K. KAROLIN

Materjale keskkooli keemia- kursuse *kordamiseks*

TALLINN 1967

TALLINNA POLÜTEHNILINE INSTITUUT

Anorgaanilise keemia kateeder
Orgaanilise keemia kateeder

MATERJALE KESKKOOLI KEEMIAKURSUSE KORDAMISEKS

Tallinn
1967

Таллинский политехнический институт
Кафедра неорганической химии
Кафедра органической химии

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ КУРСА СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ ПО ХИМИИ

На эстонском языке

Koostaja K. Karolin

Kordustrükk

Vastutav\ toimetaja H. Vilbok

Trükkimisele antud 23.III 67. Paber 60x84
Trükipg.12,25. Tingpg.11,39.Tiraaž 2000
MB-01246. TPI rotaprint, 1967. Tell.146
Hind 34 kop.

Tartu Ülikooli Raamatukogu
ARHIIVKOGU

E e s s õ n a

Käesolevas väljaandes on esitatud keemiakursus Tallinna Polütehnilisse Instituuti astujaile. Ammendavalt on käsitletud kõiki teoreetilisi küsimusi sisseastumiseksami programmi ulatuses. Elementide ja nende ühendite kohta on rohkesti toodud füüsikalisi konstante, nagu sulamis- ja keemistemperatuurid, erikaal, lahustuvus jne. Nende konstantide päheõppimine pole vajalik. Need on antud vaid selleks, et saadaks ettekujutus ainete mitmesugustest olekutest.

Väljaandes on toodud juhendeid ja ülesannete lahendamisnäiteid, samuti arvukalt kontrollülesandeid.

I. KEEMIA PÕHIMÕISTED

1. Sissejuhatus

Kogu meid ümbritsev maailm koosneb ainetest. Aineteks nimetatakse mitmesuguseid reaalselt eksisteeriva materiaali liike, mis üksteisest omaduste poolest erinevad. Nii on aineteks vesi, liiv, väävel, raud jt.

Nii looduslikes tingimustes kui ka inimese teadliku tegevuse tulemusena toimuvad ainetega muundumised, millega kaasnevad mitmesugused nähtused. Ainetega toimuvate muundumiste ja nähtuste uurimisega tegelebki keemia. Seega keemia on teadus ainetest ja nendega toimuvatest muundumistest.

Ainetega toimuvaid muundumisi täheldati juba inimkonna teadliku tegevuse koidikul. Ligikaudu samal ajal õpiti tundma ka ühtede ainete teadlikku muundumist teisteks aineteks nende praktilise kasutamise eesmärgil. Seetõttu keemia kui ühe vanima loodusteaduse haru ajaloolised juured ulatuvad väga kaugesse minevikku. Nii kasutati juba 5000 - 6000 a. e.m.a. metallidest vaske, hõbedat ja kulda. 3000 - 4000 a. e.m.a. hakati maakidest sulatama vaske ja ligikaudu 2. aastatuhandel e.m.a. rauda. Kõige lihtsamaid klaasesemeid toodeti juba 7000 - 5000a. tagasi. Ajavahemikul 1500 - 1000 a. e.m.a. hakati tootma ja kasutama kangaste värvimiseks taimseid värvaineid, indigot, purpurit ja alisariini, samuti valmistama äädikat ja mitmesuguseid taimedest saadavaid ravimeid. Veini valmistamist ja õllepruulimist tunti samuti juba väga kauges minevikus. Keemiaga tegelesid tol perioodil antiikaja arenenumate maade Egiptuse, Hiina, India ja Kreeka õpetlased.

Tol perioodil ei olnud teadus veel üksikuteks teadusharudeks jagunenud, vaid esines ühe üldise teadusena - natuurfilosoofiana. Kogemuste omandamine ja praktiliste andmete saamine keemiliste protsesside kohta võimaldas ka esimesi üldistusi teha vaadeldavate nähtuste olemuse kohta ja seega soodustas keemia arengut iseseisvaks teadusharuks. Väljapaistev osa keemia arengus 5. - 4. sajandil e.m.a. oli Vana-Kreeka filosoofidel Empedoklesel, Demokritosel, Herakleitosel jt. Ligikaudu sellest ajast alates esineb ka hilisladina sõna "chimia" iseseisva teaduse nimetusena ja see sõna on oma internatsionaalse tähenduse säilitanud tänapäevani.

Meie ajal on keemia muutunud üheks juhtivamaks loodusteaduse haruks ja tema tähtsus suureneb pidevalt.

2. Füüsikalised ja keemilised nähtused

Ainetega toimuvaid muudatusi nimetatakse nähtusteks. Nähtused on kahesugused: füüsikalised ja keemilised.

Nähtusi, mille juures ei toimu ühe aine muundumist teiseks, nimetatakse füüsikalisteks nähtusteks.

Kui näiteks kuumutada gaasipõleti leegis klaastoru, siis klaas pehmeneb ja paindub kuumutuskohast. Seejuures klaastoru kuju muutub. Klaas ise aga jääb pärast jahtumist ikkagi klaasiks, mingisuguseid muudatusi klaasis kui aines ei toimu. Vesi muutub kuumutamisel veeauruks, mis jahtumisel muutub uuesti veeks. Muutub ainult aine agregaatolek, kuid vesi ainena säilitab oma esialgsed iseloomulikud omadused.

Vaskplaadi kuumutamisel gaasipõleti leegis kattub plaat musta korraga, mida võib sellelt kõrvaldada. Saadud aine omaduste uurimisel selgub, et tegemist on uue, uute omadustega ainega - vaskoksiidiga. Siin on juba keemiline nähtus toimunud.

Nähtusi, mille juures üks aine muundub teiseks, nimetatakse keemilisteks nähtusteks ehk keemilisteks reaktsioonideks.

3. Segud ja keemilised ühendid

Vaatleme näiteks väävli ja raua iseloomulikke omadusi. Selgub, et raud tõmbab magnetraua külge, põleb sädemeid pildudes, vajub vees põhja. Väävlil on aga teistsugused omadused: väävlit magnetraud külge ei tõmba, väävel põleb iseloomuliku lõhnaga aineks, väävlipulber seguneb halvasti veega ja vajub vees aeglaselt põhja.

Kui segada omavahel väävli- ja rauapuru, võime sellise segu valmistamiseks võtta ükskõik kui palju väävlit ja rauda ning saame hoolikal segamisel küllaltki ühtlase koostisega segu. Magnetraud tõmbab segust rauaosakesed enda külge ja eraldab sel viisil raua väävlist. Sama segu puistamisel vette vajub raud otsekohe põhja, väävel aga jääb hõljuvasse olekusse. Seega ei moodusta väävel ja raud teineteisega segamisel uut ainet, vaid väävli ja raua omadused on neist valmistatud segus jäänud muutumatuks.

Seetõttu segu, mida võib valmistada tema koostisosade segamisel ükskõik missuguses vahekorras ja mille koostisosad on säilitanud esialgsed omadused, nimetatakse mehaaniliseks seguks.

Kui nüüd asetada väävli ja raua segu katseklaasi ja seda kuumutada, muutub segu musta värvusega aineks. Tekkinud aine uurimisel selgub, et magnetraud ei tõmba enam rauaosakesi külge. Vette asetatuna langeb saadud aine kohe põhja. Saadud uus aine - raudsulfiid - osutub väävli ja raua keemiliseks ühendiks. Nagu edasisest nähtub, on keemilises ühendis koostisosad alati kindlas kaalulises vahekorras.

