdroolüüsib glükoosiks ja sel kujul läheb tselluloosi tootmisel järelejäävasse lahusesse, nn. sulfitleelisesse. Viimasest saadakse (pärast puhastamist) käärimisel etanooli. Sel menetlusel võib saada 50—70 liitrit etanooli ühe tonni kuiva tselluloosi kohta.

Viimasel ajal hakatakse rahvamajanduses üha enam kasutama tselluloositööstuse jäätmeid. Teatavasti tekib ühe tonni tselluloosi tootmisel 10—12 tonni tootmisjääke. Uhes tonnis tootmisjääkides leiduvast suhkrust võib saada aga 10 liitrit 96% -list etanooli.

Tselluloosi hüdroolüüs omab väga suurt rahvamajanduslikku tähtsust. NSV Liidus toodetakse piiritust tööstuslikus ulatuses puidust juba 1935. aastast alates.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Mis on ühist tähtsuse ja tselluloosi molekulidel? Mille poolest nad erinevad?
2. Millised on tselluloosi füüsikalised ja keemilised omadused?
3. Mida kujutab endast vaskammoniaagi lahus?
4. Kuidas toodetakse paberit?
5. Kuidas saadakse pärgamentpaberit?
6. Kirjeldada etanooli tootmist puidust.
7. Lähtudes tselluloosi hüdrolüüsireaktsiooni võrrandist, arvutada, kui palju glükoosi on võimalik saada ühest tonnist puidust, mis sisaldab 50% tselluloosi.
8. Kui palju etanooli on võimalik toota 10 tonnist saepurust, mis sisaldab 45% tselluloosi?

§ 6. TEKSTIILKIUDAINED.

Kõik kiudained jaotatakse kahte suurde rühma — looduslikud ja keemilised kiudained.

Looduslike kiudaineid saadakse loodusest valmiskujul ja nad on kas taimse või loomse päritoluga. Taimseteks kiudaineteks on näiteks puuvill, lina ja kanep, loomseteks — vill ja siid.

Keemilisi kiudaineid saadakse kas looduslikest või sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ühenditest keemilise töötlemise abil. Olenevalt kasutatavast toorainest jaotatakse keemilisi kiudaineid kaheks alarühmaks: 1) tehise- ehk kunstikiudained, mida saadakse looduslike kõrgpolümeeride, näiteks tselluloosi töötlemisel ja 2) sünteetilised kiudained, mida saadakse sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ühenditest, näiteks kaproon, lavsaan jt.

Tekstiilkiudainete klassifikatsioon on esitatud joonisel 74.

Tselluloosist valmistatakse tehiskiudaineid vaskammoniaak-, viskoos- ja atsetaatmenetlusel.

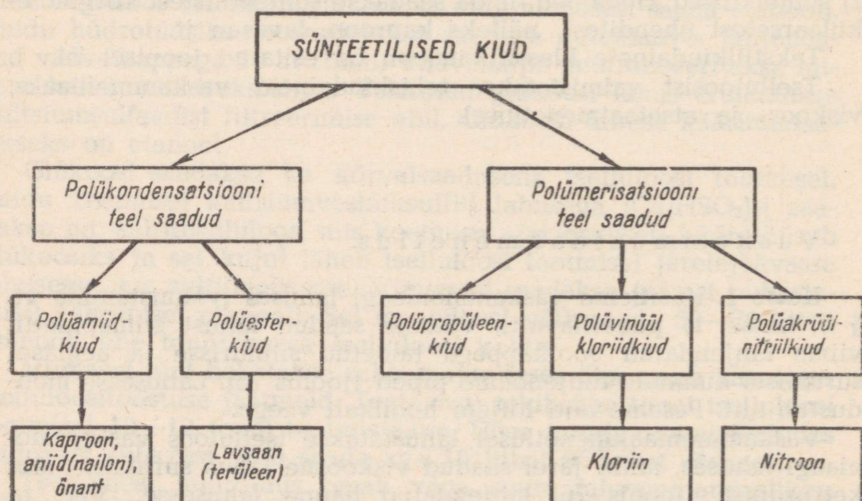
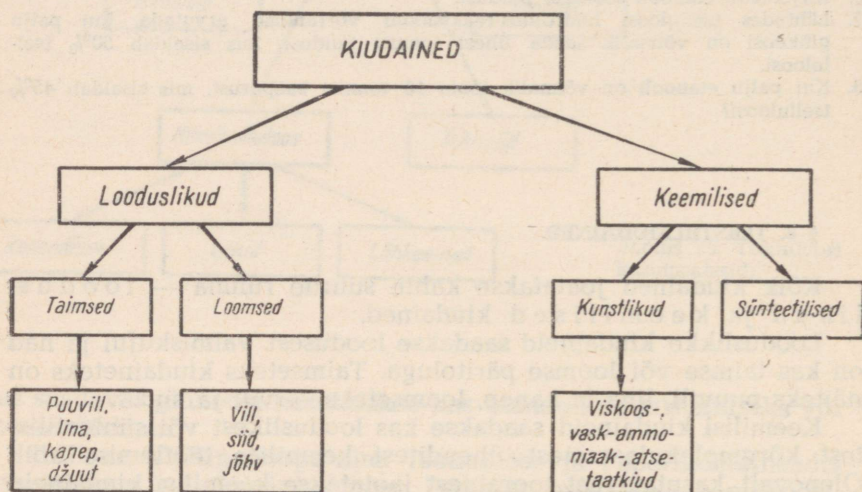
Vaskammoniaakmenetlus.

Katse 1. Käsitleme vaskammoniaagi lahuses (valmistamine vt. § 5, katse 1) puuvillavatti, võtame saadud lahust silmapipetti, viime lahjendatud soolhappega täidetud silindrisse ja aeglasel surumisel kummile tühjendame pipeti (joonis 75). Lahusesse moodustub niit. Peseme niiti hiljem hoolikalt veega.

Vaskammoniaakmenetlusel lahustatakse tselluloos vaskammoniaagi lahuses, mille järel saadud viskoosne lahus surutakse läbi ketrusdüüsi (joonis 76) lahjendatud happe lahusesse. Vee ja happe toimel eraldub tselluloos lahusest läikiva lõngana. Lõng keritakse poolile, pestakse ja kuivatatakse.

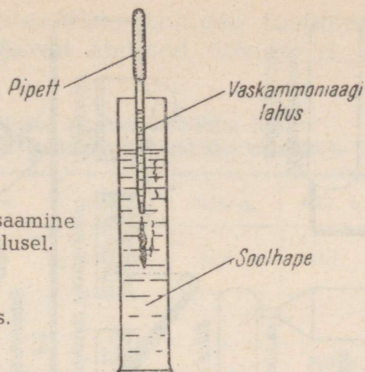
Viskoosmenetlus.

Puidust saadud tselluloosi töödeldakse esmalt naatriumhüdrosiidi lahusega ja seejärel süsinikdisulfiidiga (CS₂). Tekkinud aine — ksantogenaadi lahustamisel lahjendatud naatriumhüdrok-

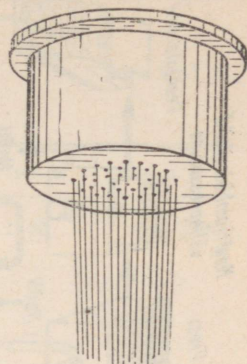


Joonis 74. Kiudainete klassifikatsioon.

Joonis 75. Tehiskiu saamine vaskammoniaakmenetlusel.



Joonis 76. Ketrusdüüs.



siidi lahuses saadakse viskoosne mass, nn. viskoos, mida surutakse läbi düüsi avade väävelhappe lahusesse. Sadestusvannis oleva happe toimel muutuvad viskoosijoakesed puhtast tselluloosist koosnevaks lõngaks.

Surudes viskoosi läbi kitsa pika pilu sadestusvanni, saadakse õhukesti läbipaistvaid tsellofaanlehti, mida kasutatakse pakkimiseks.

Atsetaatmenetlus.

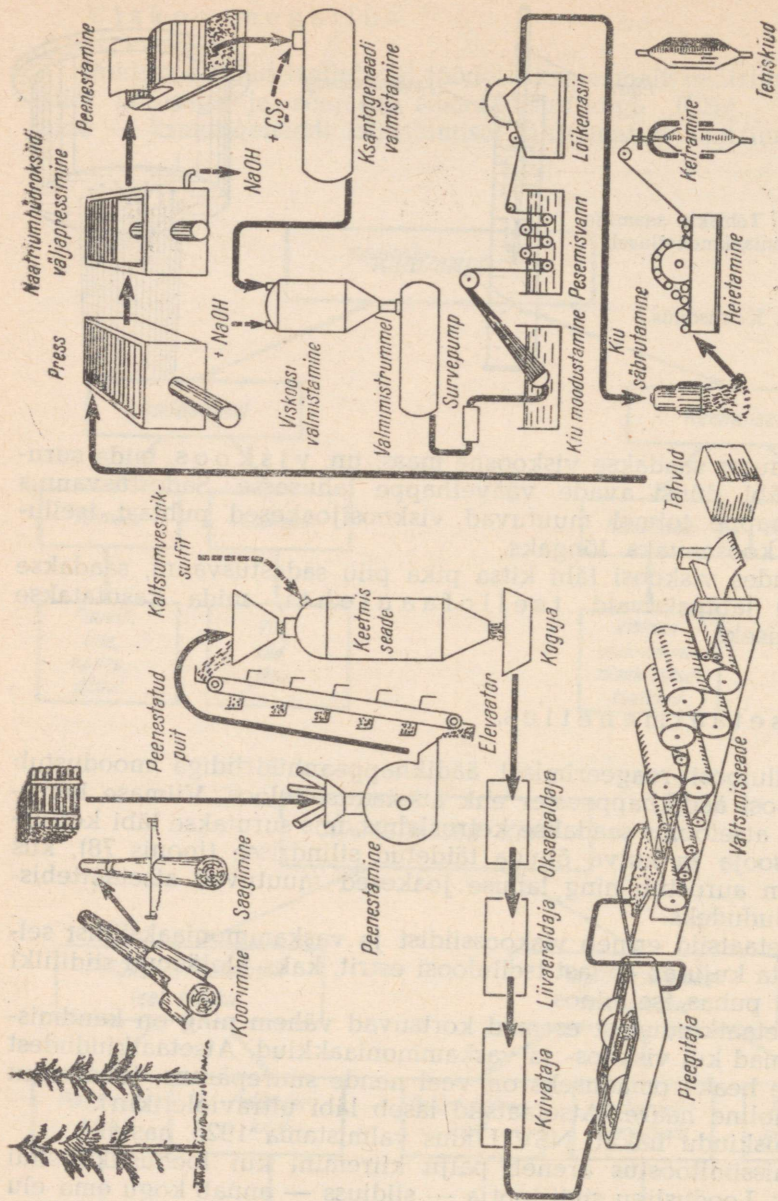
Tselluloosi reageerimisel äädikhappeanhüdriidiga moodustub tselluloosi äädikhappeester ehk atsetaattselluloos. Viimase lahustamisel atsetoonis saadakse ketruslahus, mis surutakse läbi ketrusdüüsi sooja ja kuiva õhuga täidetud silindrisse (joonis 78), kus atsetoon aurustub ning lahuse joakesed muutuvad atsetaattehisiidi kiududeks.

Atsetaatsiid erineb viskoossiidist ja vaskammoniaaksiidist selles, et ta kujutab endast tselluloosi estrit, kaks ülejäänud siidiliiki aga on puhas tselluloos.

Atsetaatkiududest esemed kortsuvad vähem ning on kandmis- kindlamad kui viskoos- ja vaskammoniaakkiud. Atsetaatkiududest toodete heaks omaduseks on veel nende suurepärase, loodusliku siidi taoline haare. Atsetaatsiid laseb läbi ultraviolettkiiri.

Tehiskiudu hakati NSV Liidus valmistama 1925. aastal.

Tehissiiditööstus areneb palju kiiremini kui loodusliku siidi tööstus. Loodusliku siidi tootja — siidiuss — annab kogu oma elu jooksul kõigest pool grammi lõnga. Ka puuvill kasvab aeglaselt ja ta saak sõltub ilmastikust. Puit aga on kergemini kättesaadav tooraine. Ühest kuupmeetrist puidust on võimalik valmistada niisama palju lõnga, kui saadakse puuvilla 0,5 hektarilt või villa 30 lambalt aastas.



Joonis 77. Viskoosmenetlus.

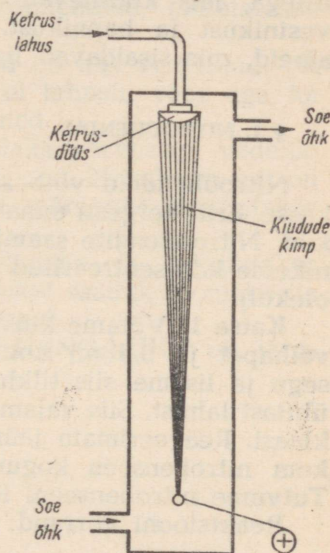
Tehis- ja sünteetiliste kiudude tootmise ulatust Nõukogude Liidus iseloomustavad andmed tabelis 31.

Tabel 31.

Tehis- ja sünteetiliste kiudude tootmise kasv
Nõukogude Liidus (toodang tuhandetes tonnides).

| 1928. a. | 1940. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. | 1970. a. | 1980. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 0,2 | 11,1 | 166 | 310 | 444 | 1350 | 3100—3300 |

Joonis 78. Atsetaatsiidi tootmine.



Küsimusi ja ülesandeid.

1. Kuidas klassifitseeritakse kiudaineid?
2. Mille poolest erinevad kunst- ja sünteetilised kiudained?
3. Kirjeldada tehiskiu tootmist vaskammoniaakmenetlusel.
4. Milles seisneb viskoosmenetlus?
5. Mille poolest erineb atsetaatsiid viskoos- ja vaskammoniaaksiidist?
6. Põletada tuletiku leegis erinevaid kiudaineid (niite) ja jälgida:
1) lõhna, 2) millise kiirusega niit põleb, 3) milline on põlemisjääk.
7. Millisest kunstkiust on kõige sobivam valmistada päevitusriideid ja mispärast?

XI peatükk.

ORGAANILISED LÄMMASTIKUÜHENDID.

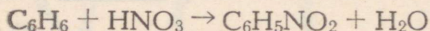
Eelmistes peatükkides tutvusime niisuguste orgaaniliste ühenditega, mis koosnevad ainult kolmest elemendist: süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Tuntakse aga väga palju orgaanilisi aineid, mis sisaldavad lisaks eelmistele veel lämmastikku.

§ 1. NITROÜHENDID.

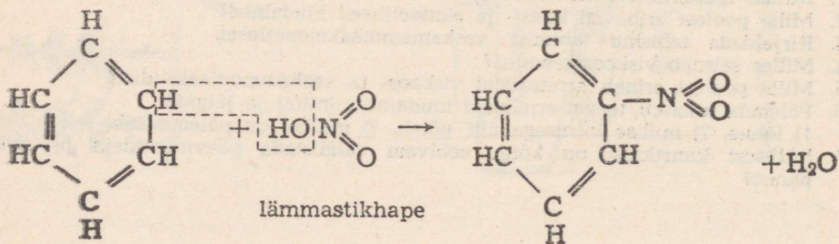
Nitroühendeid võib saada lämmastikhappe toimel süsivesinikesse. Eriti kergesti annavad nitroühendeid aromaatsed süsivesinikud. Nitroühendite saamiseks toimitakse aromaatsesse süsivesinikesse kontsentreeritud lämmastikhappega (väävelhappe juuresolekul).

Katse 1. Võtame kuiva katseklaasi 1 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 0,5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Jahutame segu ja lisame siis tilkhaaval umbes 10 tilka benseeni, segades ühtlasi lahust. Siis valame katseklaasi sisu veega täidetud keeduklaasi. Reageerimata jäänud happed lahustuvad vees. Veest raskem nitrobenseen koguneb aga tilkadena keeduklaasi põhjale. Tutvume nitrobenseeni lõhnaga.

Reaktsiooni võrrand:



Kasutades struktuurivalemeid:



benseen

nitrobenseen

Sellel reaktsioonil ühineb benseenituuma vesiniku aatom OH-rühmaga ja moodustab vee molekuli. Ülejäänud aatomirühmitused C_6H_5- ja $-NO_2$ aga liituvad nitrobenseeni molekuliks. Et reaktsioonil tekkinud vesi kontsentreeritud lämmastikhappe toimet ei nõrgendaks, tuleb vesi kõrvaldada. Selleks lisataksegi väävelhapet, mis seob tekkiva vee. Kõiki nitroühendeid iseloomustab see, et nitrorühm ($-NO_2$) on vahetult seotud süsivesiniku radikaaliga.

Nitroühenditeks nimetatakse aineid, mis sisaldavad nitrorühma ($-NO_2$), milles lämmastiku aatom on vahetult seotud süsiniiku aatomiga.

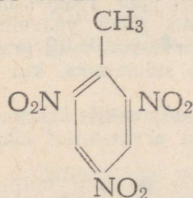
Reaktsiooni, mille abil saadakse nitroühendeid, nimetatakse nitreerimiseks.

Aromaatsete süsivesinike nitroühendid on kas vedelikud või kollase värvusega kristalsed ained, mis ei lahustu vees ega ka hapete lahustes. Paljud neist on lõhkeained.

Nitrobenseen ($C_6H_5NO_2$) on kollaka värvusega vedelik, mis vees ei lahustu. Tema aurud on mürgised. Nitrobenseenil on tugev mõrumandli lõhn, mille tõttu teda mõnikord tarvitatakse parfumeerias ka odava lõhnaainena.