Seega nimetatakse keemiliseks ühendiks ainet, milles tema koostisosad esinevad kindlates kaalulistes vahekordades ja neid ei saa üksteisest füüsikaliste meetodite abil eraldada.

Looduses esinevad ained väga harva puhtal kujul, enamasti ikka segudena, kusjuures aine nimetuse määrab segus ülekaalus olev aine. Puhas aine on selline, milles ei ole mingeid lisandeid. Absoluutselt puhtaid aineid ei tunta. Kokkuleppeliselt räägitakse "keemiliselt puhtast" ainest siis, kui lisandite hulk selles on niivõrd tähtsusetu, et ei sega antud aine uurimist või kasutamist.

4. Atomistlik-molekulaarse õpetuse alused

Kujutlused meid ümbritseva maailma atomistlik-molekulaarsest ehitusest tekkisid juba ammu enne meie ajaarvamise algust. Nii õpetas Vana-Kreeka suuremaid materialiste Demokritos, et kõik looduses esinevad kehad koosnevad väikestest jagamatutest osakestest, mida ta nimetas aatomiteks. Sama kujutlust kehade koostisest jagasid ka keskaja suured õpetlased (Boyle, Newton jt.).

Teaduslikuks õpetuseks ainete atomistlik-molekulaarsest ehitusest kujunes nn. aatomiõpetus alles 18. saj. keskel. Sellele õpetusele pani aluse oma korpuskulaarteooriaga suur vene teadlane M.V. Lomonossov (1711 - 1765). Atomistlik-molekulaarset teooriat arendasid edasi inglane Dalton, prantslane Gay-Lussac, itaallane Avogadro jt. Rahvusvahelisel keemikute kongressil 1860. aastal sai õpetus aatomitest ja molekulidest rahvusvahelise tunnustuse. Atomistlik-molekulaarse teooria tunnustamine andis tõuke keemia tormiliseks arenguks ja see on praegugi veel keemia põhialuseks. Selle teooria põhiteesid seisnevad järgnevas:

1. Ained koosnevad molekulidest. Molekuliks nimetatakse aine kõige väiksemat osakest, milles säilivad veel selle aine keemiline koostis ja omadused.

2. Molekulide põhiomaduseks on liikumine. Molekulid on alalises pidevas liikumises. Nad liiguvad molekulidevahelises ruumis kõikides suundades ühtviisi.

3. Kui laguneb molekul, lakkab antud aine olemast ja tekib uute omadustega aine. Füüsikaliste nähtuste juures seda ei esine, küll aga keemiliste reaktsioonide korral.

4. Molekulid koosnevad aatomitest. Aatomiks nimetatakse aine vähimat, keemiliselt jagamatut osakest.

5. Liht- ja liitained. Elemendi mõiste

Aineid, mida ei saa keemiliste reaktsioonide teel lahutada lihtsamateks aineteks, nimetatakse lihtaineteks. Liht-

ainete hulka kuuluvad näiteks fosfor, väävel, raud jt.

Aineid, mida saab keemiliste reaktsioonide teel lahutada lihtsamateks aineteks, nimetatakse liitaineteks. Liitainete hulka kuuluvad näiteks vesi, elavhõbeoksiid, raudsulfiid jt. Liitainete molekulid koosnevad mitme elemendi aatomitest.

Liht- ja liitainete koostisosadeks on elemendid. Keemiliseks elemendiks nimetatakse ühesuguste keemiliste omadustega aatomite liiki nii ühendites kui ka vabal kujul.

Praegu tuntakse 104 keemilist elementi, millest 89 esineb looduses, ülejäänud on valmistatud kunstlikul teel.

Elementide levik looduses ei ole ühesugune. Nii moodustavad looduses esinevast 89 elemendist 9 kaaluliselt ligikaudu 98% kogu maakoore massist. Ülejäänud 2% hulgas esinevad sellised rahvamajanduses asendamatud elemendid nagu vask, tsink, plii, väävel, fosfor jt. Tabelis 1 on esitatud 15 kõige enam levinud elemendi sisaldus maakoores (kaaluprotsentides).

Tabel 1

Elementide levik maakoores

Hapnik	- 49,13%.	Vesinik	- 1,00%.
Räni	- 26,00%.	Titaan	- 0,61%.
Alumiinium	- 7,45%.	Süsinik	- 0,35%.
Raud	- 4,20%.	Kloor	- 0,20%.
Kaltsium	- 3,25%.	Fosfor	- 0,12%.
Naatrium	- 2,40%.	Väävel	- 0,10%.
Kaalium	- 2,35%.	Mangaan	- 0,10%.
Magneesium	- 2,35%.		

Rootsi keemiku Berzeliuse ettepanekul (1813.a.) hakati keemilisi elemente tähistama nende ladinakeelsete nimetuste algtähtedega. Nii on hapniku keemiliseks sümboliks O (sõnast Oxygenium), vesiniku sümboliks H (sõnast Hydrogenium) jne. Kui erinevate keemiliste elementide ladinakeelsed nimetused algavad ühe ja sama algustähega, siis lisatakse neile sümbolis juurde veel üks järgnevatest tähtedest. Nii on väävli keemili-

seks sümboliks S (sõnast Sulfur), räni keemiliseks sümboliks Si (sõnast Silicium) jne.

Keemilised sümbolid ei ole ainult lihtsad vastavate elementide lühendatud nimetused, vaid neil on oma täiesti kindel füüsikaline sisu. Iga keemiline sümbol tähistab ühtlasi ka reaalselt eksisteerivat keemilist elementi kui lihtaine osa. Samuti tähistab ta konkreetselt mingi keemilise elemendi üht aatomit ja elemendi kaalulist hulka, mis arvuliselt võrdub tema aatomkaaluga.

6. Allotroopia

Mingi keemilise elemendi eksisteerimist mitme lihtainena nimetatakse allotroopiaks. Ühest ja samast elemendist koosnevaid lihtaineid nimetatakse allotroopseteks teisenditeks. Nii näiteks on hapnik ja osoon element hapniku allotroopsed teisendid, teemant ja grafiit aga element süsiniku allotroopsed teisendid.

7. Aatomkaal. Molekulkaal

Aatomite mõõtmed ja kaal on kaduvväikesed. Nii on tavalise mikroskoobi all võimatu näha ka kõige suuremaid aatomeid ja molekule. Isegi kaasaja kõige võimsamate elektronmikroskoopide abil, mis suurendavad sadu tuhandeid kordi, on võimalik eristada ainult kõige suuremaid molekule.

Samuti on võimatu määrata üksiku aatomi või molekuli kaalu otsese kaalumise teel. Nii näiteks on vesiniku aatomi kaal $1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g, vee molekuli kaal $29{,}7 \cdot 10^{-24}$ g jne. Nii väikesi arve on tülikas rakendada keemilistes arvutustes. Seepärast võetigi kasutusele suhtelised aatomkaalud, mille aluseks on süsiniku aatomkaal, mis võrdub 12-ga. Aatomkaalu ühikuks on seega süsinikuühik, mis võrdub ühe kaheteistkümnendikuga süsiniku aatomkaalust.

Elemendi aatomkaaluks nimetatakse elemendi aatomi kaalu süsinikuühikutes. Aatomkaal on arv, mis näitab, mitu korda on antud keemilise elemendi aatom raskem 1/12 süsiniku aatomi kaalust.

Analoogiliselt aatomkaaludega väljendatakse ka molekulkaale süsinikuühikutes.

Molekulkaal on arv, mis näitab, mitu korda on antud aine molekul raskem 1/12 süsiniku aatomi kaalust. Molekulkaal võrdub tema koostisse kuuluvate aatomite aatomkaalude summaga.

Näiteks hapniku (O_2) molekulkaal on 16 + 16 = 32.

8. Gramm-aatom, Gramm-molekul

Keemilistest reaktsioonidest osavõtvate ainete hulga arvutamisel kasutatakse peale tavaliste kaaluühikute veel spetsiaalseid kaaluühikuid. Nendeks on gramm-aatom ja gramm-molekul.

Gramm-aatomiks nimetatakse elemendi kaalu grammides, mis võrdub tema aatomkaaluga.

Nii näiteks on hapniku aatomkaal 16. Seega 16 grammi hapnikku moodustab 1 g-aatomi hapnikku.

Gramm-molekuliks ehk mooliks nimetatakse elemendi või ühendi kaalu grammides, mis võrdub tema molekulkaaluga.

Nii on hapniku molekulkaal 32. Seega 32 g hapnikku moodustab ühe gramm-molekuli hapnikku.

Mitmesuguste ühendite gramm-molekulid erinevad üksteisest kaalu poolest, kuid nad sisaldavad võrdse arvu molekule. See arv on

$$N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ molekuli}$$

ja seda nimetatakse Avogadro arvuks. Mis tahes elemendi gramm-aatom sisaldab niisama palju aatomeid.

9. Metallid ja mittemetallid

Keemilisi elemente, välja arvatud inertgaasid, jaotatakse nende omadustest lähtudes metallideks ja mittemetallideks.

Metallidel on metalliline läige, nad on venitatavad ja taotavad. Metallid juhivad hästi soojust ja elektrit. Peale elavhõbeda on tavalisel temperatuuril kõik metallid tahked ained. Metallide hulka kuuluvad näiteks Fe, Cu, Ag, Au, Ni, Ca, Na, K jt.

Mittemetallid esinevad vabas olekus nii tahkel (S, P, C jt.), vedelal (Br_2) kui ka gaasilisel (H_2, N_2, Cl_2 jt.) kujul. Tahked mittemetallid on tavaliselt haprad, juhivad halvasti soojust ja elektrit.

Teravat piiri metallide ja mittemetallide vahel ei ole. Tuntakse palju keemilisi elemente, mis teatud tingimustel käituvad nagu metallid, teistsugustel tingimustel aga nagu mittemetallid (näit. alumiinium). Selles avaldub elementide metallideks ning mittemetallideks jaotamise suhtelisus.

Eri rühma keemiliste elementide hulgas moodustavad inertgaasid He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Nimetatud elemendid ei astu tavaliselt keemilistesse reaktsioonidesse ja seepärast ei sarnane nad omadustelt ei metallidega ega mittemetallidega.

II. KEEMIA PÕHISEADUSED

10. Aine massi jäävuse seadus

Üheks kõige tähtsamaks keemia põhiseaduseks on aine massi jäävuse seadus. Seaduse formuleeris esmakordselt M.V. Lomonossov 1748.a. ja tõestas seda eksperimentaalselt 1756.a. Praegu formuleeritakse seda seadust järgmiselt:

Reaktsiooni astuvate ainete masside summa võrdub reaktsiooniproduktide masside summaga.

Atomistlik-molekulaarse teooria seisukohalt lähtudes on aine massi jäävuse seadus hästi põhjendatav. Et mingi keemiline reaktsioon, näiteks

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

on käsitletav lähteainete molekulide koostisse kuuluvate aato-

mite ümberrühmitumisena, mille juures ei muutu aatomite üldine arv ega üksiku aatomi kaal, järelikult on siis ka kõikide aatomite üldkaal enne ja pärast keemilist reaktsiooni sama. Keemilistes reaktsioonides aatomid ei kao ega muutu ka teistsugusteks.

11. Koostise püsivuse seadus

Mõtet, et ühesuguste liitainete molekulid peavad alati olema kindla koostisega, väljendas korduvalt juba Lomonossov. Katseliselt suudeti seda väidet tõestada aga alles 18. saj. lõpul. Prantsuse keemik Proust, analüüsinud rohkearvulisi keemilisi ühendeid, esitas saadud järeldused 1808.a. koostise püsivuse seadusena.

Igal puhtal liitainel on kindel kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis, sõltumata tema saamise viisist.

Nii näiteks koosneb vesi H_2O, sõltumata sellest, mil viisil teda saadakse, alati vesinikust ja hapnikust, kusjuures igale hapniku aatomile vastab vee molekulis kaks aatomit vesinikku. Arvestades hapniku ja vesiniku aatomkaalusid, reageerivad vee tekkimisel 2 grammi vesinikku alati 16 grammi hapnikuga ehk ühele kaaluosale vesinikule vastab vee molekulis alati kaheksa kaaluosa hapnikku.

12. Avogadro seadus

Uurides gaasiliste ainete vahel toimuvaid keemilisi reaktsioone, leidis prantslane Gay-Lussac, et reaktsiooni astuvate gaasiliste ainete ruumalad on nii omavahel kui ka reaktsioonis tekkinud gaaside ruumalaga lihtsates täisarvulistes vahekordades.

Nii toimub vesiniku ja hapniku vaheline reaktsioon alati selliselt, et kaks ruumala vesinikku reageerib ühe ruumala hapnikuga, moodustades 2 ruumala veeauru. Kui segada gaasilist kloori ja vesinikku võrdsetes ruumalalistes vahekordades ning

asetada segu eredasse päikesevalgusesse, moodustub plahvatusliku reaktsiooni tagajärjel gaasiline aine vesinikkloriid (kloorvesinikhape), kusjuures ühest ruumalast vesinikust ja ühest ruumalast kloorist tekib 2 ruumala vesinikkloriidi jne.

Sellest seaduspärasusest lähtudes esitas itaalia füüsik Avogadro 1811.a. seaduse: gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad võrdsetel tingimustel (samal rõhul ja temperatuuril) võrdse arvu molekule.

Avogadro seadus etendas väljapaistvat osa keemia arengus, näidates esmakordselt selgepiirilist vahet aatomite ja molekulide vahel ja seda, et lihtgaaside molekulid koosnevad kahest aatomist. Samuti andis ta võimaluse gaasiliste ainete molekulkaalude määramiseks.

Avogadro seadusest järeldub, et mis tahes gaasiliste ainete gamm-molekulidel peab olema võrdsete tingimuste juures võrdne maht (kuna neil on võrdne arv molekule). Seda mahtu on lihtne arvutada, kui teame gaasiliste ainete ühe liitri kaalu. Nii ongi eksperimentaalselt kindlaks tehtud, et iga gaasilise aine gramm-molekul täidab normaaltingimustel ($0^{o}C$ juures ja 760 mm Hg rõhul) 22,4-liitrise ruumala. Seda ruumala nimetatakse gaasiliste ainete gramm-molekulaarseks ehk mooliruumalaks.