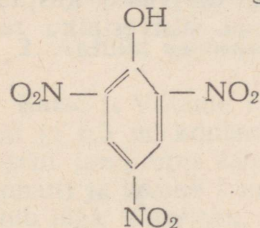
Nitrobenseeni toodetakse suurtes kogustes ja tarvitatakse lähteainena aniliini valmistamiseks. Viimasest saadakse omakorda värvaineid, ravimeid, lõhkeaineid ja muud.

Trinitrotolueen ehk trotüül [$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$] on järgmise struktuurivalemiga:



Trotüüli saadakse tolueni ($C_6H_5-CH_3$) nitreerimisel. Trotüül on kollase värvusega kristalne aine. Ta on tugev lõhkeaine ja teda kasutatakse mürskude ning pommide täitmiseks. Trotüül plahvatab ainult detonaatori mõjul. Põlemasüüdatud trotüül põleb tahmava leegiga, kuid ei plahvata.

Trinitrofenool ehk pikriinhape [$C_6H_2(NO_2)_3OH$] on järgmise struktuurivalemiga:



Teda saadakse fenooli (C_6H_5OH) nitreerimisel. Trinitrofenool on kollane kristalne aine, millel on tugevad happelised omadused. Trinitrofenooli ehk pikriinhappe hüdroksüülrühma vesiniku aatom on asendatav metalli aatomiga, kusjuures saadakse pikriinhappe soolad, mida nimetatakse pikraatideks.

Pikriinhape on väga tugevajouline lõhkeaine, mida tarvitatakse meliniidilüüdi ehk rahvapärase nime «miinikollane» all suurtükimürskude täitmiseks. Pikriinhappe kui lõhkeaine suurimaks puuduseks on asjaolu, et ta soolad, eriti pliipikraat, plahvatavad täiesti tühistel põhjustel; on küllalt üsnä tühesest pliipikraadi lisandist, et kogu meliniidimass plahvataks. Seepärast ei tohi tehastes, kus valmistatakse pikriinhapet, leiduda ühtegi pliist eset, mürskude sisemus aga peab olema kaetud lakiga.

Dinitrofenool [$C_6H_3(NO_2)_2OH$] on efektiivne umbrohutõrjevahend, mille kasutamisel saab põldusid kiiresti ja väikese tööjõu kuluga «keemiliselt rohida».

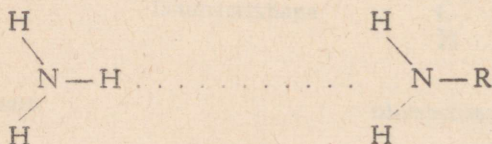
Küsimusi ja ülesandeid.

1. Iseloomustada nitroühendite ehitust.
2. Kuidas saadakse nitroühendeid?
3. Iseloomustada tähtsamaid nitroühendeid.
4. Mitu kilogrammi benseeni on vaja 2 kg nitrobenseeni saamiseks?
5. Mitu grammi trinitrotolueeni on võimalik saada 10 g tolueeni nitreerimisel?
6. Mitu grammi benseeni saab nitreerida 10 ml 85%^o-lise lämmastikhappesga (erikaal 1,47), kui lämmastikhape reageerib ära täielikult?
7. Mitu grammi nitrobenseeni on võimalik saada 25 ml 60%^o-lise lämmastikhappe (erikaal 1,37) abil, kui 30%^o lämmastikhappes jääb reageerimata?
8. Nitreerimisprotsesside läbiviimisel arvestatakse, et üks mool väävelhapet seob kaks mooli nitreerimisprotsessil vabanevat vett. Arvutada, mitu grammi väävelhapet tuleb kasutada reaktsioonil eralduva vee sidumiseks, kui valmistatakse 25 g nitrobenseeni.
9. Arvutada nitreerimissegude koostis 50 g tolueeni nitreerimiseks. Lämmastikhappe kulu on 105%^o teoreetilisest, väävelhappe hulga arvutamisel lähtuda ülesande nr. 8 tingimustest.
10. Mitu milliliitrit 85%^o-list lämmastikhapet (erikaal 1,47) ja mitu milliliitrit 98%^o-list väävelhapet (erikaal 1,84) kulub 10 ml benseeni (erikaal 0,88) nitreerimiseks? Tingimusi vt. ülesandest nr. 9.

§ 2. AMIINID.

Amiinideks nimetatakse ühendeid, mille molekulis süsivesiniku radikaal on seotud aminorühmaga — NH_2 .

Amiine võime vaadelda kui ammoniaagi derivaate, kusjuures ammoniaagi vesiniku aatom on asendunud süsivesiniku radikaaliga:

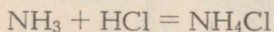


Kui süsivesiniku radikaaliks on metüülradikaal, siis saame metüülamiini CH_3NH_2 , kui etüülradikaal — etüülamiini $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ jne. Need amiinid kuuluvad alifaatsete amiinide hulka. Tuntakse ka aromaatsesid amiine, kus ammoniaagi vesiniku aatom on asendunud aromaatses süsivesiniku, nn. fenüülradikaaliga (C_6H_5-). Tähtsamaks aromaatses amiiniks on aniliin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

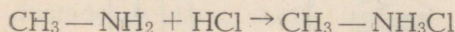
Alifaatsed amiinid on looduses levinud. Nad moodustuvad organismis valkude ainevahetusprotsessidel nii normaalse elutegevuse puhul kui ka kõdunemis- ja roiskumisprotsessidel. Amiine leidub heeringasoolvees, taimedes jm.

Keemiliste omaduste poolest sarnanevad amiinid väga ammoniaagiga. Nagu ammoniaak annab hapetega ammooniumisoolasid, nii moodustavad ka amiinid hapetega soolaseid.

Näiteks ammoniaagi reageerimisel soolhappega tekib ammooniumkloriid:



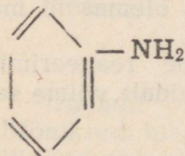
Metüülamiini reageerimisel soolhappega tekib aga sool — metüülammooniumkloriid:



Ammoniaagi vesilahuse aluseliste omaduste toimetel värvub lakmus siniseks. Amiinide vesilahused, avaldades aluselisi omadusi, muudavad punase lakmuse samuti siniseks. Seega: **amiinid on orgaanilised alused.**

1. Aniliin (fenüülamiin).

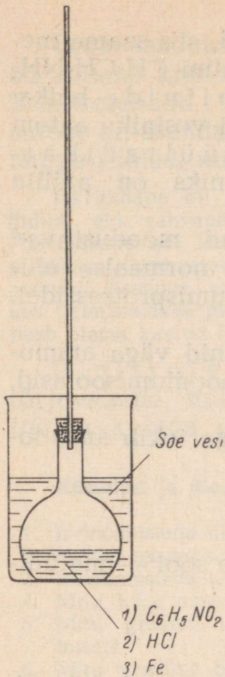
Lihtsaimaks aromaatses amiiniks on aniliin — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — mille struktuurivalem on järgmine:



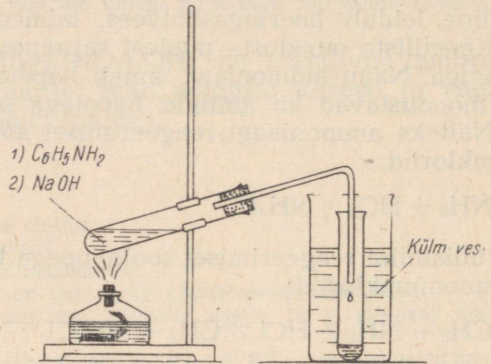
2. Aniliini saamine.

Katse 1. Võtame väikesesse kolbi umbes 10 g raualaaste, 4 ml vett ja 0,3 ml kontsentreeritud soolhapet. Soojendame segu keemiseni (seejuures täheldame vesinikumullikeste eraldumist raua pinnalt) ja lisame 1 ml nitrobenseeni. Suleme kolvi korgiga, mida läbib pikk klaastoru, segame aineid loksutamise ja keedame

Joonis 79. Nitrobenseeni taandamine.

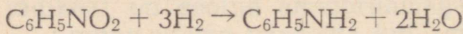


Joonis 80. Nitrobenseeni destilleerimine.

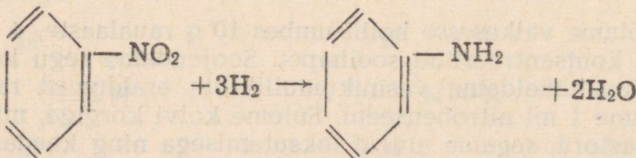


paar minutit. Seejärel asetame kolvi seguga keeva vette (joonis 79). Aeg-ajalt loksutame segu. 10—15 minuti pärast, kui lahusel ei ole enam nitrobenseeni lõhna, lõpetame soojendamise. Siis lisame 4—5 ml lahjendatud naatriumhüdrosiidi lahust, kallame saaduse katseklaasi ning suleme korgiga, mida läbib gaasijuhtetoru. Gaasijuhtetoru teise otsa asetame katseklaasi, mis on jahutamiseks asetatud külma vette (joonis 80). Soojendame segu ettevaatlikult, kuni teise katseklaasi destilleerub 1—2 ml vedelikku. Koos veega destilleerub üle ka aniliin. Aniliini olemasolu määrame kindlaks kloorlubja lahusega (vt. katse 6).

Katse käigus moodustub raua ja soolhappe reageerimisel vesinik, mis taandab nitrobenseeni aniliiniks. Lühidalt võime seda väljendada järgmise keemilise võrrandiga:



ehk kasutades struktuurvalemeid:



Aniliini sünteesis esimesena suur vene keemik N. Zinin 1842. a. See süntees sai nimeks «Zinini reaktsioon». Zinini avastus pani keemiatööstuses aluse paljudele orgaanilise keemia harude arenemisele.

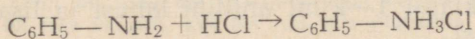
Tööstuses toimub Zinini reaktsioon segistiga varustatud kateldes, kuhu valatakse nitrobenseeni ja soolhapet ning lisatakse raualaaste.

3. Aniliini omadused.

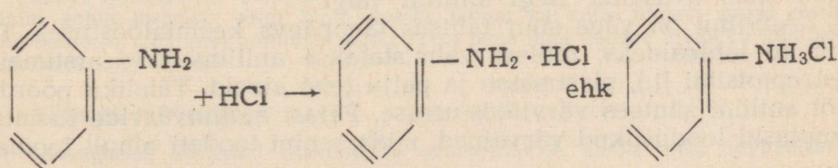
Aniliin on värvuseta õline vedelik, mis õhu käes kiiresti pruunistub. Ta on veest raskem ning lahustub selles vähesel määral. Aniliini keemispunkt on 184°C . Tal on omapärane lõhn, ta põleb tahmava leegiga ja on väga mürgine.

Katse 2. Võtame katseklaasi 10–15 tilka aniliini, lisame 1–2 ml vett ja loksutame hoolikalt. Katsest järeldub, et aniliini lahustuvus vees on väike. Järgnevalt lisame mõned tilgad umbes 20%-list soolhapet ja loksutame uuesti. Mida täheldame?

Aniliin reageerib hapetega nii nagu alifaatsed amiinidki, moodustades soolasid. Aniliini kui orgaanilise aluse reageerimist soolhappega saab väljendada järgmise keemilise võrrandiga:



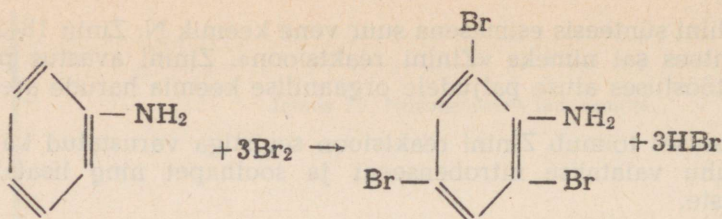
ehk struktuurivalemeid kasutades:



Ühendit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_3\text{Cl}$ nimetatakse aniliinhüdrokloriidiks. Mõnikord kirjutatakse tema valemit ka $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Aniliinhüdrokloriid on valge värvusega õhu käes tumenev kristalne aine, mis lahustub hästi vees.

Katse 3. Võtame katseklaasi 5–6 ml vett, lisame 1–2 tilka aniliini, suleme katseklaasi korgiga ja loksutame, kuni aniliin lahustub. Saadud lahust kasutame järgmiste katsete läbiviimiseks.

Katse 4. Võtame katseklaasi umbes 2 ml aniliini lahust ja lisame tilkhaaval broomivett. Broomiveele iseloomulik värvus kaob ja lahusesse moodustub valge sade. Broomi reageerimist aniliiniga väljendame järgmise keemilise võrrandiga:



Moodustunud tribromoaniliin ei lahustu vees.

Benseeni omadustega tutvumisel selgus, et benseenituuma vesiniku aatomid on raskesti asendatavad broomi aatomitega. Aminorühma olemasolul asenduvad aga benseenituuma vesiniku aatomid kergesti.

Õhuhapniku toimel oksüdeerub aniliin aeglaselt, tugevate oksüdeerijate — kaaliumdikromaadi ja kloorlubja mõjul aga energiliselt.

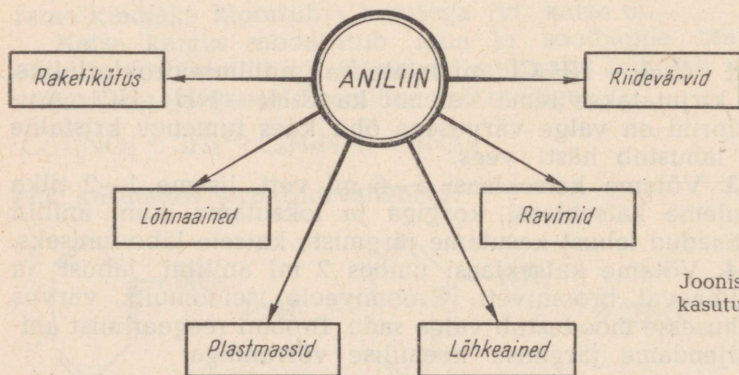
Katse 5. Võtame katseklaasi 1—2 ml aniliini lahust, lisame 3—4 tilka küllastunud kaaliumdikromaadi lahust ja 0,5—1 ml lahjendatud väävelhapet.

Lahus värvub algul tumeroheliseks, siis siniseks, mis edasisel oksüdeerumisel ikka enam tumeneb ning muutub lõpuks mustaks, nn. aniliinmustaks. Aniliinmusta kasutatakse puuvilla ja naha värvimiseks.

Katse 6. Võtame katseklaasi 1—2 ml aniliini lahust ja lisame paar tilka kloorlubja lahust.

Aniliini oksüdeerimisel kloorlubjaga tekib lilla värvusega oksüdatsiooniprodukt. See reaktsioon on niivõrd tundlik, et selle abil saab avastada isegi aniliini jälgi.

Aniliinil on väga suur tähtsus tänapäeva keemiatööstuses. Ta on ju lähteaineks, millest valmistatakse aniliinvärve, arstimeid (streptotsiidi jt.), plastmasse ja palju teisi aineid. Täieliku pöörde tõi aniliini süntees värvitööstusesse. Pärast aniliinvärvide loomist kaotasid looduslikud värvained, mida senini toodeti ainult looma-



Joonis 81. Aniliini kasutusalaadid.

dest (košenillitaid, purpurteod) või taimedest (indigotaimed, puna-värvik), oma tähtsuse. Aniliini kasutamist¹ iseloomustab joonis 81.

Akadeemik Zinin.

Nikolai Nikolajevitš Zinin sündis 25. augustil 1812. a. Taga-Kaukaasias. 1830. aastal lõpetas Zinin Saraatovis gümnaasiumi ning astus samal aastal Kaasani ülikooli füüsika-matemaatika teaduskonda. Pärast ülikooli lõpetamist 1833. aastal jäeti ta õppejõuna ülikooli juurde, kus ta 1836. aastal kaitses magistriväitekirja. Aasta hiljem komandeeriti Zinin välismaale, kus ta kolme aasta jooksul külastas paljusid keemialaboratooriume Prantsusmaal, Saksamaal, Inglismaal jm.

Jõudnud 1840. a. tagasi kodumaale, kaitses ta juba aasta, pärast doktori-väitekirja ja asus seejärel tööle keemilise tehnoloogia professorina Kaasani ülikooli, kus ta jätkas töötamist orgaanilise keemia alal. 1847. aastal kutsuti Zinin Peterburi Arstiteaduse Akadeemiasse professoriks. 1858. aastal valiti ta akadeemikuks. Koos Voskressenskiga oli Zinin vene keemikute koolkonna rajajaks. Ta otsesteks õpilasteks ning kaastöötajateks olid Butlerov, Borodin, Šislov, Beketov jt.

Zinin võttis aktiivselt osa ka Vene Keemiaseltsi loomisest, olles ligi 10 aastat selle presidendiks. Hiljem oli ta sama seltsi auliikmeks. Ta valiti ka Saksa ja Londoni keemiaseltsi auliikmeks.

1842. a. avaldas Zinin oma kuulsa töö nitrobenseenist aniliini saamise kohta. Aniliini saamise reaktsiooni nimetatakse «Zinini reaktsiooniks». Zinini avastus on aluseks, millele rajaneb sünteetiliste värvainete tööstus kogu maailmas ning mis põhjustas ravimite, lõhkeainete ja teiste orgaanilise sünteesi harude arengut.

Peale selle sünteesis Zinin veel kaks aromaatsset amiini.