III. VALENTS. KEEMILISED VALEMID JA VÕRRANDID

13. Valents

Valentsi mõiste toodi keemiasse 19. sajandi keskel. Selle mõiste loomise vajadus tekkis loogilise seaduspärasusena seoses koostise püsivuse seaduse avastamise ning atomistlik-molekulaarse teooria edasiarendamisega tol ajal.

Ainete kvantitatiivse koostise uurimisel selgus, et aatomid ühinevad molekulideks kindlates arvulistes suhetes. Nii seob kloori aatom endaga vesinikkloriidi molekuli moodustamisel alati ainult ühe vesiniku aatomi. Hapniku aatom on vee mo-

lekulis seotud kahe vesiniku aatomiga. Lämmastiku aatom ühineb ammoniaagi molekuli moodustamisel kolme vesiniku aatomiga. Metaani molekulis on aga süsiniku aatom seotud nelja vesiniku aatomiga jne.

Sellist keemilise elemendi aatomi omadust ühineda ainult kindla arvu mingi teise keemilise elemendi aatomitega nimetatakse valentsiks.

Valentsi ühikuks on võetud vesiniku aatomi valents, sest vesiniku aatom ei ühine kunagi rohkem kui ühe mingi teise elemendi aatomiga. Siit elemendi valents on arv, mis näitab, mitu vesiniku aatomit võib siduda või asendada selle keemilise elemendi aatom. Näiteks vesinikkloriidis HCl on kloor ühevalentne, vees H_2O on hapnik kahevalentne, ammoniaagi molekulis NH_3 on lämmastik kolmevalentne ja metaani valemist CH_4 tuleneb süsiniku neljavalentsus.

On elemente, millel on mitu valentsi, seda juhul, kui element teise elemendiga moodustab mitu ühendit. Nii võib lämmastik hapnikuga ühendites olla ühe-, kahe-, kolme-, nelja- ja viievalentne (vastavalt ühendites N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5). Seetõttu võib elemendi valentsi iseloomustada ainult rakendatuna mingile kindlale keemilisele ühendile.

Siiski on ka elemente, millel on kindel valents, näiteks:

a) vesinik ühendeis mittemetallidega on alati positiivselt ühevalentne;

b) leelismetallid liitium, kaalium, naatrium jt. on ühendeis alati positiivselt ühevalentsed;

c) hapnik on ühendeis alati negatiivselt kahevalentne;

d) leelismuldmetallid kaltsium, baarium ja magneesium on ühendeis positiivselt kahevalentsed;

e) alumiinium on ühendeis positiivselt kolmevalentne.

Et eespool toodud elementidel on püsiv valents, on nende abil võimalik määrata ka teiste elementide valentsi keemilistes ühendites nendega.

Peaaegu kõik mittemetallid on muutuva valentsiga (välja arvatud vesinik ja hapnik).

Ühegi keemilise elemendi valents ei ole kunagi suurem kui 8.

Valentsi mõistet aatomi ehituse seisukohalt ja mitmesuguseid valentssidemete liike käsitletakse peatükis aatomi ehituse kohta.

14. Keemilised valemid

Keemiliseks valemiks nimetatakse aine molekuli koostise lühendatud väljendust keemiliste sümbolite abil. Nagu sümbolitel, nii on ka keemilistel valemitel täiesti kindlapiiriline füüsikaline sisu.

Keemiline valem tähistab:

a) ainet kui keemilist ühendit,

b) selle aine üht molekuli,

c) molekuli kvantitatiivset ja kvalitatiivset koostist,

d) ühendi kaalulist kogust, mis võrdub ühendi molekulkaaluga.

Nii näiteks valem FeS tähistab:

a) ühendit raud(II)sulfiid ,

b) raud(II)sulfiidi ühte molekuli,

c) raud(II)sulfiidi koosnemist ühest raua aatomist ja ühest väävli aatomist,

d) raud(II)sulfiidi gramm-molekuli (s.o. 88 g raud(II)-sulfiidi).

Teades keemilise ühendi valemit, on võimalik kindlaks määrata ühe koostiselemendi valentsi, kui on teada teiste koostiselementide valentsid. Seejuures tuleb silmas pidada järgmist reeglit: ühe elemendi aatomite arvu korrutis tema valentsiga võrdub teise elemendi aatomite arvu ja tema valentsi korrutisega.

Näide: Milline on lämmastiku valents ühendis N_2O_5?

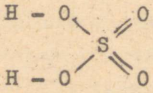
Et hapnik ühendeis on kahevalentne element, siis lämmastiku valentsi leiame järgmise tehtega: $\frac{2 \cdot 5}{2} = 5$. Elementide valentsidest lähtudes saame koostada ühendite molekulivalemid. Näiteks kaaliumoksiidi molekulivalemi koostamisel lähtume sellest, et ühendeis esineb kaalium ühevalentsena ja hapnik kahevalentsena, seega peab molekulis ühe hapniku aatomi kohta ole-

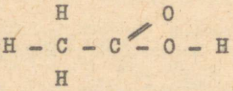
ma kaks aatomit kaaliumit ja molekulivalem on K_2O. Alumiiniumoksiidi molekulivalemi koostamisel lähtume sellest, et ühendeis esineb alumiinium kolmevalentsena, seega ühendis hapnikuga peab molekulis kahe alumiiniumi aatomi kohta olema kolm hapniku aatomit ja molekulivalem on Al_2O_3.

Liitainete molekulide ehituse väljendamiseks kasutatakse struktuurivalemeid. Struktuurivalemitega näidatakse, kuidas molekuli moodustavate elementide aatomid on omavahel seotud. Elemendi aatomi või aatomite valentsi tähistatakse valemeis nii mitme kriipsukesega aatomite vahel, kui mitme valentsena element ühendeis esineb. Näiteks H_2O, NH_3, H_2SO_4 ja CH_3COOH struktuurivalemid on järgmised:









15. Keemilised võrrandid

Keemiliste reaktsioonide väljendamist reaktsiooni astuvate ja reaktsioonis tekkinud ühendite valemite abil nimetatakse keemiliseks võrrandiks.

Keemiline võrrand koosneb kahest poolest, mis on omavahel ühendatud kas võrdusmärgiga või reaktsiooni kulgemise suunda tähistava noolega. Võrrandi vasakule poole kirjutatakse reaktsiooni astuvate ainete valemid, paremale aga reaktsiooniproduktide valemid.

Keemiline võrrand peab väljendama aine massi jäävuse seadust, mille põhjal reaktsiooni astuvate ainete masside summa peab võrduma reaktsiooniproduktide masside summaga. Et aatomite üldarv reaktsiooni käigus ei muutu, peab iga elemendi aatomite arv vasakul ja paremal pool võrdusmärki olema ühesuurune.

Vajalike koefitsientide leidmiseks võrdsustatakse ühe elemendi aatomite arvud ühel ja teisel pool võrdusmärki. Seejärel järk-järgult võrdsustatakse ka ülejäänud elementide hulgad. Keemilisi valemeid ei tohi meelevaldselt muuta. Keemiline võrrand on tegelikkuses esineva keemilise protsessi matemaatiline peegeldus, mistõttu tuleb täpselt teada reageerivate lähteainete ja saadavate reaktsiooniproduktide keemilist koostist.

Koefitsientide leidmise näitena vaatleme lämmastikhappe tootmisel esimese astmena teostuvat ammoniaagi oksüdatsioonireaktsiooni. Kui juhtida ammoniaagi ja õhu segu temperatuuril 750°C üle hõõguva plaatinavõrgu, oksüdeerub ammoniaak lämmastikoksiidiks. Teise reaktsiooniproduktina tekib vesi. Et lähteained ja reaktsiooniproduktid on teada, kirjutame välja reaktsiooni võrrandi:

$$NH_3 + O_2 = NO + H_2O.$$

Reaktsiooni võrrandi esialgsest kujust näeme, et lämmastikusisaldus ühel ja teisel poolel on võrdne, vesinikusisaldus aga mitte. Vasakul pool ammoniaagi molekulis on 3, paremal pool aga 2 vesiniku aatomit. Et võrdsustada vesiniku hulki, peab panema vasakule poole koefitsiendi 2, paremale aga koefitsiendi 3:

$$2NH_3 + O_2 = NO + 3H_2O.$$

Uuesti kirjutatud võrrandist aga nähtub, et paremale poole võrdusmärki tuleb ka lämmastikoksiidi ette asetada koefitsient 2, et võrdsustada lämmastikusisaldust mõlemal pool:

$$2NH_3 + O_2 = 2NO + 3H_2O.$$

Nüüd on võrdsustatud nii lämmastiku kui ka vesiniku hulk mõlemal pool võrdusmärki ja jääb üle ainult hapniku hulga võrdsustamine. Hapnikku on vasakul pool võrdusmärki 2, paremal aga 5 aatomit. Et võrdsustada hapniku hulki mõlemal pool, tuleks võrrandi vasakule poole asetada hapniku ette koefitsient 2,5.

$$2NH_3 + 2{,}5O_2 = 2NO + 3H_2O.$$

Et aga võrrandites murdarvulisi koefitsiente ei kasutata, tuleb täisarvuliste koefitsientide saamiseks kõiki leitud koefitsiente korrutada kahega. Õige võrrandi kuju on seega:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

16. Keemiliste reaktsioonide tähtsamad tüübid

Keemilisi reaktsioone liigitatakse nelja tüüpi: ühinemisreaktsioonid, lagunemisreaktsioonid, vahetusreaktsioonid ja asendusreaktsioonid.

Ühinemisreaktsioonideks nimetatakse reaktsioone, milles kahest (või rohkemast) ainest moodustub uus (või uued) aine, näiteks:

$$Fe + S = FeS.$$

Lagunemisreaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni, milles ühest ainest moodustub kaks (või rohkem) ainet, näiteks:

$$2HgO = 2Hg + O_2.$$

Asendusreaktsioonideks nimetatakse liit- ja lihtaine vahelist reaktsiooni, mille tulemusena moodustuvad uus liht- ja liitaine, näiteks:

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

Vahetusreaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni kahe liitaine vahel, mille käigus reageerivate liitainete molekulid vahetavad omavahel aatomeid (või aatomite gruppe), näiteks:

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl.$$

17. Eksotermilised ja endotermilised reaktsioonid

Mitmesuguste keemiliste reaktsioonide kulgemisel pannakse sageli tähele soojuse või valguse eraldumist või neeldumist.

Nii näiteks eraldub soojust reaktsioonis Fe + S = FeS. Magneesiumi põlemisega kaasneb peale suure hulga soojuse eraldumise ka veel valguse eraldumine. Elavhõbe(II)oksiid aga laguneb kuumutamisel, seega esineb siin soojuse neeldumine.

Sellised tähelepanekud viisid järeldusele, et ained peavad sisaldama varjatud kujul energiat, mis avaldub ainult keemiliste reaktsioonide juures. Seda potentsiaalse energia liiki nimetatakse keemiliseks energiaks. Kõige sagedamini toimub keemilistes reaktsioonides keemilise energia muundumine soojusenergiaks, mida väljendatakse kilokalorites gramm-molekuli kohta.

Keemilisi reaktsioone, mis kulgevad soojuse eraldumisega, nimetatakse eksotermiliseks, seejuures eralduv soojushulk märgitakse "+"-ga, näiteks:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 136{,}8 \text{ kcal}.$$

Keemilisi reaktsioone, mis kulgevad soojuse neeldumisega, nimetatakse endotermilisteks, seejuures neelduv soojushulk tähistatakse "-"-ga, näiteks:

$$N_2 + O_2 = 2NO - 41 \text{ kcal}.$$

IV. ANORGAANILISTE AINETE KLASSIFIKATSIOON

Eelnevalt käsitlesime anorgaanilisi aineid liht- ja liitainetena. Liitaineid omakorda jaotatakse oksiididdeks, alusteks, hapeteks ja sooladeks. Alljärgnevas tutvumegi lähemalt nende ühendite klassidega.

18. Oksiidid

a. Oksiidide mõiste ja nimetused

Oksiididdeks ehk hapenditeks nimetatakse selliseid liitaineid, mille molekulid koosnevad hapniku ja mingi teise elemendi aatomitest, näiteks:

CO_2 ehk O = C = O - süsinikdioksiid,

Fe_2O_3 ehk  - raud(III)oksiid.

Oksiidide molekulides on hapniku aatomid kõikide oma valentssidemetega seotud teiste elementide aatomitega, mitte aga omavahel. Esineb ka hapniku ühendeid teiste elementidega, milles on vahetu side hapniku aatomite endi vahel. Neid ühendeid nimetatakse peroksiidideks (ülihapenditeks), näiteks:

H_2O_2 ehk H - O - O - H - vesinikperoksiid,

BaO_2  - baariumperoksiid.

Kui oksiide moodustavad jääva valentsiga elemendid, kasutatakse lihtsalt nimetust "oksiid", näiteks:

CaO - kaltsiumoksiid,
K_2O - kaaliumoksiid.

Muutuva valentsiga metallid moodustavad mitu oksiidi, mille nimetused tuletatakse nii, et metalli nimetuse järele märgitakse sulgudesse metalli valents selles oksiidis rooma numbriga, näiteks:

FeO - raud(II)oksiid,
Fe_2O_3 - raud(III)oksiid.

Mittemetallide oksiidide nimetuses märgitakse kreeka arvsõnadega elemendi ja hapniku aatomite arv, näiteks:

CO - süsinikoksiid,
CO_2 - süsinikdioksiid,
N_2O - dilämmastikoksiid,
N_2O_3 - dilämmastiktrioksiid jne.

b. Oksiidide saamisviisid

Oksiidid moodustuvad peamiselt järgmistes keemilistes reaktsioonides:

1) elementide otsesel reageerimisel hapnikuga:

$$C + O_2 = CO_2,$$
$$2Mg + O_2 = 2MgO,$$
$$2Cu + O_2 = 2CuO;$$

2) liitainete põlemisel:

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

3) mõningate liitainete lagunemisel:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

c. Aluselised, happelised ja amfoteersed oksiidid

Kõik oksiidid jagunevad kahte rühma:

a) soolasid moodustavad,

b) indiferentsed oksiidid.

Enamik oksiide kuulub soolasid moodustavate oksiidide hulka. Nendeks loetakse selliseid, mis reageerimisel hapete või alustega moodustavad soolasid.

Indiferentsed oksiidid on need, mis ei reageeri aluste ega hapetega, näiteks CO, NO.

Tavalistes tingimustes on enamik oksiide tahked ained, vähem esineb vedelaid ja gaasilisi oksiide.