Zinin oli tolle aja üks suuremaid keemikuid ning hiilgav eksperimentaator. Ta oli üks esimesi, kes sai aru nitroglütseriini kui lõhkeaine tähtsusest. Seega mitte rootslane Alfred Nobel, nagu väidavad Lääne teadlased, vaid vene teadlane N. Zinin soovitas esimesena nitroglütseriini tarvitamist.

Zinini teaduslik tegevus muutis ta ülemaailmse kuulsusega teadlaseks.

Saksa Keemiaseltsi president, tuntud keemik A. Hofmann ütles 1880. aastal Zinini kohta järgmist: «Kui Zinin poleks teinud ka mitte midagi muud peale nitrobenseeni muutmise aniliiniks, siiski jääks tema nimi keemia ajalukku kuldsete tähtedega kirjutatuks.»

Küsimusi ja ülesandeid.

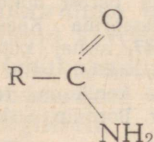
1. Missuguseid ühendeid nimetatakse amiinideks ja kuidas neid liigitatakse?
2. Kuidas tuletatakse amiinide nimetused?
3. Millised on amiinide omadused?
4. Kuidas saadakse aniliini?
5. Milles seisneb «Zinini reaktsioon»?
6. Nimetada aniliini keemilisi omadusi.
7. Kuidas saab aniliini olemasolu kindlaks määrata?
8. Jutustada aniliini kasutusalaadest.
9. 4 ml aniliini (erikaal 1,022) lahustati 50 ml etanoolis (erikaal 0,8). Mitme protsendiline on saadud lahus?
10. Mitu grammi nitrobenseeni tuleb taandada 10 g aniliini saamiseks?
11. Lähtudes nitrobenseeni taandamisreaktsiooni võrrandist, arvutada, mitu milliliitrit vesinikku kuluks 5 g nitrobenseeni taandamiseks.
12. Zinini reaktsiooni läbiviimiseks võeti 10 ml nitrobenseeni (erikaal 1,2). Mitu grammi aniliini võib seejuures saada?
13. Zinini reaktsiooni läbiviimiseks võeti 5 g nitrobenseeni. Mitu milliliitrit aniliini (erikaal 1,022) saadakse, kui 95% nitrobenseenist taandus?
14. 25 ml nitrobenseeni (erikaal 1,2) taandamisel saadi 18 g aniliini. Mitu protsenti nitrobenseenist ei reageerinud?

§ 3. HAPPEAMIIDID.

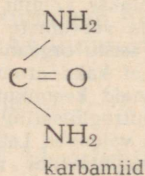
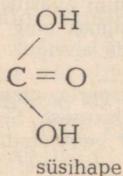
Happeamiidid on karboksüülhapete derivaadid, milles hüdroksüülrühm on asendunud aminorühmaga.

Kirjutades karboksüülhapete üldvalemi $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ kujul,

võime happeamiidide üldvalemi kirjutada:



Süsihappest kui kahealuselisest happest saame tuletada järgmise amiidi:

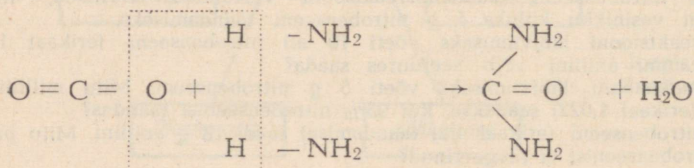


Seda amiidi nimetatakse karbamiidiks ehk kusiaineks $[CO(NH_2)_2]$.

Karbamiid on valkude ainevahetuse üheks lõppsaaduseks, mis eritub organismist.

Karbamiid on värvuseta ja lõhnata kristalne aine, mis lahustub hästi vees. Ta on tahketest väetistest kõige lämmastikurikkam, sisaldades 46% lämmastikku. Seepärast vajatakse väetamisel karbamiidi 2,5 korda vähem kui näiteks ammooniumsulfaati. Samuti kasutatakse karbamiidi loomakasvatuses. Mõnede loomade (lehmad, lambad) maos leidub mikroobe, kes kasutavad karbamiidis sisalduvat lämmastikku valkude sünteesiks. Saadud valgud omastatakse organismi poolt.

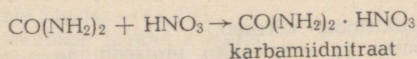
Karbamiidi toodetakse ammoniaagist ja süsinikdioksiidist kõrgemal temperatuuril (185—200° C) ja rõhul (200 at):



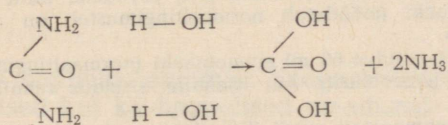
Esimesena sünteesis karbamiidi saksa keemik F. Wöhler. Sellel sünteesil oli orgaanilises keemias väga suur tähtsus, sest tol ajal arvati, et orgaanilisi aineid saab luua ainult elusorganism. Karbamiidi molekulis esinevate aminorühmade tõttu on karbamiidil nagu amiinidelgi aluselised omadused. Karbamiidi vesilahuse aluselised omadused on aga niivõrd nõrgad, et lahus ei muuda isegi punase lakmuse värvust.

Katse 1. Võtame katseklaasi 1–2 ml kontsentreeritud karbamiidi lahust ja lisame niisama palju kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahuste kokkupuutepinnale tekib valge kristallikirme. Segame lahust klaaspulgaga ja jahutame. Katseklaasi moodustub kogukas karbamiidnitraadi sade.

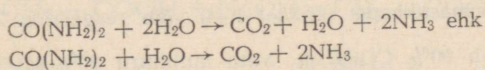
Aluseliste omadustega karbamiidi ja lämmastikhappe vahelist reaktsiooni saame väljendada reaktsiooni võrrandiga:



Karbamiidi lahuse soojendamisel hapete või aluste juuresolekul karbamiid hüdrolyüsüb:



Tekkiv süsihape laguneb aga süsinikdioksiidiks ja veeks. Seega võime summaarse reaktsioonivõrrandi kirjutada järgmiselt:



Katse 2. Võtame katseklaasi 4–5 ml formaliini, lisame kristalset karbamiidi kuni lahuse küllastumiseni ja ühe tilga soolhapet. Soojendame lahust keemiseni ning eemaldame siis katseklaasi põleti leegist. Lahuse keemine jätkub. Mõne aja pärast muutub lahus häguseks ja tekkiv vaik tardub.

Vaigu valmistamiseks võib keeva karbamiidi lahuse formaliinis valada tikutoosi. Pärast soolhappe lisamist vaik tardub.

Karbamiidi kasutatakse niisuguste sünteetiliste vaikude, plastmasside ning lakkide valmistamisel, millel on hea läige ning mis on vastupidavad soojuse ja valguse toimele.

Karbamiidformaldehüüdvaike (lühendatult karbamiidvaike) ja nende baasil valmistatud plastmasse — aminoplaste — kasutatakse laialdaselt ehitustegevuses puidu, metalli ja keraamika asendamiseks. Nimetatud plastmassid on kerged ja vastupidavad ning neile on võimalik anda mistahes kuju ja värvust.

Karbamiidi vajatakse ka farmaatsiatööstuses mitmesuguste uinutite ja valuvaigistavate ravimite tootmisel.

Karbamiidi toodang suureneb 1970. aastaks 15 korda, võrreldes 1963. aastaga.

Kohtla-Järve V. I. Lenini nimelises Põlevkivitöötlemise Kombinaadis ehitatakse aastail 1965—1967 lämmastikväetiste tehas, mis hakkab esialgu maagaasist, hiljem aga põlevkivigaasist tootma ammoniaaki. Viimast kasutatakse lämmastikväetiste, sealhulgas ka karbamiidi tootmiseks.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Seletada happeamiidide mõistet.
2. Kuidas toodetakse karbamiidi tööstuslikult?
3. Milles avalduvad karbamiidi aluselised omadused?
4. Milleks kasutatakse karbamiidi?
5. Kirjutada karbamiidi hüdroolüüsireaktsiooni võrrand.
6. Arvutada süsiniku, vesiniku, hapniku ja lämmastiku protsendiline sisaldus karbamiidis.
7. Mitu grammi ammoniaaki kulub 10 g karbamiidi valmistamiseks, kui ammoniaagi kaod on 5%?
8. Lähtudes karbamiidi valmistamise keemilisest võrrandist, arvutada, mitu liitrit süsinikdioksiidi ja ammoniaaki (mõõdetult normaaltingimustel) on vaja 50 g karbamiidi valmistamiseks.
9. Tehnilise karbamiidi hüdroolüüsil eraldus 60 ml ammoniaaki (normaaltingimustel). Mitu grammi karbamiidi hüdroolüüsi, kui lisandite sisaldus tehnilises produktis oli 5%?
10. Karbamiidi sünteesiks vajalik ammoniaak saadi 26%-lisest ammoniaagi vesilahusest (erikaal 0,904). Mitu grammi karbamiidi oleks võimalik saada 0,5 liitrist 26%-lisest ammooniumhüdroksiidist, kui 10% ammoniaaki jääb reageerimata?
11. Mitu milliliitrit 76%-list lämmastikhapet (erikaal 1,44) võib reageerida 20 g karbamiidiga?
12. Tehniline karbamiid sisaldab 90% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Mitu milliliitrit 80%-list lämmastikhapet (erikaal 1,452) võib reageerida 10 g tehnilise karbamiidiga?
13. Arvutada järgmiste väetiste lämmastikusisaldus ja võrrelda neid omavahel: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 26%-line ammooniumhüdroksiidi lahus (erikaal 0,904), NH_4NO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

§ 4. AMINOHAPPED.

Aminohapped on lämmastikku sisaldavad ühendid, mille molekulides on nii aminorühm ($-\text{NH}_2$) kui ka karboksüülrühm ($-\text{COOH}$). Aminohappe näitena vaatleme aminoäädikhapet ehk glükokooli ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Aminohapped on kui karboksüülhapped, mille süsivesiniku radikaali üks või mitu vesiniku aatomit on asendunud aminorühmaga.

Tabelis 32 on esitatud karboksüülhapete homoloogilise rea esimesed liikmed ja neist tuletatud aminohapped.

Aminohapped on värvuseta kristalsed ained, mis lahustuvad vees. Paljudel neist on magus maitse.

Aminohapete molekulides sisalduv aminorühm ($-\text{NH}_2$) põhjustab aminohapete aluselisi omadusi, karboksüülrühm ($-\text{COOH}$)

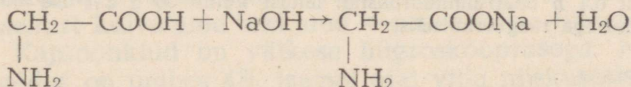
Tabel 32.

Aminohapete valemite tuletamine.

| Karboksüülhape | Aminohape |
|--|--|
| Etaanhape (äädikhape) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ | Aminoetaanhape (aminoäädikhape) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| Propaanhape (propioonhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{COOH}$ | Aminopropaanhape (aminopropioon- hape) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| Butaanhape (võihape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ | Aminobutaanhape (aminovõihape) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| Pentaanhape (palderjanhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ | Aminopentaanhape (aminopalderjan- hape) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| Heksaanhape (kaproonhape) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ | Aminoheksaanhape (aminokaproonhape) $\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ |

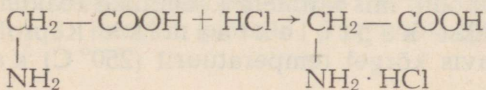
aga happelisi omadusi. Seega on aminohapetel üheaegselt nii aluselised kui ka happelised omadused — nad on amfoteersed.

Reageerimisel alustega moodustab aminohape soola ja vee. Sel juhul käitub aminohape h a p p e n a:



Reaktsioonil moodustub sool — naatriumaminoetanaat.

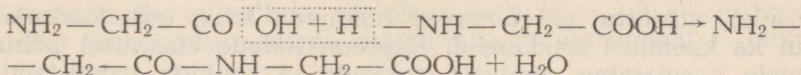
Reageerimisel hapetega moodustab aminohape samuti soola. Aminohape käitub a l u s e n a:



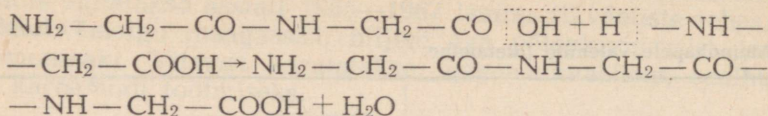
Reaktsioonil moodustub sool — aminoetaanhappehüdrokloriid.

Aminohapped on ühendid, millel on nii aluselised kui ka happelised omadused. Aminohapetel on amfoteersed omadused.

Aminohapete üheks iseloomulikuks reaktsiooniks on reageerimine üksteisega:



Kahest aminohappe molekulist moodustunud ühend võib reageerida veel järgmiste aminohappe molekulidega:



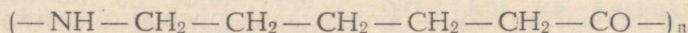
Lõpuks moodustub pika ahelaga ühend — polüpeptiid. Polüpeptiidsest on aminohapetest ehitatud näiteks valkude molekulid. Polüpeptiidi tekkimine kuulub polükondensatsioonireaktsioonide hulka.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Missuguseid ühendeid nimetatakse aminohapeteks?
2. Kuidas tuletatakse aminohapete nimetused?
3. Iseloomustada aminohapete füüsikalisi ja keemilisi omadusi.
4. Millest on tingitud aminohapete amfoteersed omadused?
5. Kuidas moodustuvad polüpeptiidid?
6. Aminoetaanhappe lahuse tiitrimiseks kulus 15 ml 0,05 m naatriumhüdroksiidi lahust. Mitu grammi aminoetaanhapet see lahus sisaldas?
7. Arvutada aminoäädikhappe lämmastiku sisaldus protsentides.
8. Arvutada 0,25 l 0,1 m aminoetaanhappe lahuse valmistamiseks vajalik aminoetaanhappe kogus.
9. Mitu milliliitrit 20% -list soolhapet (erikaal 1,098) võib reageerida 5 g aminoetaanhappega?
10. Mitu milliliitrit 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust kulub 30 g 2% -lise aminoetaanhappe lahusega reageerimiseks?

§ 5. KAPROON.

Kaprooni tootmise lähteainena võime vaadelda aminokaproonhapet: $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$. Toorainena kasutatakse fenooli, mis mitmete keemiliste reaktsioonide tulemusena muudetakse kaprolaktamiks. Kaprolaktamist saadakse autoklaavis kõrgel temperatuuril (250° C) kaproonvaik:



Sulatatud kaproonvaigust tõmmatakse temperatuuril 250° C läbi düüsi kaproonkiud, mis keritakse poolidele.

Kaproon (nii nagu nailongi) kuulub polüamiidkiudude hulka. Nende kiudude kõige väärtuslikumaks omaduseks on suur tugevus, elastsus ja erakordselt kõrge vastupanu hõõrdumisele (kulumisele), mistõttu nad ületavad tunduvalt kõiki teisi looduslikke kui ka keemilisi kiudaineid. Kaproonkiudude elastsusel põhineb nende kasutamine venivate sukkade ja sokkide valmistamisel.

Elastsus koos mehhaanilise tugevusega muudab kaproonkiududest valmistatud esemed praktiliselt kortsumatuteks. Kaproonkiudude ebasoovitavaks omaduseks on vähene temperatuurikindlus. Umbes 100° C juures väheneb kaproonkiu tugevus ning kiud võivad deformeeruda. Seepärast ei soovitata kaproonist valmistatud esemeid pesemisel keeta ega triikida kuuma triikrauaga.

Katse 1. Võtame kahe klaasplaadi vahele kaproonsuka tüki ja soojendame klaasplaati põleti leegis, kuni kaproon sulab, ning eemaldame siis klaasplaadid. Sulanud kaprooni saab niiviisi kergesti niidiks tõmmata. Venitame mitmekordset kaproonniiti ja täheldame niidi elastsust.

Märkus. Kaprooni võib sulatada ka katseklaasis, kuid õhuhapniku juuresolekul ja kõrgemal temperatuuril kaproon osaliselt laguneb ning kaproonniidi elastsus ja tugevus vähenevad. Valguse, eriti päikesevalguse toimel kaproonkiu tugevus väheneb ja kiud muutuvad kollakamaks.

Kaproonkiud on võrdlemisi vastupidavad keemilistele mõjutustele, eriti leelistele; happed ja fenool toimivad aga kiududesse kahjustavalt.

Katse 2. Võtame katseklaasi 2 ml vett, lisame niisama palju kontsentreeritud väävelhapet ja lahustame selles siis kaprooni (kaproonsuka või -soki tükikesi) kuni viskoosse lahuse moodustumiseni. Valame saadud lahuse klaasplaadile ja peseme siis ettevaatlikult, kuid hoolikalt veega, et kõrvaldada väävelhapet. Pärast pesemist kuivatame tekkinud kaproonkelme filterpaberiga.

Kaproonkiud on väikese hügroskoopsusega. Nende niiskusesisaldus on umbes 4% (samal ajal villa niiskusesisaldus on 17%). Seepärast takistavad kaproonesemed higi aurustumist keha pinnalt.

Kaprooni kasutatakse mitmesuguste laiatarbekaupade — sukade, sokkide, pesu ning muude riietusesemete valmistamiseks, samuti tehniliseks otstarbeks (kõied, vööd, autokummikord, kala-võrgud, harjad, pintslid, õngenöör jm.).

§ 6. VALGUD.