Soolasid moodustavad oksiidid jagunevad omakorda kolme rühma: aluselisteks, happelisteks ja amfoteerseteks oksiidideks.

Aluselisteks oksiidideks nimetatakse selliseid oksiide, mis hapetega reageerides annavad soola ja vee ning alustega ei reageeri, näiteks:

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O.$$

Aluselised oksiidid reageerivad ka happeliste oksiididega, moodustades soolasid, näiteks:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3.$$

Aluselised oksiidid moodustavad veega reageerides aluseid, näiteks:

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

Aluselisi oksiide moodustavad ainult metallid.

Happelisteks oksiididеks nimetatakse selliseid oksiide, mis alustega reageerides annavad soola ja vee ning hapetega ei reageeri, näiteks:

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

Happelised oksiidid reageerivad ka aluseliste oksiididega, moodustades soolasid, näiteks:

$$CO_2 + CaO = CaCO_3.$$

Happelised oksiidid moodustavad veega reageerides happeid:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Happelisi oksiide moodustavad mittemetallid.

Amfoteerseteks oksiididеks nimetatakse selliseid oksiide, mis nii hapete kui ka alustega reageerides annavad soola ja vee, näiteks:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O,$$
$$ZnO + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2O.$$

19. Alused

a. Aluste mõiste, koostis ja nimetused

Alusteks ehk hüdroksiididеks nimetatakse selliseid liitaineid, mille molekul koosneb metalli aatomist ja ühest või mitmest hüdroksiidrühmast.

Hüdroksiidrühmaks nimetatakse ühevalentset aatomite rühma OH. Hüdroksiidrühmade hulk aluse molekulis võrdub alust moodustava metalli valentsiga. Nii on ühevalentse metalli hüdroksiidis üks hüdroksiidrühm, näiteks KOH, kahevalentse metalli hüdroksiidis kaks hüdroksiidrühma, näiteks $Ca(OH)_2$, jne.

Aluste nimetused tulenevad aluseliste oksiidide nimetustest. Näiteks ühendit $Cu(OH)_2$ nimetatakse vask(II)hüdroksiidiks, ühendit $Fe(OH)_3$ raud(III)hüdroksiidiks, ühendit $Ca(OH)_2$ liht-

salt kaltsiumhüdroksiidiks, kuna kaltsium on ühendeis püsiva valentsiga.

Aluseid klassifitseeritakse sõltuvalt nende vees lahustuvusest kahte suurde rühma: 1) vees lahustuvad hüdroksiidid ehk leelised [NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ jt.] ja 2) vees lahustumatud hüdroksiidid [$Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ jt.].

b. Aluste saamisviisid

Aluseid saadakse:

1) mõningate metallide reageerimisel veega, näiteks:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2,$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2;$$

2) mõningate aluseliste oksiidide reageerimisel veega, näiteks:

$$MgO + 2H_2O = Mg(OH)_2,$$
$$Na_2O + H_2O = 2NaOH;$$

3) leeliste toimel metallide vees lahustuvatesse soolades-se, näiteks:

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

Alused on tahked ained. Vees hästi lahustuvateks alusteks ehk leelisteks on NaOH ja KOH. Raskemetallide alused on vees praktiliselt lahustumatud. Leelised on termiliselt püsivad ühendid. Nii võib NaOH-d ja KOH-d sulatada, ilma et nad laguneksid. Kaltsiumhüdroksiidi kuumutamisel laguneb see küllalt kõrgel temperatuuril, moodustades oksiidi ja vee,

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

Raskemetallide hüdroksiidid on väiksema termilise püsivusega, nad lagunevad kuumutamisel juba mõõdukal temperatuuril, andes oksiidi ja vee, näiteks:

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

Leeliste vesilahuste toimel muudavad mitmed värvained oma värvust, näiteks punane lakmus värvub siniseks, fenoolftaleiini värvus muutub vaarikpunaseks jne. Värvaineid, mis muudavad oma

värvust olenevalt keskkonnast, nimetatakse indikaatoriteks.

Reaktsioone leeliste ja hapete vahel nimetatakse neutraliseerimisreaktsioonideks, näiteks:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O,$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Leelised on reaktsioonivõimelised ained. Nii reageerivad kontsentreeritud leeliste lahused taimsete ja loomsete kudedega, rasvadega, nahaga, riidega, mistõttu tuleb leelistega töötamisel olla eriti ettevaatlik.

Leelisi kasutatakse seebi keetmisel, naftatööstuses nafta puhastamiseks happelistest lisanditest, paberi tootmisel puidust jne.

20. Happed

a. Hapete koostis ja nimetused

Hapeteks nimetatakse liitaineid, mille molekulid koosnevad ühest või mitmest metalli aatomitega asendatavast vesiniku aatomist, mis alustega reageerides moodustavad soola ja vee.

Esialgu arvati, et kõikide hapete koostises esineb alati ka hapnik. Hiljem aga selgus, et eksisteerib happeid, mis hapnikku ei sisalda, näiteks kloorvesinikhape (vesinikkloriid) HCl. Seetõttu klassifitseeritakse kaasajal happeid hapnikku sisaldavateks hapeteks ehk oksohapeteks (lämmastikhape HNO_3, väävelhape H_2SO_4 jt.) ja hapnikuta hapeteks (HCl jt.).

Kõikide hapete molekulid koosnevad kahest põhilisest osast:

1) ühest või mitmest vesiniku aatomist, mis on asendatavad metalli aatomitega, ja

2) happejäägist (ülejäänud osast), milleks nimetatakse happe molekuli seda osa, mis on ühendatud vesiniku aatomitega.

Kui happejääk ühineb ainult ühe vesiniku või ühevalentse metalli aatomiga, on happejääk samuti ühevalentne. Sidudes endaga kaks, kolm või enam vesiniku või ühevalentse metalli aatomit, on happejääk samuti kahe-, kolme- või enamavalentne.

Happejäägi valentsile vastavalt nimetatakse ka happeid ühe-, kahe-, kolme- jne. aluselisteks hapeteks.

Hapete nimetustes ei tähistata tavaliselt ei hapniku aatomite arvu ega ka hapet moodustava elemendi valentsi antud happes.

Levinumatel hapetel on traditsioonilised nimetused, mis on tuletatud hapet moodustava põhielemendi nimetusest koos järelliitega "hape". Kui hapet moodustava põhielemendi valents on muutuv, kasutatakse hapete nimetustes vaheliiteid -is ja -us nendel juhtudel, kui põhielement on madalama valentsiga, näiteks:

HNO_3 - lämmastikhape (lämmastik viievalentne),
HNO_2 - lämmastikushape (lämmastik kolmevalentne),
H_2SO_4 - väävelhape (väävel kuuevalentne),
H_2SO_3 - väävlishape (väävel neljavalentne).

b. Hapete saamine, omadused ja kasutamine

Happeid saadakse põhiliselt kahel viisil:

1. Vastavatest sooladest teise, vähem lenduva happe toimel, näiteks:

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

Antud reaktsioon toimub seetõttu, et väävelhape kui raskesti lenduv hape tõrjub lähteainete segu kuumutamisel lämmastikhappe kui lenduva happe tema soolast välja.

2. Happeliste oksiidide reageerimisel veega, näiteks:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3,$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Hapete vesilahustes värvub lakmuspaber punaseks, fenoolftaleiin aga jääb värvusetuks.

Hapete reageerimisel metallide aluseliste oksiidide ja alustega moodustuvad soolad, näiteks:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2,$$
$$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O,$$
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Happed erinevad üksteisest keemilise aktiivsuse poolest keemilistes reaktsioonides. Sellest lähtudes jaotatakse ka happed tugevateks (lämmastikhape HNO_3, väävelhape H_2SO_4, soolhape HCl jt.) ja nõrkadeks (süsihape H_2CO_3, äädikhape CH_3COOH jt.) hapeteks. Mitmesuguseid happeid sisaldavad paljud puuviljad ja marjad (sõstrad, sidrunid, viinamarjad, kirsid jt.), millest on tingitud ka nende hapukas maitse. Elusorganismide ainevahetus sõltub suurel määral neis sisalduvate hapete olemasolust. Nii soodustab maomahlas sisalduv soolhape normaalset seedeprotsessi. Üks elusorganismile vajalikumaid aineid, skorbuudivastane C-vitamiin kujutab endast askorbiinhapet. Tema vähenegi vajak põhjustab elusorganismi tegevuses raskekujulisi häireid.

Tuntumate mineraalhapete - väävelhappe, lämmastikhappe, soolhappe, fosforhappe jt. rahvamajanduslik tähtsus on suur. Neid kasutatakse väetiste, ravimite, lõhkeainete jne. valmistamiseks.

21. Soolad

a. Soolade koostis ja nimetused

Soolasid jaotatakse liht-, vesinik- ja hüdroksiidsooladeks. Lihtsooladeks nimetatakse soolasid, mis moodustuvad happe vesiniku aatomite täielikul asendamisel mingi metalli aatomitega. Nii näiteks võib väävelhappest H_2SO_4 saada tema vesiniku aatomite täielikul asendamisel naatriumi aatomitega lihtsoola Na_2SO_4 - naatriumsulfaadi.

Vesiniksooladeks nimetatakse soolasid, mis moodustuvad happe vesiniku aatomite osalisel asendamisel mingi metalli aatomitega. Nii võib väävelhappest saada ühe vesiniku aatomi asendamisel naatriumi aatomiga vesiniksoola $NaHSO_4$ - naatriumvesiniksulfaadi.

Hüdroksiidsooladeks nimetatakse soolasid, mis moodustuvad aluse hüdroksiidrühmade mittetäielikul asendamisel happejääkidega. Nii võib näiteks magneesiumhüdroksiidist $Mg(OH)_2$ moodustuda aluseline sool $Mg(OH)Cl$ - magneesiumhüdroksiidkloriid.

Lisaks tuntakse veel kaksiksoolasid. Kaksiksoolad moodustuvad mitme erineva metalli aatomi liitumisel ühe happejäägiga. Nii on kaksiksoolaks näiteks kaaliumalumiiniumsulfaat $KAl(SO_4)_2$.

Soolade nimetused tuletatakse hapet moodustava mittemetalli ladinakeelsest nimetusest, mille ette asetatakse soolas sisalduva metalli nimetus. Nii nimetatakse väävelhappe soolasid sulfaatideks, lämmastikhappe soolasid nitraatideks, süsihappe soolasid karbonaatideks, fosforhappe soolasid fosfaatideks jne.

Vesiniksooladel tuleb soola nimetusse lisada veel vesiniku aatomite arv soola molekulis. Nii nimetatakse soola NaH_2PO_4 naatriumdivesinikfosfaadiks.

Hüdroksiidsoolade nimetustesse lisatakse ka soola moodustava aluse nimetus. Seetõttu ongi eespool käsitletud hüdroksiidsoola $Mg(OH)Cl$ nimetuseks magneesiumhüdroksiidkloriid.

Muutuva valentsiga metallidest moodustatud soolade nimetustes märgitakse metalli valents sulgudesse rooma numbriga. Seega on ühendi $Fe_2(SO_4)_3$ nimetus raud(III)sulfaat (loe: raud-kolm-sulfaat), ühendi $CuCl_2$ nimetuseks vask(II)kloriid jne.

Sageli esineb soolade molekulide koostises ka kristallvett. Selliseid sooli nimetatakse kristallhüdraatideks. Nende nimetustes märgitakse ka vee molekulide arv kas numbritega või kreekakeelsete arvsõnadega. Nii nimetatakse ühendit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ kas naatriumsulfaat-10-vesi või naatriumsulfaat-dekahüdraadiks, ühendit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ aga magneesiumsulfaat-7-vesi ehk magneesiumsulfaatheptahüdraadiks jne.

b. Soolade saamisviisid

Soolasid saadakse:

1) happe ja metalli reageerimisel:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2;$$

2) happe ja aluselise oksiidi reageerimisel:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O;$$

3) happe ja aluse reageerimisel (neutraliseerimisreaktsioon):

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

4) happe ja soola reageerimisel (tekib uus sool ja uus hape):

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl;$$

5) aluse reageerimisel happelise oksiidiga:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O;$$

6) aluselise oksiidi reageerimisel happelise oksiidiga:

$$MgO + SiO_2 = MgSiO_3;$$

7) metalli ja mittemetalli otsesel reageerimisel:

$$Fe + S = FeS;$$

8) soola reageerimisel metalliga (asendusreaktsioon, mille juures tekib uus metall ja uus sool):

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu;$$

9) kahe soola omavahelisel reageerimisel (vahetusreaktsioon, mille juures tekivad uued soolad):

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

c. Soolade omadused

Soolade füüsikalised omadused on väga mitmesugused. Agregaatolekult on soolad tahked, mitmesuguse värvusega kristalsed ained. Erinev on ka soolade lahustuvus vees. Esineb hästi lahustuvaid, raskesti lahustuvaid ja ka vees praktiliselt lahustumatuid sooli. Mitmesuguste soolade vees lahustuvusest on antud üksikasjalikum ülevaade lahuseid käsitlevas peatükis (vt. lk.33).

Keemilistelt omadustelt on paljud soolad, olgugi et nad ise on hapete ja aluste vaheliste reaktsioonide saadused, võimelised reageerima veelkordselt paljude metallide, aluste ja hapetega, moodustades vastavate reaktsioonide tulemusena uusi soolasid, aluseid või happeid:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu \text{ (asendusreaktsioon)},$$

$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$ (vahetusreaktsioon),
$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$ (vahetusreaktsioon).

Selliste reaktsioonide kulgemiseks vajalikke tingimusi vaatleme konkreetselt elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria käsitlemisel (vt. lk. 39).

V. VESI. LAHUSED

22. Vesi looduses. Vee koostis

Vesi on maakeral kõige levinum aine. Looduses esineb vesi kõigis kolmes agregaatolekus. Kattes maapinda vedelas ja tahkes olekus, võtab vesi enda alla 3/4 kogu maakera pinnast. Veeauru on ka atmosfääris. Maapõuest tulev vesi annab alguse jõgedele ja allikatele. Vett on mineraalide koostises, loomsetes ja taimsetes organismides.