Valgud on lämmastikku sisaldavad orgaanilised ained, mille molekulid on väga keeruka ehitusega. Valkude tähtsus on väga suur. Valgud on ained, milleta pole võimalik ei loomade ega taimede elu, sest ei ole organismi, mille koostisse ei kuulu valkained. Veelgi enam, elu ise on valkude keerukate muundumiste protsessiks. Elu on valkude olemise vormiks — nii määratles elu mõistet suur loodusteadlane, marksist ja revolutsionäär F. Engels.

1. Valkude leidumine looduses.

Valgud kuuluvad kõikide organismide protoplasma ja raku-tuumade koostisse. Lihased, nahk, kõhr, luustik, juuksed, vill, sarved ja kabjad sisaldavad valkaineid. Peale selle leidub valkaineid ka veres, piimas ja süljes. Siidiusside poolt produtseeritud siid on samuti valkaine.

Valkude sisaldus loomsetes organismides on võrdlemisi suur. Kuivaine kaalule arvestatult on kehas umbes 45% valke. Mõningates organismides on aga valkude sisaldus veelgi kõrgem (kopsudes — 80%).

Taimedes on valkude sisaldus tunduvalt väiksem kui loomsetes organismides. Valgurikkamad on taimede seemned (10—13% valkaineid), vähem leidub valke aga lehtedes ja kõrtes (umbes 0,5—3%).

Valke sünteesivad anorgaanilistest ainetest aga ainult taimed, loomsed organismid saavad valkusi valmiskujul, kasutades toiduks kas taimi või teisi loomseid organisme.

Valgud ei püsi organismis muutumatutena, vaid nad muutu- vad pidevalt ja lagunevad, seepärast on valgud vajalikeks koostis- osadeks meie igapäevases toidus. Valgud on organismile ehitus- materjaliks ning energiaallikaks.

2. Valkude koostis ja ehitus.

Kuigi valke on väga raske saada puhtal kujul, õnnestus kee- mikutel siiski eraldada üksikuid valke, näiteks kanamunast — albumiini, piimast — kaseiini, verest — hemoglobiini jne.

Valgud koosnevad süsinikust, vesinikust, hapnikust ja lämmas- tikust; paljud valgud sisaldavad väävlit ja fosforit. Mõned valgud sisaldavad veel teisi elemente, näiteks sisaldab hemoglobiin rauda. Kuna erinevate valkude hulk on väga suur, siis on erinev ka nende keemiline koostis.

Loomsetest organismidest pärinevate valkude koostis on esi- tatud tabelis 33.

Tabel 33.

Loomse päritoluga valgu koostis (protsentides).

| C | H | O | N | S | P |
|---------|----------|-----------|-------|---------|-----------|
| 49,5—55 | 6,4—34,2 | 19,7—34,2 | 15—17 | 0,3—2,4 | 0,42—0,85 |

Valkude molekulaal on äärmiselt suur. Tänapäeva uurimuste andmeil ulatub valkude molekulaal kuni kümnetesse miljonitesse. Näiteks vere hemoglobiinil — 67 000, tubaka viirusel — 40 000 000.

Sellest järeldub, et ka valkude molekuli ehitus on väga keerukas. Mitmed valgud on teadlaste poolt eraldatud täiesti puhtal kujul, isegi kristalliseeritult. Nii selgitati, et albumiini molekulivalem on $C_{237}H_{386}N_{58}S_2O_{78}$.

Viimasel ajal on tehtud suuri avastusi valkude molekuli ehituse selgitamisel. Valgu molekuli ehituskivideks on a m i n o h a p p e d. Elusorganismides on avastatud enam kui 20 erinevat aminohapet. Seejuures asuvad need aminohapped valgu molekulis rangelt kindlaksmääratud järjestuses nagu tähed pikas sõnas. Tarvitseb seda järjestust veidi muuta ja «sõnasse» tekib viga. Seejuures tuleb arvestada, et enamiku valgumolekulide koostisse kuulub keskmiselt 500 aminohapet, mis on omavahel ühendatud ahelasse polüpeptiidiselt. Need ahelad ei ole sirged, vaid spiraalselt kokku keerdunud. Seega kujutavad valgud endast looduslikke kõrgmolekulaarseid ühendeid.

3. Valkude omadused.

Agregaatolekult on valgud kas vedelas, poolvedelas või tahkes olekus. Esimesed kuuluvad näiteks kanamuna või vereplasma koostisse. Lihaste valgud on poolvedelad, juuste ja küünte valgud aga tahked.

Mõned valgud lahustuvad vees, teised valgud lahustuvad vees vaid soolade, leeliste või hapete juuresolekul.

Katse 1. Võtame kolme katseklaasi munavalge vesilahust.* Esimesse katseklaasi lisame mõned tilgad küllastunud naatriumkloriidi lahust, teise — 2—3 tilka naatriumhüdrosiidi lahust. Kui võrdleme esimese ja teise katseklaasi sisu kolmandaga, siis osutuvad need läbipaistvamateks.

Valkude lahustumisel vees tekivad kolloidlahused.

Valgud ei sula ega aurustu, soojendamisel nad koaguleeruvad, kõrgemal temperatuuril aga lagunevad.

Hapete ja soolade toimel valgud koaguleeruvad.

Katse 2. Võtame kahte katseklaasi 1—2 ml valgu lahust (kanamuna valk). Esimesse katseklaasi lisame tilkhaaval küllastunud vasksulfaadi lahust, samal ajal segame lahust kuni helbelise sademe moodustumiseni. (Tuleb vältida reaktiivi liiga, milles sade lahustub.) Teises katseklaasis oleva valgu lahuse kallame katseklaasi, milles on 1—2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Kallamisel hoiame lämmastikhappega katseklaasi kaldu, nii et valgu lahus ei seguneks lämmastikhappega, vaid jääks kihina selle peale. Valgu lahuse ja happe piirile moodustub hägune rõngas — koaguleerunud valk.

Valgu lahusele lisandatud soola lahus või hape põhjustavad valgu koagulatsiooni ja sadestumist. Sõltuvalt koagulatsiooni põh-

* Munavalge lahuse valmistamiseks lahustada kanamunavalge 100—120 ml destilleeritud vees ja filtreerida.

justanud aimest võib sadestunud valk olla kas tugevasti või vähe muutunud. Sadestamine sooladega (näiteks keedusoolaga) põhjustab tavaliselt valgus väiksemaid muudatusi, sest keedusoola lisamisel saadud sadet on võimalik uuesti lahustada ning saadaval valgu lahusel on jälle endised omadused. Valgu sadestamine raske-metalli (vase, plii jt.) sooladega aga põhjustab valgus sügavaid muudatusi ning koaguleerunud valk uuesti ei lahustu.

Valkude olemasolu saab kindlaks teha söestumisprooviga: selleks tuleb uuritavat ainet põletada. Valkude olemasolul aine söestub ning seejuures on tunda kärsahaisu. Keemias kasutatakse valkude sisalduse kindlakstegemiseks värvusreaktsioone. Neist tähtsamad on ksantoproteiin- ja biureetreaktsioon.

Ksantoproteiinreaktsioon.

Katse 3. Võtame katseklaasi veidi munavalge lahust ja kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendame. Valk koaguleerub ja muutub kollaseks. Siis lisame ettevaatlikult kontsentreeritud ammoniumhüdrosiidi lahust liias, seejuures lahus ja koaguleerunud valk muutuvad oranžiks.

Ksantoproteiinreaktsioon kulgeb ka madalal temperatuuril, kuid aeglaselt. Kollane plekk, mis tekib nahale sattunud kontsentreeritud lämmastikhappe tilga toimel, on ksantoproteiinreaktsiooni tulemuseks, s. t. ta tekib naha valkude reageerimisel lämmastikhappega. Nimetus «ksantoproteiin» on tuletatud kreekakeelsetest sõnadest *xantos* — kollane ja *protein* — valk.

Biureetreaktsioon.

Katse 4. Võtame katseklaasi 5 ml valgu lahust, lisame 0,3 ml 10%-list naatriumhüdrosiidi lahust ja tilkhaaval 5%-list vask-sulfaadi lahust kuni violetse värvuse ilmumiseni.

Valkude soojendamisel veega hapete või leeliste juuresolekul, samuti ka teatud fermentide toimel lagunevad valgud lihtsamateks aineteks. Valgud hüdrolüüsuvad, s. t. valgu keerukad molekulid lõhustuvad. Hüdrolüüsil tekivad esmalt peptoonid. Peptoonid on keeruka ehituse ja polüpeptiidse struktuuriga ained, mis omadustelt sarnanevad valkudega, kuid mille molekulkaal on viimaste omast väiksem. Edasisel hüdrolüüsil muutuvad peptoonid ikka vähem ja vähem keerukateks aineteks. Valkude hüdrolüüsi lõppsaaduseks on aminohapped.

Seega toimub valkude hüdrolüüs järkjärguliselt:

valgud → peptoonid → aminohapped.

Kuna valgud koosnevad amfoteersete omadustega aminohapetest, siis on nad ka ise amfoteersed.

4. Valkude kasutamine.

Valke ja neid sisaldavaid aineid kasutatakse toiduna ja looma-söödana ning nad on tooraineks paljude tööstussaaduste valmistamisel. Villast ja siidist valmistatakse riidet. Luude ja nahajäätmete keetmisel veega saadakse liimi, sealhulgas ka želatiini. Viimast kasutatakse kondiitritööstuses ning fotopaberite ja filmide valmistamisel. Valkude töötlemisega on seotud toornahkade parkimine, piimast juustu, kohupiima ja kaseiini saamine jne.

5. Valkude osa eluprotsessides.

Looma ja inimese organismid on võimelised oma kehavalke moodustama peamiselt ainult valmiskujul saadud toiduvalkudest. Seega toimub organismis ainult valkude ümberkujundamine. Toiduga organismi sattunud valgud lõhustuvad aminohapeteks. Viimased imenduvad peensoole seina kaudu verre. Verrega kanduvad nad maksa, samuti teistesse elunditesse ja kudedesse ning kasutatakse organismi enese valkude valmistamiseks ja muudeks otstarveteks.

Erinevates organismi osades on ka erinevad valgud. Juuste, küünte, sulgede ja sarvede koostisse kuulub tahke valkaine (keratiin). Mitmed valgud on organismi rakkude mehhaanilisteks tugevdeks (sellest ka nende üldnimetus — tugivalgud) ja nad täidavad seega loomorganismi rakkudes sama otstarvet, mida tselluloos taimerakkudes.

Rakutuumas ja protoplasmas on valgud peamiselt vedelas ning poolvedelas olekus. Seal toimuvad keerukad eluprotsessid.

Elavas organismis leiduvate valkude hulgas on rida katalüsaatorina toimivaid valke, mida nimetatakse fermentideks. Fermentid, mida organismis leidub väga väikestes kogustes, on võimelised muutma keemiliselt suuri ainekoguseid. Fermentide toimel muutuvad keerukad lahustumatud toitained lihtsamateks ja lahustuvateks aineteks, mis imenduvad seejärel läbi soole seinte verre. Igal fermentil on oma spetsiifiline mõju. Nii näiteks ei mõjuta valku lõhustav ferment *p e p s i i n* süsivesikuid ega rasvu. Sedasama võib öelda ka sooltes leiduva fermenti *t r ü p s i i n i* kohta.

Sisesekreetsiooninäärmed eritavad oma sekreedi ehk nõre vahtult verre. Selles sekreedis leidub erilisi aineid, nn. *h o r m o o n e*, mis avaldavad väga tugevat toimet kogu organismile. Näiteks kõhunäärmes valmiv hormoon *i n s u l i i n* on valkaine, mis reguleerib süsivesikute ainevahetust. Insuliini puudusel organismis tekib glükoosi rohkem kui normaalselt, mille tõttu liigne glükoos eraldub uriiniga (suhkruhaigus).

Valkude hulka kuulub hemoglobiin, mis põhjustab vere punase värvuse. Hapnik liitub kergesti hemoglobiiniga ja kandub oksühemoglobiini kujul kopsudest kõikidesse koerakkudesse.

Valkainete hulka kuuluvad ka antikehad. Need on ained, mis esinevad vereplasmas või tekivad seal nakkushaiguste vältel võitluseks haigusidudega. Antikehad muudavad organismi nakkushaiguste suhtes immuunseks. Raskete haiguste, näiteks difteeria vältimiseks süstitakse organismi antikehasid sisaldavat raviseerumit.

Põllumajanduse seisukohalt on suure tähtsusega valgurikka toidu kasutamine loomasöödana. NLKP KK veebruaripleenumil 1964. a. märgiti, et meie teadlased on sünteetilise valgu tootmise probleemi juba lahendanud teaduslikult ja eksperimentaalselt ning nüüd seisab ülesanne selles, et hakata valku tootma tööstuslikus mastaabis ja rahuldada põllumajanduse vajadused.

Valgurikka loomasöödana kasutatakse ka söödapärmi. Meie vabariigis hakati seda tootma 1959. a. Tallinna V. Kingisepa nimelise Tselluloosi- ja Paberikombinaadi juurde ehitatud söödapärmitehhis. Varem ail aastail lasti paberivabriku jääkveed otse merre. Need jääkveed sisaldavad umbes 1,8% suhkrut, mida võivad toiduks kasutada pärmiseened. Nüüd puhastatakse jääkveed kahjulikest väevliühendeist ja juhitakse kultiveerimisnõudesse, kus kasvatatakse pärmiseeni. Tekkiv käärimisvaht on pärmiseenterikas. Vaht puhastatakse, kuivatatakse ja pakitakse kottidesse. Söödapärm sisaldab üle 50% valku ja mitmeid vitamiine ning seda kasutatakse vasikate, sigade ja kodulindude toitmiseks. Söödapärm aktiveerib organismis toimuvaid biokeemilisi protsesse ning tekitab isu.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Jutustada valkude leidumisest looduses.
2. Jutustada valgu molekulide ehitusest.
3. Nimetada valkude omadusi.
4. Kuidas määrata kindlaks valkude olemasolu?
5. Milles seisneb valkude hüdroolüüs?
6. Kuidas kasutatakse valke?
7. Iseloomustada valkude osatähtsust elutegevusprotsessides.
8. Põletada tuletiku leegis järgmisi kiudaineid: a) puuvillaniiti, b) siidniiti, c) viljalase riide tükikest. Eralduva lõhna järgi otsustada, milline kiudaine on valgulise ehitusega.
9. Arvutada lämmastiku sisaldus aminoäädikhappes ja aminokaproonhappes.

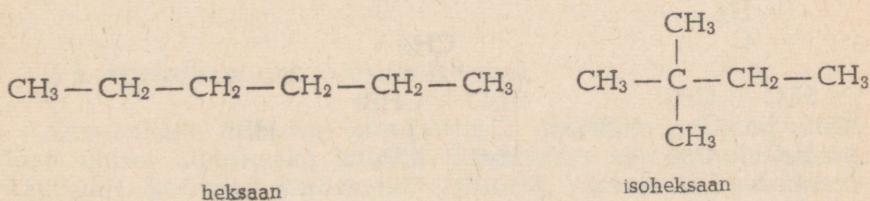
ORGAANILISE KEEMIA EDUSAMMUD.

§ 1. BUTLEROVI ORGAANILISTE AINETE EHITUSE TEOORIA
TÄHTSUS KAASAJAL.

A. Butlerovi poolt 1861. a. esitatud orgaaniliste ainete ehituse teooria on orgaanilise keemia teoreetiliseks aluseks. See teooria võimaldab orienteeruda miljonitesse ulatuva süsinikuühendite tohtus mitmekesisuses.

Butlerovi õpetuse tähtsaimaks järelduseks on väide, et ühendi omadused ei sõltu ainult molekuli koostisest, vaid ka aatomite paigutusest molekulis. Olles eespool tundma õppinud tähtsamaid orgaaniliste ühendite klasse, võime orgaaniliste ainete ehituse teooria alusel teha mõningaid järeldusi.

Võrdleme omavahel heksaani (C₆H₁₄) isomeere.



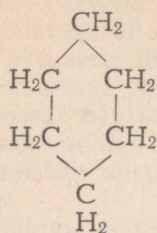
Tabel 34.

Heksaani ja isoheksaani omaduste võrdlus.

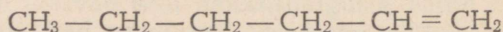
| | Heksaan | Isoheksaan |
|--------------|---------|------------|
| Keemispunkt | +68,7° | +49,7° |
| Sulamispunkt | -95,3° | -99,7° |
| Erikaal | 0,660 | 0,649 |

Tabelist näeme, et isomeeride keemispunktid erinevad üksteisest ligi 20° võrra, samuti erinevad ka muud füüsikalised konstandid. Järelikult süsiniku aatomite teistsugune paigutus molekulis tingib ka teistsuguseid omadusi.

Vaatleme ühendeid, mille koostis vastaks valemile C_6H_{12} .



tsükloheksaan



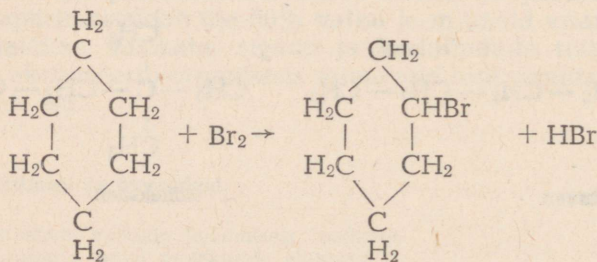
hekseen

Tabel 35.

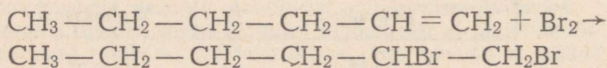
Tsükloheksaani ja hekseeni omaduste võrdlus.

| | Tsükloheksaan | Hekseen |
|--------------|---------------|----------|
| Keemispunkt | + 80,7° | + 63,5° |
| Sulamispunkt | + 6,5° | - 139,8° |
| Erikaal | 0,7786 | 0,673 |

Peale erinevuste füüsikaliste konstantide osas täheldame erinevust ka keemilistes omadustes. Tsükloheksaan sarnaneb keemiliste omaduste poolest küllastunud süsivesinikega. Ta koostisse kuuluvad vesiniku aatomid on asendatavad broomiga.



Hekseenile on aga iseloomulikud liitumisreaktsioonid. Ta liidab kergesti broomi:



Funktsionaalsed rühmad määravad iga ühendiklassi iseloomulikud omadused. Alkohole iseloomustab hüdroksüülrühm ($-\text{OH}$), aldehüüde — aldehüüdrühm ($-\text{CHO}$), happeid — karboksüülrühm ($-\text{COOH}$), nitroühendeid — nitrorühm ($-\text{NO}_2$), amiine — aminorühm ($-\text{NH}_2$) jne. Kui võrrelda üksteisega ühendite $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ ja $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ valemide, siis järeldub, et esimene neist kuulub alkoholide, teine aga eetrite hulka. Esimene neist reageerib

naatriumiga ja moodustab alkoholaadi, teine aga naatriumiga tavalistel tingimustel ei reageeri. Mõlemas ühendis on aga süsiniku, vesiniku ja hapniku aatomite arv ühesugune ning üldkujul võiksime mõlema ühendi valemil väljendada kujul C_2H_6O . Kõik need näited tõestavad, et aine omadused sõltuvad aatomite vastastikusest asendist molekulis.

Teades aatomite paigutust molekulis, saab ennustada aine omadusi ja vastupidi, lähtudes aine omadustest, võib teha järeldusi molekuli struktuuri kohta. Seega on Butlerovi teooria võtmeks uute ühendite sünteesimisel ning sellel teoorial baseerub kogu kaasaegse keemiatööstuse edu.

Eespool tundaõpitud erinevate orgaaniliste ühendite klassid ja nende iseloomulikud omadused on esitatud lisa nr. 2.

Küsimusi ja ülesandeid.

1. Loetleda ja selgitada Butlerovi teooria tähtsamaid seisukohti.
2. Kirjutada kõik pentaani isomeeride valemid.
3. Kirjutada kõik buteeni isomeeride valemid, arvestades, et isomeersus on tingitud nii süsiniku aatomite ahela hargnevusest kui ka kaksiksideme erinevast asetusest süsiniku aatomite ahelas.
4. Kirjutada reaktsioonide võrrandid: a) propanooli reageerimine kaaliumiga, b) butaanhappe reageerimine naatriumhüdrosiidiga, c) propaanhappe reageerimine naatriumiga, d) butanooli reageerimine kloorvesinikuga, e) pentaani reageerimine klooriga, f) penteeni reageerimine broomiga, g) dimetüüleetri põlemine, h) benseeni reageerimine klooriga, i) tolueni põlemine.

§ 2. TÖÖSTUSLIK ORGAANILINE SÜNTEES.

Orgaaniliste ühendite suurtööstuslik tootmine on keemiatööstuse üheks tähtsamaks haruks. Toodetakse siin ju plastmasse, kautšukit, keemilisi kiudaineid, ravimeid, värvaineid, mürkkemikaale ja palju muud, mida vajavad teised rahvamajandusharud ning millest sõltub nii tehniline progress kui ka rahva heaolu.

Kuni möödunud sajandi keskpaigani saadi orgaanilisi ühendeid vahetult loodusest. Inimkonna vajaduste kasvuga ei jõua aga loodus neid rahuldada. Teame, et lammas annab aastas paar kilogrammi villa, siidiuss kogu eluaja vältel 0,5 g siidniiti, heveapuu annab ööpäevas ainult 160 g kautšukit. Nende andmete põhjal võib arvutada, kui suured peaksid olema lambakarjad või kautšukiistandused, et rahuldada inimkonna tarvidusi. Pealegi vajatakse niisuguste omadustega aineid, mida looduses ei leidu. Sünteesikeemia võimaldab toota tehismaterjale, mille omaduste mitmekülgsus võimaldab neid kasutada kõikjal. Kaasajal baseerub maailma orgaanilise sünteesi tööstus peamiselt kivisöe, nafta, põlevkivi, loodusliku gaasi ja teiste põlevate maavarade keemilisel töötlemisel.

Järgnevas tabelis antakse ülevaade põlevate maavarade töötlemisel saadavatest produktidest.

Tabel 36.

Põlevatest maavaradest saadavad produktid.

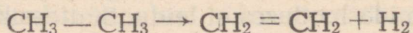
| Nimetus | Töötlemisviis | Peamised saadused |
|----------------|---|--|
| Kivistüsi | koksistamine veegaasi tootmine utmine | koks, NH ₃ , kiviõetõrv (sisaldab rikkalikult aromaatsid ühendeid), benseen, koksigaas (CO, H ₂ , CH ₄) CO, H ₂ poolkoks, õli (bensiin, diisliõli, fenoolid), uttevesi (fenoolid, karboksüülhapped), gaas |
| Põlevkivi | gaasistamine | gaas (H ₂ , CO, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud), koks |
| Nafta | destilleerimine | bensiin, petrooleum, masuut |
| Looduslik gaas | puhastamine lisandeist | metaan ja ta homoloogid |

Tabelist näeme, et kütuse töötlemise peamisteks saadusteks on süsinikoksiid, vesinik, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud ja aromaatsed ühendid. Nende keemilisel töötlemisel saadakse aga jällegi uusi keemilisi ühendeid. Seejuures kasutatakse järgmisi töötlemisviise.

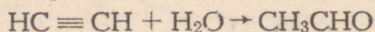
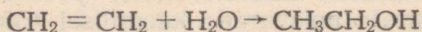
1. Krakkimine. Kasutatakse loodusliku gaasi, nafta fraktsioonide (eriti masuudi) jne. lõhustamiseks. Kõrge temperatuuri toimel (tavaliselt ka katalüsaatorite juuresolekul) lõhustuvad suuremad molekulid väiksemateks. Seejuures võivad moodustuda küllastunud ning küllastumata süsivesinikud ja aromaatsed ühendid.

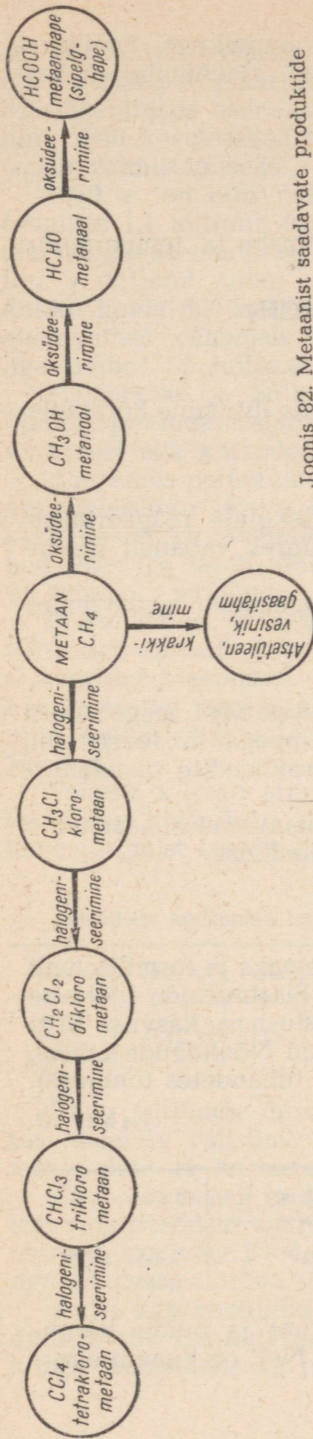
2. Hüdrogeenimine — vesinikuga reageerimise protsess. Vedelate rasvade muutmine tahkeks.

3. Dehüdrogeenimine — vesiniku kõrvaldamine. Küllastunud süsivesinikest küllastumata süsivesinike moodustumise protsess kõrge temperatuuri ja katalüsaatorite toimel:

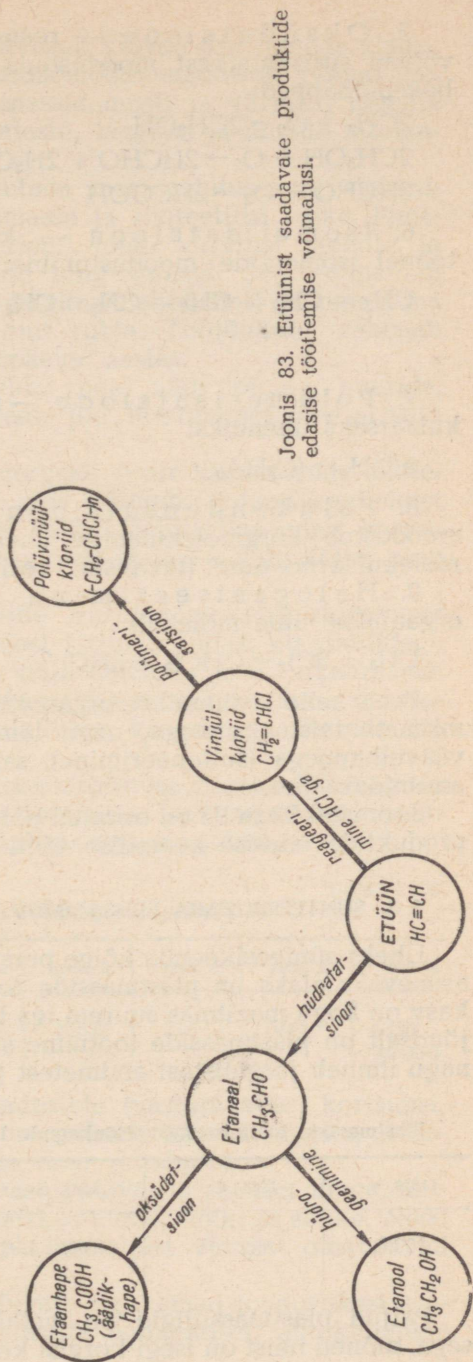


4. Hüdratatsioon — vee liitmise protsess:



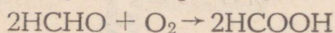
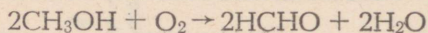
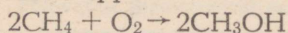


Joonis 82. Metaanist saadavate produktide edasise töötlemise võimalusi.

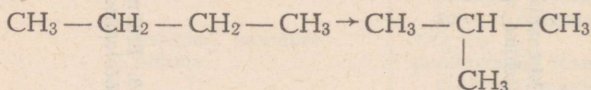


Joonis 83. Etüünist saadavate produktide edasise töötlemise võimalusi.

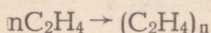
5. Oksüdatsioon — reageerimine hapnikuga. Seejuures võivad süsivesinikest moodustuda alkoholid, aldehüüdid ja karboksüülhapped:



6. Isomerisatsioon — katalüsaatorite ja temperatuuri toimel isomeeride moodustumine:

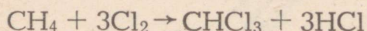


7. Polümerisatsioon — molekulide liitumine kõrgmolekulaarseks ühendiks:



8. Polükondensatsioon — molekulide reageerimisel moodustub kõrgmolekulaarne ühend, seejuures vabaneb madalmolekulaarne aine (tavaliselt vesi).

9. Halogeniseerimine — halogeenide sisseviimine orgaanilise aine molekuli:



Peale selle kasutatakse orgaanilises sünteesis veel reageerimist mitmete teiste ainetega, nagu lämmastikhappega (nitreerimine), väävelhappega (sulfoneerimine), samuti nitroühendite taandamist amiinideks jne.

Joonistel 82 ja 83 on esitatud põlevatest maavaradest saadavate produktide edasise keemilise töötlemise võimalusi.

§ 3. SÜNTEESIKEEMIA EDUSAMMUD.

Üheks sünteesikeemia kõige perspektiivsemaks ja tormilisemalt arenevaks alaks on plastmasside tootmine. Plastmasside tootmise kasv on kogu maailmas suurem iga teise tööstusharu kasvust. Eriti jõudsalt on plastmasside tootmine suurenenud Nõukogude Liidus, nagu ilmneb järgmistest andmetest (toodang tuhandetes tonnides).

Tabel 37.

Plastmasside tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1953. a. | 1960. a. | 1963. a. | 1965. a. | 1970. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| 103,6 | 332 | 580 | 950 | 3500—4000 (plaan) |

Paljud plastmassiliigid on metalli tugevuse ja puidu kergusega, mõned neist on isegi korgist kergemad. Neil on kummi elast-

sus ja graniidi kõvadus. Läbipaistvuselt võivad nad ületada klaasi, happekindluselt plaatina, elektriisolatsiooniomadustelt kummi jne. Masinaehituses asendavad plastmassid musti ja värvilisi metalle ning neid kasutatakse hammasrataste, laagrite ja muude masinaosade valmistamiseks.

1970. a. on ette nähtud kasutada masinaehituses ja elektrotehnikas 1,1 miljonit tonni plastmasse ja sünteetilisi vaike. Plastmassidega asendatakse pool miljonit tonni värvilisi metalle ja ligi 3 miljonit tonni valtsmetalli ning torusid. See võimaldab kokku hoida 500 miljonit rubla kapitaalmahutustelt ja omahinna alandamisel vähemalt 920 miljonit rubla. Tööjõukulu väheneb aga umbes 55 miljonit inimtööpäeva aastas.

Plastmasse on hõlbus töödelda: neid võib lõigata, puurida, liimida, pressida, valada vormidesse jne. Plastmassesemed ei vaja värvimist ega korrodeeru.

Kasutades polüetüleenist veetorusid, ei ole karta torude lõhkemist (elastsuse tõttu), kui vesi neis külmub. Polüetüleenkelmet kasutatakse ka põllumajanduses katmikmaterjalina ning kasvuhoonetes. Ta laseb läbi nii ultravioletti- kui ka valguskiiri ning on hea soojusisolaator.

Plastmasside, eriti klaasplastide kasutamine ehitustegevuses vähendab ehituste kaalu. Klaasplast kujutab endast klaasniitidega armeeritud plastmassi. Temast valmistatakse uksi, aknaraame, katuseid ning isegi vannitube. Niisugune vannituba koos sisustusega kaalub umbes 150 kg (metallvann kaalub aga üksinda üle 100 kg).

Teiseks kiiresti arenevaks keemiatööstuse haruks Nõukogude Liidus on keemiliste kiudainete tootmine. Iseloomustuseks vaatleme järgmist tabelit (toodang tuhandetes tonnides).

Tabel 38.

Keemiliste kiudainete tootmise kasv Nõukogude Liidus.

| 1913. a. | 1928. a. | 1940. a. | 1950. a. | 1958. a. | 1963. a. | 1965. a. | 1970. a. |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| — | 0,2 | 11,1 | 24,2 | 166,0 | 310 | 444 | 1350 (plaan) |

Tänu paljudele headele omadustele (vastupidavus, kortsumatus, meeldiv välisilme jm.) on keemilisest kiust kangaste, trikotaažtoodete ja karusnaha järele suur nõudmine.

Kaprooni baasil toodetakse vastupidavat ja elastset lõnga, millest valmistatakse venivaid ujumiskostüüme, sukki ja sokke. Need esemed venivad 2—4 korda, pärast seljast võtmist omandavad aga esialgse suuruse.

Kuna kaprooniidid on tunduvalt tugevamad looduslikest kiududest, siis kasutatakse neid jalatsite õmblemisel, autokummide kordi valmistamiseks jm.

Kloriinkiud on vastupidavad hõõrdumisele ja keemiliste ainete toimele, seepärast valmistatakse neist mööblikangaid, põrandariideid ja autoistmekatteid. Kloriinpesu kandmisel tekivad keha ja pesu vahelise hõõrdumise tulemusena elektrilaengud, mis mõjuvad tervendavalt reuma ja radikuliidi puhul.

Lavsaankiud sarnanevad väliselt villaga. Neist valmistatakse mantli- ja ülikonnariiet, mis ei kortsu ning on koi- ja hallituskindel.

Nitroonkiust valmistatakse sooje ja pehmeid kampsuneid.

Sünteetiliste kiudude väike erikaal, suur tugevus ja väike soojusjuhtivus võimaldavad neid kasutada väga erinevatel aladel. Neist valmistatud magamiskotid, telgid, kalapüügivahendid ning karusnahku imiteerivad tehisnahad on leidnud tarbijaskonnas sooja vastuvõtu. 1970. aastaks kasvab keemiliste kiudude toodang 1 350 000 tonnini, s. t. toodang suureneb 1963. aastaga võrreldes 4,4 korda.

NLKP XXII kongressil ja hilisematel pleenumitel pöörati suurt tähelepanu keemiatööstuse tooraine iseloomule. Vastuvõetud otsustes nõutakse toiduainelise tooraine kasutamise lõpetamist tehnilisteks vajadusteks. Toiduainete kasutamine seebi ja pesemisvahendite, värnitsa ja määrdeainete, liimide ja lakkide jt. ainete tootmiseks ei ole rahvamajanduslikult õigustatud. Keemiatehastes toodetavad sünteetilised materjalid asendavad toiduaineid. Nii näiteks kulutati palju teravilja ja kartuleid etanooli tootmiseks (viimane on lähteaineks sünteetilise kautšuki valmistamisel). Etanooli saab aga toota ka nafta krakkgaasides sisalduvast eteenist või siis puidujäätmete hüdrolüüsil. Viimasel ajal on välja töötatud uued sünteetilise kautšuki liigid naftatöötlemisgaaside baasil.

Lähemal ajal suureneb oluliselt taimekasvustimulaatorite ja kahjuritõrjevahendite tootmine. 1970. aastaks suureneb see 7,5 korda (võrreldes 1963. aastaga).

Sünteesikeemia tungib üha enam arstiteadusesse. Organismi elutegevuse ja ainevahetuse aluseks on biokeemilised protsessid, mida saab mõjutada orgaaniliste ühenditega. Orgaanilise keemia saavutusi kasutatakse edukalt ravimite, antibiootikumide, hormoonide, vitamiinide jm. tootmiseks. Kõrgmolekulaarsetest ühenditest valmistatakse vigastatud või kõrvaldatud organismi osade asemel uusi. Nii valmistatakse orgaanilisest klaasist lõualuu, põlvekederluu jt. proteese, lavsaanist kunstlikke veresooni, kirurgias kasutatakse vinoolkiust niite jne.

Keemiatööstus on see, mis kõige kiiremini ja kõige väiksema vahendite kuluga võimaldab suurendada rahvatarbeesemete tootmist ja saavutada tõusu põllumajanduses. Keemiatööstuse kiirendatud arenemine loob kõik tingimused rahvamajanduse igakülgeks kemiseerimiseks ning kommunistliku ühiskonna materiaaltehnilise baasi loomiseks.

LABORATOORSED TÖÖD.

LABORATOORNE TÖÖ NR. 1.

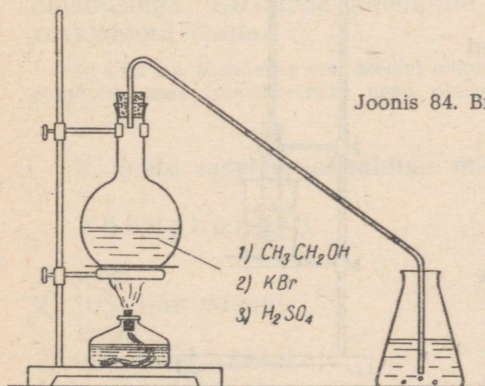
1. Bromoetaani saamine.

Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1) kontsentreeritud väävelhape | 8) tehnilised kaalud |
| 2) kaaliumbromiid | 9) jää |
| 3) etanool | 10) asbestvõrk |
| 4) 50 ml ümarkolb | 11) põleti ja tikud |
| 5) 50 ml kooniline kolb | 12) jaotuslehter |
| 6) klaastoru | 13) termomeeter |
| 7) mensuur (10 ml) | |

Töö käik. Võtta kolbi 5—6 ml etanooli, 5—6 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 5 g kaaliumbromiidi. Sulgeda kolb korkiga, mida läbib painutatud klaastoru — jahuti. Klaastoru teine ots asetada koonilisse kolbi — vastuvõtjasse —, mis on täidetud vee ja jää seguga (joonis 84). Soojendada kolbi ettevaatlikult ja jälgida veest raskema õlika vedeliku — bromoetaani — kogunemist vastuvõtjasse. Bromoetaani madala keemispunkti tõttu (38°C) tuleb teda jahutada. Kui õlikaid bromoetaani tilku vastuvõtjasse enam ei kogune, siis lõpetada kuumutamine. Kallata vastuvõtjas sisalduv bromoetaan koos veega (ilma jääta) jaotuslehtrisse, lasta kihistuda ja eraldada siis bromoetaan.

Kirjutada reaktsiooni võrrand bromoetaani tekkimise kohta.



Joonis 84. Bromoetaani saamine.

2. Estrite saamine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------|
| 1) kontsentreeritud väävelhape | 5) katseklaasid |
| 2) etanool | 6) mensuur |
| 3) kontsentreeritud äädikhape | 7) keeduklaasid |
| 4) isopentanool (isoamüülalkohol) | |

a) Etüületanaat

Töö käik. Võtta katseklaasi umbes 1 ml kontsentreeritud etaanhapet, niisama palju etanooli ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segada, soojendada lahust keemiseni ja kallata siis suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuda estri lõhnaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b) Isopentüületanaat (isoamüülatsetaat).

Töö käik. Võtta katseklaasi 1 ml kontsentreeritud etaanhapet, 1 ml isopentanooli (isoamüülalkoholi) ja 10—15 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segada, soojendada lahust keemiseni ja keeta mõne minuti vältel. Siis kallata suuremasse keeduklaasi, kus on külm vesi. Tutvuda lõhnaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

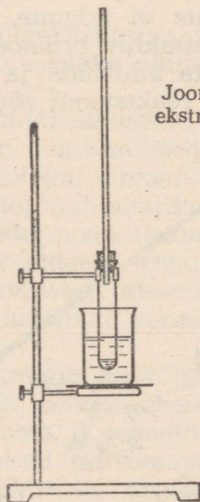
LABORATOORNE TÖÖ NR. 2.

1. Rasvade ekstraheerimine.

Töövahendid:

- 1) lina- või päevalilleseemned
- 2) bensiin
- 3) uhmer
- 4) kuiv katseklaas
- 5) kork
- 6) klaastoru
- 7) klaastoru (50 cm)
- 8) statiiv
- 9) kuiv keeduklaas või klaasplaat
- 10) põleti ja tikud
- 11) asbestvõrk

Joonis 85. Rasvade ekstraheerimine.



Töö käik. Võtta kuiva katseklaasi veidi uhmris peenestatud lina- või päevalilleseemneid, lisada 3—5 ml bensiini, sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti — ja kin- nitada siis katseklaas statiivi külge vertikaalselt (joonis 85), nii et katseklaas asetseks keeduklaasis, milles on keev vesi. Umbes 5 minuti pärast valada katseklaasist veidi lahust kuiva keedu- klaasi või klaasplaadile ja lasta bensiinil aurustuda. Aurustumise kiirendamiseks võib klaasplaati või keeduklaasi hoida kõrgel põleti leegi kohal. (Ettevaatust! Bensiini aurud süttivad kergesti.)

Jälgida, mis jääb klaasile pärast bensiini aurustumist.

2. Seebi keetmine.

Töövahendid:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1) naatriumhüdroksiid | 5) keeduklaas |
| 2) searasv | 6) klaaspulk |
| 3) küllastunud naatrium- kloriidi lahus | 7) klaasplaad |
| 4) tehnilised kaalud | 8) statiiv asbestvõrguga |
| | 9) põleti ja tikud |

Töö käik. Lahustada keeduklaasis 50 ml vees 4 g naatrium- hüdroksiidi ja lisada saadud lahusele väikeste osade kaupa 4 g searasva. Katta keeduklaas pealt klaasplaadiga ja keeta asbest- võrgul. Kui lahus hakkab väga vahutama, siis katkestada mõneks ajaks keetmine. Pärast 45-minutilist keetmist eemaldada katteklaas ja keeta lahust umbes üks tund, segades keeduklaasi sisu aeg- ajalt klaaspulgaga. Vee auramise võrra lisada vahepeal vett juurde. Siis jahutada keeduklaasi väljastpoolt. Seebi väljasoola- miseks lisada küllastunud naatriumkloriidi lahust, seejuures seep kerkib pinnale. Eraldada seebikiht ja tutvuda tema pesemis- omadustega. Kirjutada keemiline võrrand seebi moodustumise reaktsiooni kohta.

Märkus. Kasutades vee asemel alkohoolset keskkonda (15 ml vett + 25 ml etanooli), saab seebikeetmise aega oluliselt lühendada.

3. Seebi rasvhappesisalduse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1) seep | 6) keeduklaas |
| 2) 10%-line väävel- hape | (100 ml) |
| 3) tehnilised kaalud | 7) mensuur |
| 4) nuga | 8) statiiv asbestvõrguga |
| 5) klaaspulk | 9) põleti ja tikud |

Töö käik. Peenestada seep väikesteks tükikesteks ja kaaluda sellest 5 g keeduklaasi. Lisada 50 ml destilleeritud vett ja soojendada lahust, segades samaaegselt klaaspulgaga, kuni kogu seep on lahustunud. Siis lisada lahusele 10 ml 10%-list väävelhapet. Lahus muutub häguseks vees lahustumatute rasvhapete tekkimise tõttu. Lasta keeduklaasil jahtuda (asetada keeduklaas külma vette), mitte eemaldada klaaspulka lahusest. Kui rasvhapete kiht on tardunud, võtta klaaspulk keeduklaasist ja tekkinud avause kaudu valada vedelik keeduklaasist välja. Keeduklaasi jäänud rasvhapped koguda filterpaberile, pressida filterpaberi vahel kuivaks ja kaaluda.

Teades katseks võetud seebi kaalu (5 g), väljendada rasvhapete sisaldus seebis protsentides.

4. Sünteetiliste pesemisvahendite ja seebi omaduste võrdlemine.

Töövahendid:

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 1) pesupulber «Novost» | 5) fenoolftaleiini lahus |
| 2) seep | 6) kaltsiumkloriidi lahus |
| 3) 1%-line pesupulbri «Novost» lahus | 7) lahjendatud soolhape |
| 4) 1%-line seebi lahus | 8) destilleeritud vesi |
| | 9) katseklaasid |

Töö käik.

1. Võtta ühte katseklaasi 1—2 ml «Novosti» lahust, teise katseklaasi niisama palju seebi lahust ja lisada kummassegi paar tilka fenoolftaleiini lahust. Teha järelalus, kumba pesemisvahendit on otstarbekam kasutada leeliste suhtes tundlike kiudainete, näiteks villasest riidest esemete pesemisel.

2. Võtta ühte katseklaasi noaotsatäis pesupulbrit «Novost», teise niisama palju hästi peenestatud seebipulbrit ja lisada mõlemasse katseklaasi 2—3 ml destilleeritud vett. Siis loksutada katseklaasidesse 2—3 ml kaltsiumkloriidi lahust ja loksutada uuesti. Miks ei moodustu nüüd mõlemasse katseklaasi ühepalju vahtu? Kirjutada reaktsiooni võrrand vees lahustumatu kaltsiumseebi tekkimise kohta. Teha järelalus seebi ja pesupulbri «Novost» kasutamise kohta pesemisel karedas vees.

3. Võtta ühte katseklaasi 2—3 ml «Novosti» lahust, teise niisama palju seebi lahust ja lisada siis katseklaasidesse 3—4 tilka lahjendatud soolhapet. Loksutada. Võrrelda vahu tekkimist. Teha järelalus pesupulbri ja seebi kasutamise kohta happelises keskkonnas pesemiseks.

Eksperimentaalülesandeid.

1. On antud benseen ja bensiin (sisaldab küllastumata süsi- vesinikke). Millise reaktiiviga ja kuidas tõestada neid aineid?
2. Lähtudes metanoolist või etanoolist, saada vesinikku ja tões- tada viimase olemasolu.
3. On antud kolm katseklaasi: ühes on etanool, teises formaliin ja kolmandas naatriumatsetaadi lahus. Tõestada katseliselt, millises katseklaasis on mingi aine.
4. Tõestada katseliselt, et a) polüetüleeni, b) suhkru koostisse kuulub süsinik ja vesinik.
5. On antud kaks katseklaasi: ühes on kristalne fenool ja teises naatriummetaanat. Tõestada katseliselt, millises katseklaasis on kumbki aine.
6. Võtta katseklaasi 2 ml oleiinhapet ja lisada paar tilka broomi- vett. Seletada toimuvat.
7. Valmistada vask(II)hüdrosiidi ja lisada sellele glütseriini. Seletada toimuvat.
8. Määrata, kas uuritav vedelik kuulub a) alkoholide, b) alde- hüüdide või c) karboksüülhapete hulka.
9. Lähtudes etanoolist saada a) etanaal, b) etüületanaat.
10. Määrata, kas uuritav aine on tärklis või glükoos.
11. Ühes katseklaasis on glükoosi lahus, teises sahharoosi lahus. Määrata, kummas katseklaasis on kumbki aine.
12. Tõestada, et a) sahharoos, b) glükoos, c) tärklis sisaldavad süsinikku.
13. Ühes katseklaasis on tärklise lahus, teises — seebi lahus. Määrata katseliselt, millises katseklaasis on kumbki aine.
14. Võtta katseklaasi tuletikupea suurune kogus mingit rasv- hapet, lisada 2 tilka fenoolftaleiini lahust, 1 tilk 2%-list naat- riumhüdrosiidi lahust ja segada klaaspulgaga, kuni vaarik- punane värvus kaob. Seletada toimuvat.

LABORATOORNE TÖÖ NR. 4.

Aniliini saamine benseenist.

Aniliini saamise protsess benseenist koosneb kahest osast. Kõigepealt benseen nitreeritakse nitrobenseeniks ning siis taanda- takse viimane aniliiniks.

1. Nitrobenseeni saamine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------------------|---------------|
| 1) kontsentreeritud lämmastikhape | 4) kolb |
| 2) kontsentreeritud väävelhape | 5) kork |
| 3) benseen | 6) klaastoru |
| | 7) keeduklaas |

Töö käik. Võtta kolbi 3 ml kontsentreeritud väävelhapet, 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ning, jahutades kolbi väljastpoolt külma veega, lisada 2 ml benseeni. Sulgeda kolb korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti (benseeni ja nitrobenseeni aurude kondenseerimiseks) —, segada siis kolvi sisu hoolikalt ja asetada suuremasse, kuuma veega täidetud keeduklaasi. Soojendada reaktsioonisegu kuumas vees umbes 10—15 minutit ning kallata see keeduklaasi, milles on vesi. Nitrobenseen kui veest raskem vedelik koguneb tilkadena keeduklaasi põhjale. Kallata vedelik nõrutades pealt ära, lisada uuesti vett ja pesta nitrobenseeni mitu korda nõrutamisega.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

2. Aniliini saamine.

Töövahendid:

- | | |
|--|------------------|
| 1) tsingitükikesi või rauapulbrit | 5) kloorlubi |
| 2) kontsentreeritud soolhape | 6) kolb |
| 3) 30—35% -line naatriumhüdrosiidi lahus | 7) kork |
| 4) naatriumkloriid | 8) klaastoru |
| | 9) jahuti |
| | 10) katseklaas |
| | 11) jaotuslehter |

Töö käik. Kallata eelmises katses saadud nitrobenseen koos vähese hulga veega kolbi, lisada 4 ml kontsentreeritud soolhapet, 3—4 g tsingitükikesi (või 4—5 g rauapulbrit) ja sulgeda kolb korgiga, mida läbib pikk klaastoru — jahuti. Soojendada kolbi, kuni vesiniku eraldumine muutub intensiivseks. Aeg-ajalt loksutada hoolikalt kolvi sisu ning lasta reaktsioonil kulgeda niikaua, kuni reaktsioonisekul ei ole enam oluliselt nitrobenseeni lõhna (umbes 15 minutit).

Reaktsioonil tekkinud aniliini eraldamiseks lisada 30—35% -list naatriumhüdrosiidi lahust. Algul sadestub tsinkhüdrosiid, mis aga leelise liias lahustub. Siis koostada seade, nagu on näidatud

joonisel 80. Jahuti teine ots on asetatud katseklaasi, viimane on aga suuremas külma veega täidetud keeduklaasis. Kolvi soojendamisel aniliin destilleerub koos veega, koguneb katseklaasi ja ümbritseva külma vee tõttu jahtub. Destillatsiooni tulemusel saadakse aniliini ja vee emulsioon. Emulsiooni lõhkumiseks lisada tahket naatriumkloriidi. Segada ja lasta vedelikel kihistuda. Alumine kiht on naatriumkloriidi lahus, ülemine — aniliin. Eraldada aniliin jaotuslehtri abil ja teha kindlaks, et reaktsiooni tulemusena tekkis tõepoolest aniliin (reaktsioon kloorlubjaga; aniliin-musta saamine).

Kirjutada nitrobenseeni taandamisreaktsiooni võrrand.

LABORATOORNE TÖÖ NR. 5.

Toiduainete analüüs.

1. Piimasaaduste happelisuse määramine.

a) Piima happelisuse määramine.

Piima ja piimasaaduste happelisust väljendatakse Thörneri kraadides ($^{\circ}\text{T}$), mis näitab, mitu milliliitrit 1 *n* naatriumhüdrokksiidi lahust kulub 1 l piima neutraliseerimiseks. Või teisiti: 100 ml piima neutraliseerimiseks vajalik 0,1 *n* naatriumhüdrokksiidi milliliitrite arv.

Töövahendid:

- | | |
|--|-------------------|
| 1) fenoolftaleiini lahus | 5) bürett |
| 2) piim | 6) pipett (10 ml) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) kolb (100 ml) |
| 4) 0,1 <i>n</i> naatriumhüdrokksiidi lahus | |

Töö käik. Võtta pipetiga kolbi 10 ml piima, lisada umbes 20 ml destilleeritud vett, mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja segada. Täita bürett 0,1 *n* naatriumhüdrokksiidi lahusega ning tiitrida siis piima naatriumhüdrokksiidi lahusega kuni roosakas-punase värvuse ilmuniseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdrokksiidi milliliitrite arvu kümnega, saame piima happelisuse Thörneri kraadides ($^{\circ}\text{T}$).

Piima happelisus on tavaliselt 16—19 $^{\circ}\text{T}$. Kui piima happelisus on üle 27 $^{\circ}\text{T}$, siis keetmisel niisugune piim «läheb kokku». Toatemperatuuril kalgendub piim siis, kui happelisus on üle 60 $^{\circ}\text{T}$.

b) Kefiiri või hapupiima happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1) kefiir või hapupiim | 5) pipett (10 ml) |
| 2) fenoolftaleiini lahus | 6) kooniline kolb (100 ml) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) bürett |
| 4) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | |

Töö käik. Võtta pipetiga koonilisse kolbi 10 ml kefiiri või hapupiima, 20 ml destilleeritud vett ning segada hoolikalt. Lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuse ilmumiseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidi milliliitrite arvu kümnega, saame piima happelisuse Thörneri kraadides.

Kefiiri ja hapupiima happelisus on tavaliselt 80—120° T.

c) Kohupiima happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| 1) kohupiim | 5) tehnilised kaalud |
| 2) fenoolftaleiini lahus | 6) kooniline kolb (korgiga) |
| 3) destilleeritud vesi | 7) klaaspulk |
| 4) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | 8) bürett |

Töö käik. Kaaluda koonilisse kolbi 5 g kohupiima, lisada vähehaaval 50 ml sooja destilleeritud vett (vee temperatuur 30—40° C) ja segada seejuures hoolikalt klaaspulgaga. Sulgeda kolb korgiga ja loksutada tugevasti. Siis lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuseni (värvus peab püsima vähemalt üks minut).

Arvutus: korrutades tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidi milliliitrite arvu 20-ga, saame kohupiima happelisuse Thörneri kraadides.

Kaubastatava kohupiima happelisus on järgmine:

| | | | | |
|------------------------|---|------------|-----------|---------|
| kõrgema sordi kohupiim | — | happelisus | mitte üle | 200° T; |
| I sordi kohupiim | — | " | " | 220° T; |
| II sordi kohupiim | — | " | " | 240° T. |

2. Kaseiini eraldamine piimast.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------|------------------|
| 1) destilleeritud vesi | 5) lehter |
| 2) 10% -line äädikhape | 6) filterpaber |
| 3) piim | 7) pipett (5 ml) |
| 4) pipett (5 ml) | |

Töökäik. Võtta katseklaasi 5 ml piima, 5 ml destilleeritud vett ja 1—1,5 ml 10% -list äädikhapet, loksutada lahust ja jälgida piima valkainete (kaseiini) sadestumist helvetena. Umbes 5 minuti pärast (kui valkained on sadestunud) filtreerida lahus. Pesta filterpaberile jäänud kaseiini destilleeritud veega ja kuivatada termostaadis umbes 50° C juures. Filtraati kasutada piimasuhkru määramiseks.

3. Piimasuhkru tõestamine.

Töövahendid:

- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| 1) vasksulfaadi lahus | 3) katseklaas |
| 2) naatriumhüdrosiidi lahus | 4) põleti ja tikud |

Töökäik. Piimasuhkru avastamiseks kasutada filtraati, mis saadi piimast pärast kaseiini eraldamist (vt. kaseiini eraldamine piimast). Kuna piimasuhkur sisaldab aldehüüdrühma, siis kasutada tema tõestamiseks reaktsiooni vask(II)hüdrosiidiga.

Võtta katseklaasi mõned tilgad lahjendatud vasksulfaadi lahust ja niisama palju lahjendatud naatriumhüdrosiidi lahust. Lisada tekkinud vask(II)hüdrosiidi sademele eelmises töös saadud filtraati, loksutada ja soojendada. Punase vask(I)oksiidi tekkimine tõestab piimasuhkru olemasolu.

Lehmapiimas sisaldub 4—4,5% piimasuhkrut (laktoosi).

Kirjutada reaktsiooni võrrandid, võttes piimasuhkru valemiks $C_{11}H_{21}O_{10}CHO$.

4. Jahu või jahusaaduste niiskusesisalduse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------|----------------|
| 1) jahu | 4) eksikaator |
| 2) portselantiigel (kaanega) | 5) tiigitangid |
| 3) termostaat | |

Töö käik. Kaaluda kuiv portselantiigel algul tühjalt, siis aga koos 5 g jahuga ning asetada termostaati. Kuivatada jahu temperatuuril 125—130° C 40—45 minutit ning lasta siis tiigilil jahutada eksikaatoris kuni toatemperatuurini. Kaaluda. Kaaluvahe näitab niiskuse hulka jahus.

| | |
|---|-------------|
| Tühja portselantiigli kaal | a |
| Portselantiigli kaal koos jahuga | $b = a + 5$ |
| Portselantiigli kaal koos jahuga pärast kuumutamist | c |
| Jahu kaal pärast kuumutamist | $d = c - a$ |
| Jahu niiskusesisaldus $x = \frac{5 - d}{5} 100\%$ | |
| Jahu niiskusesisaldus on tavaliselt 12%. | |

5. Jahu happelisuse määramine.

Töövahendid:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1) fenoolftaleiini lahus | 5) kooniline kolb (150 ml) |
| 2) 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahus | 6) mensuur |
| 3) jahu | 7) tehnilised kaalud |
| 4) bürett | 8) klaaspulk |

Töö käik. Võtta koonilisse kolbi 40—50 ml destilleeritud vett ja klaaspulgaga segades viia kolbi vähehaaval 5 g jahu. Loksutada ja segada, kuni jahu on veega ühtlaselt segunenud. Lisada mõned tilgad fenoolftaleiini lahust ja tiitrida 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega kuni roosakaspunase värvuseni, mis ei kao ühe minuti vältel.

Arvutus

$$x = \frac{a \cdot 100}{b \cdot 10}$$

x — happelisus kraadides;

a — tiitrimiseks kulunud 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahuse milliliitrite arv;

b — jahu kaalutis.

Jahu happelisust kasutatakse jahu värskuse hindamiseks. Pikaajalisel seismisel toimuvad jahus mitmesugused biokeemilised protsessid, mille tulemusena moodustuvad happelised ühendid.

Jahu happelisus ei tohi ületada järgmisi piire:

| | |
|-------------------|--------------|
| nisupüül, I sort | — kuni 2,5°; |
| nisupüül, II sort | — kuni 3,5°; |
| rukkipüül | — kuni 3,5°; |
| rukkijahu | — kuni 5°. |

Jahu happelisust väljendatakse happekraadides, mis näitab 100 grammis jahus sisalduvate hapete neutraliseerimiseks kulunud 1 n naatriumhüdroksiidi lahuse milliliitrite arvu.

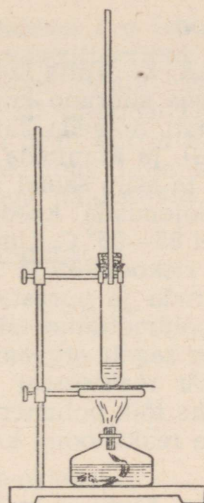
LABORATOORNE TÖÖ NR. 6.

Polümeeride süntees.

1. Stürooli polümerisatsioon.

Töövahendid:

- 1) stürool
- 2) bensoüülperoksiid või kaaliumperoksodisulfaat või vesinikperoksiid
- 3) katseklaasid
- 4) statiiv koos asbestvõrguga
- 5) põleti ja tikud



Joonis 86. Stürooli polümeriseerimine.

Töö käik. Võtta katseklaasi 2—3 ml stürooli ja nõõpnõela-pea suurune kogus bensoüülperoksiidi. Viimase puudumisel võib kasutada ka kaaliumperoksodisulfaati ($K_2S_2O_8$) või 2—3 tilka vesinikperoksiidi. Vesinikperoksiidiga kulgeb polümerisatsioonireaktsioon mõnevõrra aeglasemalt.

Kinnitada katseklaas statiivi külge vertikaalselt, nii et katseklaasi põhi toetub asbestvõrgule (joonis 86), ning soojendada ettevaatlikult. Kui stürool hakkab energiliselt keema, tõsta katseklaas asbestvõrgult nii palju kõrgemale, et keemine oleks rahulik. 25—30 minuti pärast muutub katseklaasi sisu venivaks siirupitaoliseks massiks, mis on hästi märgatav, kui katseklaasi jahutada külma veega. Stürooli polümerisatsioonil moodustub polüstürool.

2. Metüülmetakrülaadi polümerisatsioon.

Töövahendid:

- | | |
|--|-------------------|
| 1) metüülmetakrülaad | 5) pikk klaastoru |
| 2) bensoüülperoksiid või kaaliumperoksodisulfaat | 6) statiiv |
| 3) katseklaasid | 7) keeduklaas |
| 4) kork | 8) termomeeter |
| | 9) põleti |

Töö käik. Võtta katseklaasi 2—3 ml metüülmetakrülaati ja nõõpnõelapea suurune kogus bensoüülperoksiidi või kaaliumperoksodisulfaati. Sulgeda katseklaas korgiga, mida läbib pikk klaastoru (jahuti), ja kinnitada siis katseklaas statiivi külge vertikaalselt nii, et ta asub samal ajal veel kuuma veega täidetud keeduklaasis. Soojendada keeduklaasi nii, et vee temperatuur oleks katse vältel 85—95° C. Umbes 10—15 minuti pärast muutub katseklaasi sisu viskoosseks ja 30—40 minuti pärast tardub. Lasta katseklaasil jahtuda ja purustada siis katseklaas. Jälgida katsel moodustunud polümetüülmetakrülaadi läbipaistvust. Saadud polümeeri nimetatakse sageli orgaaniliseks klaasiks ehk pleksiklaasiks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand metüülmetakrülaadi tekkimise kohta ja üks lõik polümerisatsioonireaktsiooni võrrandist. Milleks kasutatakse reaktsioonil kaaliumperoksodisulfaati?

3. Fenoolformaldehüüdvaigu saamine.

Töövahendid:

- | | |
|--|----------------------|
| 1) formaliin | 7) mensuur |
| 2) 10—15%-line soolhape | 8) tehnilised kaalud |
| 3) atsetoon või etanool | 9) klaasplaat |
| 4) ammoniaagi kontsentreeritud vesilahus | 10) vineeritükk |
| 5) fenool | 11) põleti ja tikud |
| 6) suurem katseklaas | 12) keeduklaas |
| | 13) asbestvõrk |

a) novolakkvai

Töö käik. Võtta suuremasse katseklaasi 2,5 g fenooli, 5 ml formaliini (40%-list metanaali vesilahust) ja 6—7 tilka lahjendatud soolhapet (10—15%-list soolhapet). Soojendada katseklaasi nõrgalt mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Siis lõpetada soojendamine ja lasta lahusel kihistuda. Alumise kihi moodustab fenoolformaldehüüdvaik, ülemise — vesi. Kallata vee kiht pealt ära ja lasta helekollasel vaigul tarduda katseklaasis või valada see klaasplaadile.

Osa vaigust lahustada atsetoonis või etanoolis. Saadud lakiga katta vineeri- või plekitükk.

Võtta osa vaiku kuiva katseklaasi ja soojendada pehmenemiseni. Lasta siis uuesti jahtuda. Seletada, mispärast kuulub novolakkvaik termoplastiliste vaikude hulka.

Kirjutada üks lõik reaktsiooni võrrandist.

b) resoolvaik

Töö käik. Võtta suuremasse katseklaasi 1 g fenooli, 2,5 ml formaliini ja 0,3—0,5 ml ammoniaagi kontsentreeritud vesilahust. Soojendada katseklaasi asbestvõrgul mõne minuti vältel, kuni lahus muutub häguseks. Lasta katseklaasil jahtuda. Lahus kihistub seejuures. Valada siis veekiht vaigu pealt ära ja kallata vaik katseklaasist välja klaasi- või plekitükile ning lasta tarduda.

Võrrelda resoolvaiku novolakkvaiguga (lahustuvus, kuumutamine).

Kirjutada üks lõik reaktsiooni võrrandist.

4. Aminoplasti valmistamine.

Töövahendid:

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| 1) formaliin | 4) katseklaas |
| 2) karbamiid | 5) põleti ja tikud |
| 3) lahjendatud soolhape | |

Töö käik. Võtta katseklaasi 4—5 ml formaliini ja lahustada selles karbamiidi kuni küllastunud lahuse moodustumiseni. Siis lisada lahusesse üks tilk lahjendatud soolhapet, soojendada keemiseni ja eemaldada katseklaas põleti leegist. Eksotermilise reaktsiooni tõttu keemine jätkub, lahus muutub häguseks ja seejärel tahkeks.

Katset võib läbi viia ka järgmiselt. Valmistada algul katseklaasis küllastunud karbamiidi lahus formaliinis, soojendada keemiseni ja kallata tikutoosi. Pärast soolhappe lisamist mass tardub.

Plastmasside ja kiudainete identifitseerimine (äratundmine).

1. Plastmassid.

Töö käik. Plastmassi liikide tundmaõppimiseks võrrelda plastmasside näidiste omadusi allpool esitatava iseloomustusega.

Polüeteen. Polüeteenesemed on tavaliselt valge värvusega ja poolläbipaistvad (on ka värvilist polüeteeni). Pind tundub puudutamisel rasvane, ilma lõhnata. Polüeteen põleb sinaka leegiga, eraldades parafiini lõhna. Lahustub orgaanilistes lahustites (C_6H_6 , CCl_4 , $C_6H_5CH_3$ jt.). On termoplastiline. Polüeteenesemed ujuvad veepinnal.

Polüvinüülkloriid (plastikaat, viniplast). Polüvinüülkloriidist esemed on mitmesuguse värvusega ning plastifikaatoritest tingituna omapärase lõhnaga. Lahustub dikloroetaanis. Põleb tugevasti tahmava leegiga. Temperatuuril $50-60^\circ C$ pehmeneb, $115-120^\circ C$ juures laguneb, kusjuures lagunemisprodukt (HCl) muudab sinise lakmuspaberi punaseks.

Polüvinüülkloriidi kindlakstegemiseks kasutatakse Beilsteini reaktsiooni. Selleks kuumutada leegis vasktraati, lasta traadil õhus veidi jahtuda, asetada vastu uuritavat materjali ning lasta seal täiesti jahtuda. Pärast seda viia vasktraat uuesti põleti leeki. Leegi värvumine roheliseks näitab, et uuritav materjal sisaldab halogeeni (on polüvinüülkloriid). Reaktsioon on väga tundlik. Kuna uuritavale pinnale jääb kuumast traadist siiski märgatav jälg, on soovitatav reaktsioon läbi viia eseme niisugusel osal, mis kasutamisel otseselt silma ei paista.

Fluoroplast (polütetrafluoroeteen, teflon). Kontsentreeritud happed, leelised, halogeenid, vesinikperoksiid ja teised tugevad hapendajad ei reageeri fluoroplastiga. Ta on kuumuskindel (kuni $+300^\circ C$). Fluoroplast ei põle, kõrgemal temperatuuril ta laguneb, eraldades teravat lõhna. Väliselt sarnaneb ta polüeteeniga, kuna ta pind tundub puudutamisel rasvane. Eristamiseks asetada uuritavast materjalist esemed vette. Fluoroplastist esemed vajuvad põhja (erikaal 2,1—2,2), polüeteenesemed (erikaal 0,92) jäävad aga veepinnale ujuma.

Polümetüülmetakrülaat (pleksiklaas, orgaaniline klaas). Polümetüülmetakrülaat on värvuseta klaasitaoline materjal. Põleb sinaka pragiseva leegiga, levitades iseloomulikku lõhna. Soojendamisel depolümeeriseerub. Lahustub paljudes orgaanilistes lahustites (dikloroetaan, estrid, aromaatsed süsivesinikud).

Polüstürool on värvuseta või värviline klaasitaoline materjal. Põleb tahmava leegiga. Lahustub paljudes orgaanilistes lahustites. Kuumutamisel depolümeeriseerub. Polüstüroolesemeid

on kerge eristada polümetüülmetakrülaadist esemetest, kuna esimestel on klaasile iseloomulik kõla.

Tselluloid. Süütamisel põleb väga kiiresti. Lahustub atsetoonis ja estrites. Kui tselluloideset hõõruda riidega ja siis kiiresti nuusutada, on tunda kampri lõhna. See on tingitud sellest, et kamprit kasutatakse plastifikaatorina tselluloidi valmistamisel.

Aminoplastid (karbamiidvaigud). Kuumutamisel ei sula, vaid lagunevad, eraldades ebameeldivat amiinide lõhna. Lagunemisproduktid on aluselise reaktsiooniga. Aminoplastid ei lahustu üheski lahustis. Põleti leegis põlevad raskesti ning tahmata.

Fenoolformaldehüüdplastmassid (fenoplastid). Fenoplastid põlevad leegis, eraldades iseloomulikku fenooli lõhna. Keetes fenoplastist esemeid 20—30 minutit väheses vees, võib filtraadis broomivee abil tõestada fenooli olemasolu.

Plastmasside omadused on kokkuvõtlikult esitatud lisas 3. Plastmassiliigi identifitseerimisel täita vihikus tabel.

Plastmasside identifitseerimine.

| Proovi nr. | Lahustumine orgaanilistes lahustites (CCl ₄ , C ₆ H ₆) | Põlemiskatse | Suhtumine kuumutamisse | Iseloomulik tunnus (erikaal > 1 või < 1, Beilsteini reakt., klaasi kõla, lõhn jne.) | Järeldus (plastmassi nimetus) |
|------------|--|---|------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | lahustub benseenis | põleb sinise leegiga, parafiini lõhnaga | sulab | ujub veepinnal | polüetüleen |

2. Kiudainete identifitseerimine.

Tekstiilkiudainete kindlaksmääramisel on üheks lihtsamaks võtteks põletusproov.

Põletusprooviks tuleb viia uuritav kiud (soovitav pintseti abil) ettevaatlikult väikese leegi (võib kasutada isegi tikuleeki) kohale (kiudu hoida seejuures nurga all, mitte vertikaalselt), siis eemaldada kiud leegist, vaadelda ning nuusutada proovi. Seejuures tuleb silmas pidada: a) põlemise kiirust, b) lõhna, c) põlemisjääki (tuhka).

Vill ja looduslik siid põlevad aeglaselt ning kiu eemaldamisel leegist kustuvad. Põlemisel on tunda kärsahaisu. Põlemisjääk on habras musta värvusega kuulike.

Viskooksiid põlevad kiiresti, põlevale paberile iseloomuliku lõhnaga. Põlemisjäägiks on hallikas, kergesti pudenev tuhk.

Atsetaatkiud enne pehmenevad ning põlevad siis võrdlemisi kiiresti, kusjuures eraldub terav hapukas lõhn. Põlemisjäätiks on algul mullitaoline söestunud kuulike, hiljem valge tuhk.

Polüamiidkiud (kaproon, aniid, nailon) ei sütti, sulavad leegis aeglaselt liimitaoliseks massiks, seejuures eraldub terav lõhn. Kuumutamiskäik — läikiv tumeda värvusega kuulike.

Polüesterkiud (lavsaan, terüleen) põlevad leegis ilma erilise lõhnata, eraldades tahma. Põlemiskäik — tumeda värvusega läikiv kuulike.

Polüvinüülkloriidkiud (kloriin, rovüül, PeCe-kiud) tõmbuvad leegis kiiresti kokku, levitades ebameeldivat kõrbelõhna.

Polüakrüülnitriidkiud (nitroon, orloon) tõmbuvad leegis kokku ja seejärel süttivad, tekitades põlemisel palju tahma. Erilist lõhna ei ole.

Kiudude kindlaksmääramiseks võib kasutada reageerimist kontsenteeritud lämmastikhappe, 10%-lise naatriumhüdrosiidi lahuse ja atsetooniga. Seejuures juhendada lisas 1 esitatud tunnustest.

Praktilise töö läbiviimisel joonistada vihikusse kiudude määramise tabel.

Tekstiilkiudude identifitseerimine.

| Proovi nr. | Suhtumine kuumutamisse | Tuha iseloom | Reageerimine | | | Järeldus (kiu nimetus) |
|------------|------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------|------------------------|
| | | | kontsenteeritud lämmastikhappega | 10%-lise naatriumhüdrosiidi lahusega | atsetooniga | |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |

Tekstiilkiudude omadused.

| Kiu nimetus | Põletusproov | Põlemis- jääk | Eeageerimine | | |
|---|--|---------------------------|--|---|------------------|
| | | | konsentree- ritud lämmas- tikhappega | 10%-lise naat- riumhüdrok- siidi lahusega | atsetoo- niga |
| Vill, looduslik siid | põleb aeglaselt, kärsahais | must kuulike | pundub, värvub kollaseks | lahustub | ei lahustu |
| Viskooskiud | põleb kiiresti, põleva pa- beri lõhn | hall pu- denev tuhk | lahustub | pundub, lahustub | ei lahustu |
| Polüamiidkiud (kaproon) | pehmeneb, sulab liimi- taoliseks, terav lõhn | läikiv tume kuulike | lahustub | ei lahustu | ei lahustu |
| Polüesterkiud (lavsaan) | sulab ja põleb tahmava lee- giga, ilma lõhnata | läikiv tume kuulike | lahustub soojenda- misel | lahustub soojenda- misel | lahustub |
| Polüvinüül- kloriidkiud (kloriin) | pehmeneb, tõmbub lee- gis kokku, ebameeldiv kõrvetav lõhn | must kuulike | ei lahustu | ei lahustu | lahustub |
| Polüakrüül- nitriilkiud (nitron) | tõmbub leegis kokku, põleb tahmava lee- giga | tume tuhk | lahustub | ei lahustu | ei lahustu |
| Puuvill | ei sula, söestub ja põleb ühtlaselt | hallikas tuhk | ei lahustu | ei lahustu | ei lahustu |

Ülevaade orgaaniliste ühendite klassifikatsioonist, ehitusest ja keemilistest omadustest.

| Ühendite rühma nimetus | Üldvalem | Funktsionaalne rühm | Tähtsamad esindajad | Keemilised omadused |
|---|---------------|---------------------|--|---|
| Küllastunud süsivesinikud (metaani homoloogid) | C_nH_{2n+2} | — | <p>CH₄ metaan CH₃—CH₃ (C₂H₆) etaan CH₃CH₂CH₃ (C₃H₈) propaan</p> | <p>Asendusreaktsioonid: $CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$</p> <p>Põlemine: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$</p> <p>Termiline lagunemine: a) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (1200° C) b) $2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH + 3H_2$ (1500° C)</p> |
| <p>Küllastumata süsivesinikud</p> <p>a) etüleeni-rida (sisaldavad kaksilksidet)</p> | C_nH_{2n} | — | <p>CH₂ = CH₂ (C₂H₄) eteen (etüleen) CH₃CH = CH₂ (C₃H₆) propreen (propüleen) CH₃CH₂CH = CH₂ (C₄H₈) buteen (butüleen)</p> | <p>Liitumisreaktsioonid: a) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCH_2Br$ b) $CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$ c) $CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$</p> <p>Hüdrogeenimine: $CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$</p> <p>Reageerimine KMnO₄ lahusega: $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O} HO - CH_2 - CH_2 - OH$ H₂O</p> <p>Polümerisatsioon: $n (CH_2 = CH_2) \rightarrow (-CH_2 - CH_2 -)_n$</p> <p>Põlemine: $CH_2 = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$</p> |

| | | | | |
|---|-------------------------------|---------------------|--|--|
| b) atsetüleenirida (sisaldavad kolmiksidet) | $C_n H_{2n-2}$ | — | $CH \equiv CH$ (C_2H_2) etüün (atsetüleen) $CH \equiv C-CH_3$ (C_3H_4) propüün $CH \equiv C-CH_2-CH_3$ (C_4H_6) butüün | Põlemine: a) mittetäielik: $2C_2H_2 + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 2C$ b) täielik: $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 2H_2O + 4CO_2$ Liitumisreaktsioonid: $CH \equiv CH \xrightarrow{Br_2} CHBr = CHBr \xrightarrow{CHBr_2} CHBr_2 - CHBr_2$ * $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$ c) $CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$ (Kutsérov'i reaktsioon) Hüdrogeenimine: $CH \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3$ |
| Aromaatseid ühendeid Benseeni homoloogid | $C_n H_{2n-6}$ ($n \geq 6$) | — | C_6H_6 benseen $C_6H_5CH_3$ toluen $C_6H_4(CH_3)_2$ ksüleen | Asendusreaktsioonid: a) $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$ b) $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ Liitumisreaktsioonid: a) $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ b) $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ |
| Alkoholid | R — OH | Hüdroksüül-rühm —OH | CH_3OH metanool (metüülalkohol) CH_3CH_2OH etanool (etüülalkohol) $CH_3CH_2CH_2OH$ propanool (propüülalkohol) | Metal'idega reageerimisel moodustavad alkoholaate: $2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3ONa + H_2$ Põlemine: $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$ Dehüdratiseerumine: a) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$ b) $2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3 + H_2O$ Oksüdeerumine: $2CH_3OH + O_2 \rightarrow 2HCHO + 2H_2O$ (katalüsaator Cu) |

| Ühendite rühma nimetus | Üldvalem | Funktsioonaalne rühm | Tähtsamad esindajad | Keemilised omadused |
|------------------------|-------------|--|---|---|
| Aldehüüdid | $R - CHO$ | Aldehüüdrühm $ \begin{array}{c} O \\ \\ -C - H \\ (-CHO) \end{array} $ | HCHO metaanal (formaldehüüd) CH_3CHO etanaal (atsetaldehüüd) CH_3CH_2CHO propaanaal (propioon-aldehüüd) | Oksideerimine: $HCHO + Ag_2O \rightarrow HCOOH + 2Ag$ Hüdrogeenimine: $HCHO + H_2 \rightarrow CH_3OH$ Polümeerisatsioon: $nHCHO \rightarrow (HCHO)_n$ Kondensatsioonireaktsioonil fenooliga moodustub vaik |
| Karbok-süülhapped | $R - COOH$ | Karbok-süülrühm $ \begin{array}{c} O \\ \\ -C - OH \\ (-COOH) \end{array} $ | HCOOH metaanhape (sipelghape) CH_3COOH etaanhape (äädikhape) CH_3CH_2COOH propaanhape (propioonihape) | Dissotsieerimine: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ Reageerimine aluste, paljude metallide ja oksiididega: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ Reageerimine alkoholiga (esterifitseerimine): $CH_3COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$ |
| Estrid | R_1COOR_2 | | CH_3COOCH_3 metüületanaat (metüülatsetaat) $CH_3COOCH_2CH_3$ etüületanaat | esterifitseerimine $ \begin{array}{c} \leftarrow \\ CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons \\ \rightarrow \\ \text{estri hüdroliitüs} \end{array} $ $CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$ |
| Nitroühen-did | $R - NO_2$ | $ \begin{array}{c} O \\ \\ -N - O \end{array} $ | $C_6H_5NO_2$ nitrobenseen | Taandumine: $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ |

| | | | | |
|-------------------|--|--|---|--|
| Aminiid | R — NH ₂ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{— N —} \\ \\ \text{H} \\ \text{(-NH}_2\text{)} \end{array}$ | C ₃ H ₅ NH ₂ aniliin CH ₃ NH ₂ metüülamiin | Orgaaniline alus C ₆ H ₅ NH ₂ + HCl → C ₆ H ₅ NH ₂ · HCl |
| Happe- amiidid | R — CONH ₂ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{— C —} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{(-CONH}_2\text{)} \end{array}$ | NH ₂ C = O karbamiid NH ₂ | |
| Amino- happed | R — COOH NH ₂ | —COOH ja —NH ₂ | NH ₂ — CH ₂ — COOH aminoetaan- hape (aminoäädikhape) NH ₂ — CH ₂ — CH ₂ COOH aminopro- paanhape (aminopropioonhape) | Amfoteersed omadused: a) NH ₂ — CH ₂ COOH + NaOH → NH ₂ — CH ₂ COONa + H ₂ O b) NH ₂ — CH ₂ COOH + HCl → HCl · NH ₂ — CH ₂ COOH |
| Süsi- vesikud | C _m (H ₂ O) _n | Lihtsuhkrud C ₆ H ₁₂ O ₆ — glükoos, fruktoos | | Glükoosil on alkoholi ja aldehüüdi omadused (moodustab alkoholaate; hõbepeegli reaktsioon) |
| | | Disahhariidid C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | | Hüdroliüs: C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O → C ₆ H ₁₂ O ₆ + C ₆ H ₁₂ O ₆ glükoos fruktoos |
| | | Polüsahhariidid (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n | Polüsahhariidid (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n tärklis, tselluloos | Hüdroliüs: (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n + nH ₂ O → nC ₆ H ₁₂ O ₆ (glükoos) |

Plastmasside omadused.

| Omadus | Nimetus | Põlvitteen | Põlvitvintüülkloriid | Põlvitmetakrülaat | Põlvitüürol | Kaproom | Aminoplastid | Fenoplastid | Tselluloid |
|-------------------------------------|---------|--------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------|---|--|-----------------------|---|
| Lahustuvus orgaanilistes lahustites | | lahustub | lahustub | lahustub | lahustub | lahustub | ei lahustu | ei lahustu | lahustub |
| Põlemine | | sinise leegiga, parafiini lõhn | tahmav leek | sinine pragisev leek | tahmav leek | leegiga ei sütti, sulab | raskesti | tahmav leek | kiiresti |
| Kuumutamisel katseklaasis | | sulab | era'dub HCl | sulab | sulab | sulab | eralduvad amiinid, ammooniaak, meta-naal | eraldub fenool (lõhn) | süttib |
| Iseloomustavad, tüüpilised omadused | | ujub vee-pinnal | Beilsteini reaktsioon | klaasi-taoline, kuid ei oma klaasi kõla | klaasi-taoline, klaasi kõlaga | lahustub kergesti kontsentreeritud hapetes (H ₂ SO ₄ , HCl) | | esemetel fenooli lõhn | hõõrumisel riidega on tunda kampsri lõhna |

SISUKORD

I peatükk. Orgaanilised ained ja orgaaniline keemia.

| | |
|--|---|
| § 1. Orgaanilised ja anorgaanilised ained | 3 |
| § 2. Orgaaniline keemia — süsinikuühendite keemia | 4 |
| § 3. Idealistlik õpetus «elujõust» ja selle alusetus | 4 |

II peatükk. Küllastunud süsivesinikud.

| | |
|--|----|
| § 1. Metaan (CH_4) | 7 |
| § 2. Metaani homoloogiline rida | 13 |
| § 3. Orgaaniliste ainete ehituse teooria | 15 |
| § 4. Isomeeria | 19 |
| § 5. Aatomite ruumiline paigutus ja kovalentne side süsivesinike molekulides | 22 |
| § 6. Süsivesiniku radikaalid | 24 |
| § 7. Tsükloparafiinid | 25 |

III peatükk. Küllastumata süsivesinikud.

| | |
|--|----|
| § 1. Eteen (etüleen) | 29 |
| § 2. Polüeteen | 37 |
| § 3. Üldmõisteid kõrgmolekulaarsetest ainetest (polümeeridest) | 41 |
| § 4. Eteeni homoloogiline rida | 43 |
| § 5. Dieenid ehk diolefiinid | 46 |
| § 6. Kautšuk ja kummi | 47 |
| § 7. Etüün (atsetüleen) | 58 |

IV peatükk. Aromaatsed süsivesinikud.

| | |
|--|----|
| § 1. Benseen (bensool) | 67 |
| § 2. Põllumajanduslikud mürgkemikaalid | 73 |
| § 3. Benseeni homoloogid | 75 |
| § 4. Stürool (fenüületeen, stüreen) | 77 |
| § 5. Polüstürool | 80 |
| § 6. Butadieenstüroolkautšuk | 82 |

V peatükk. Põlevad maavarad.

| | |
|---------------------------------------|----|
| § 1. Looduslikud gaasid | 85 |
| § 2. Nafta ja naftasaadused | 91 |

| | |
|--|-----|
| § 3. Bensiin mootorikütusena. Määrdeõlid | 101 |
| § 4. Kivisüsi. Koksikeemiatööstus | 103 |
| § 5. Põlevkivi ja selle töötlemine | 108 |

VI peatükk. Alkoholid ja fenoolid.

| | |
|---|-----|
| § 1. Etanool ehk etüülalkohol | 116 |
| § 2. Metanool ehk metüülalkohol | 125 |
| § 3. Alkoholid homoloogiline rida | 126 |
| § 4. Etüleenglükool (etaandiool) | 129 |
| § 5. Glütseriin (propaantriool) | 129 |
| § 6. Fenoolid | 131 |

VII peatükk. Aldehüüdid.

| | |
|---|-----|
| § 1. Metanaal ehk formaldehüüd | 134 |
| § 2. Aldehüüdide saamine | 138 |
| § 3. Aldehüüdide homoloogiline rida | 140 |
| § 4. Fenoolformaldehüüdvaigud | 142 |
| § 5. Fenoolformaldehüüdplastmassid | 144 |

VIII peatükk. Karboksüülhapped.

| | |
|---|-----|
| § 1. Etaanhape (äädikhape) | 148 |
| § 2. Etaanhappeanhüüdiid (äädikhappe anhüüdiid) | 153 |
| § 3. Rasvhapped ja nende soolad | 154 |
| § 4. Karboksüülhapete homoloogiline rida | 155 |

IX peatükk. Estrid. Rasvad.

| | |
|---|-----|
| § 1. Estrid | 159 |
| § 2. Rasvad | 161 |
| § 3. Kuivavad ja mittekuivavad õlid | 166 |

X peatükk. Süsivesikud

| | |
|---|-----|
| § 1. Glükoos ehk viinamarjasuhkur | 169 |
| § 2. Fruktoos ehk puuviljasuhkur | 172 |
| § 3. Sahharoos | 173 |
| § 4. Tärklis | 175 |
| § 5. Tselluloos | 183 |
| § 6. Tekstiilkiudained | 187 |

XI peatükk. Orgaanilised lämmastikuühendid.

| | |
|-----------------------------|-----|
| § 1. Nitroühendid | 192 |
| § 2. Amiinid | 194 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| § 3. Happeamiidid | 200 |
| § 4. Aminohapped | 202 |
| § 5. Kaproon | 204 |
| § 6. Valgud | 205 |

XII peatükk. Orgaanilise keemia edusammud.

| | |
|--|-----|
| § 1. Butlerovi orgaaniliste ainete ehituse teooria tähtsus kaasajal | 211 |
| § 2. Tööstuslik orgaaniline süntees | 213 |
| § 3. Sünteesikeemia edusammud | 216 |
| Laboratoorsed tööd | 219 |
| Lisad | 235 |

Херги Карик, Карл Принкман, Вяйно Ратасепп.
 ХИМИЯ ДЛЯ X—XI КЛАССОВ. На эстонском языке. Издательство
 «Валгус», Таллин, Пярнуское шоссе, 10.
 Toimetaja I. Pikas. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja
 L. Maidla. Korrektorid A. Kalberg ja H. Kull. Laduda antud 2. I 1967.
 Trükkida antud 7. III 1967. Paber 60×90/16. Trükipaber nr. 2 — Kohila
 Paberivabrik. Trükipoognaid 15,25. Arvestuspoognaid 15,4. Trükiarv 6000.
 Tellimise nr. 693. Trükikoda «Kommunist», Tallinn, Pikk tänav 2. Hind
 28 kop.

28. kop.

A-28557

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00411552 5