Looduslik vesi ei ole kunagi täiesti puhas, vaid ta sisaldab mitmesuguseid lisandeid. Lisandid esinevad vees kas lahustunud olekus (soolad, gaasid) või siis hõljuvas olekus (näiteks saviosakesed). Kõige puhtam looduslik vesi on vihmavesi, kuigi ka see sisaldab mitmesuguseid õhust kaasa haaratud lisandeid, nagu tolmu ja mikroorganisme. Seevastu sisaldavad kaevu-, jõe- ja järveveed alati teatud hulga lahustunud sooli (tavaliselt 0,01 kuni 0,05%). Merevesi sisaldab veelgi rohkem (kuni 4%) soolasid. Vees lahustunud soolad, eriti mitmesugused kaltsiumi- ja magneesiumisoolad, põhjustavad vee kareduse.

Kare vesi on nii tööstuses kui ka koduses majapidamises praktiliselt kõlbmatu. Seep ei tekita kareda veega pesu pesemisel vajalikku vahtu. Kareda vee keetmisel sadestuvad soolad keeduanuma seintele katlakivina. Seetõttu tuleb looduslikust veest kõrvaldada katlakivi põhjustavad kaltsiumi- ja magneesiumisoolad.

Vee karedust kõrvaldatakse mitmete keemiliste meetodite abil (vt. lk.160). Vees esinevaid hõljuvaid osakesi (savi, liiv) kõrvaldatakse filtreerimise teel läbi poorsete ainete kihi (näiteks süsi, põletatud savi, liiv , kruus). Vee puhastamiseks seal leiduvatest mikroorganismidest kasutatakse mitmesuguseid desinfitseerimismeetodeid (näiteks kloreerimine).

Puhast vett, mis ei sisalda mingeid lahustunud aineid, võib saada destilleerimise teel.

Täiesti puhas vesi elektrivoolu peaaegu ei juhi. Seevastu aga vesi, milles esineb lahustunud aineid, juhib elektrit hästi. Kui asetada nõrga väävelhappega hapustatud vesi spetsiaalsesse vooluallika poolustega varustatud seadmesse ja juhtida sellest läbi elektrivoolu, võib täheldada kohest gaasimullikeste eraldumist mõlemalt elektroodilt. Elektroodi, mis on ühendatud vooluallika negatiivse poolusega, nimetatakse katoodiks, positiivset elektroodi aga anoodiks. Katoodilt eralduva gaasi - vesiniku hulk on mahuliselt kaks korda suurem kui anoodilt eralduva gaasi - hapniku hulk. Seega laguneb vesi elektrivoolu toimel vesinikuks ja hapnikuks, mahulise vahekorraga 2:1 ja kaalulise vahekorraga 1:8.

23. Vee füüsikalised ja keemilised omadused

Puhas vesi on läbipaistev, värvuseta ja lõhnata vedelik. Paksudes kihtides on vesi sinakasrohelise värvusega. Temperatuuril $+4^{\circ}C$ on veel kõige suurem tihedus. 1 ml vee kaal sel temperatuuril on võetud kaaluühikuks ja nimetatakse grammiks. Kõikide vedelike ja tahkete ainete hulgas on veel kõige suurem soojusmahtuvus. Seetõttu soojeneb ja samuti jahtub ta suhteliselt aeglaselt. Vee külmumistemperatuur normaalsel atmosfäärirõhul on võetud Celsiuse temperatuuriskaala nullpunktiks ja tähistatud arvuga 0. Vee keemistemperatuuri tähistatakse sellel skaalal numbriga 100. Vee muutumisel jääks suureneb tema maht. Seetõttu on jää veest kergem - jää erikaal on 0,92.

Rohkearvulised uurimised on viinud järeldusele, et vesi sisaldab lihtmolekulide H_2O kõrval ka liitmolekule $(H_2O)x$, kus x = 2, 3 jne.

Sellist ühe aine molekulide liitumist omavahel, mis ei põhjusta muudatusi aine keemilistes omadustes, nimetatakse assotsiatsiooniks.

Vee molekulid on termiliselt väga vastupidavad. Nii hakkavad vee molekulid lagunema vesinikuks ja hapnikuks alles temperatuuril üle 1000°C.

Vaatamata vee molekulide erakordsele püsivusele on vesi keemilistelt omadustelt väga reaktsioonivõimeline. Ta ühineb paljude metallide ja mittemetallide oksiididega, moodustades vastavalt aluseid ja happeid, reageerib aktiivsemate metallidega, eraldades vesinikku jne.

24. Lahuste üldiseloomustus

Lahuseks nimetatakse homogeenset süsteemi kahest või enamast komponendist. Oma olemuselt ei kujuta lahused ei mehaanilist segu ega ka keemilist ühendit. Mehaanilistest segudest erinevad lahused just oma homogeensuse tõttu, lahust moodustavad molekulid on ühtlaselt jaotatud kogu lahuse ruumala ulatuses. Selline lahuste homogeensus teeb nad sarnaseks keemiliste ühenditega. Kuid erinevalt viimastest ei allu lahused koostise püsivuse seadusele, sest lahustatava komponendi hulka võib meelevaldselt muuta lahustuvuse piires.

Lahused koosnevad lahustatud ainest ja lahustist. Lahustiks nimetatakse seejuures keskkonda, milles lahustatud aine on ühtlaselt jaotunud. Tavaliselt on kerge otsustada, missugune aine on lahustatud aine ja mis lahusti. Esineb aga juhtumeid, kus lahusti ja lahustatava aine kindlakstegemine on seotud raskustega. Sel juhul võetakse lahustiks see aine, millel esialgsel kujul on sama agregaatolek kui saadud lahuselgi (näiteks soolade vesilahuste puhul on lahustiks vesi).

Kui aga mõlemal ainel on sama agregaatolek, loetakse lahustiks see komponent, mida lahuses on rohkem.

Lahuseid võivad moodustada niihästi gaasilised, vedelad kui ka tahked ained. Nii tuntakse gaasiliste ainete lahuseid vedelates (süsinikdioksiid vees) ja tahketes ainetes (vesinik

metallides), vedelike lahust vedelikes (piiritus - vesi) ja tahketes ainetes (hügroskoopiline vesi) ja lõpuks tahkete ainete lahuseid vedelikes (soolade vesilahused).

Kõige tuntumateks lahusteks on vesilahused, sest vees lahustuvad paljud tahked, vedelad ja gaasilised ained. Käesolevas peatükis käsitletaksegi ainult vesilahuseid.

25. Gaasiliste, vedelate ja tahkete ainete lahustuvus vees

Enamik tahkeid ja gaasilisi aineid lahustub vees ainult kuni teatud piirini. Kui näiteks lisada 100 g veele 20°C juures rohkem kui 31,6 g kaaliumnitraati KNO_3, siis kogu kaaliumnitraat ei lahustu. Saadud lahust nimetatakse küllastatud lahuseks kaaliumnitraadi suhtes. Ilma vastavate tingimuste (temperatuur, rõhk) muutmiseta ei ole võimalik suurendada lahustatava aine hulka küllastatud lahuses.

Küllastamata lahuseks nimetatakse sellist lahust, milles antud tingimustel lahustub veel sama ainet kuni küllastatud lahuse saamiseni.

Tahked ained lahustuvad vees tavaliselt küllaltki aeglaselt. Kogemused on näidanud, et lahustumist võib kiirendada lahustatava aine peenendamise ja segamisega lahustamisel. Nii ühel kui teisel juhul suureneb lahusti kokkupuutepind lahustatava ainega, seetõttu intensiivistub ka lahustumisprotsess.

Ainete lahustuvust väljendatakse tavaliselt 100 g lahustis lahustuva aine grammide arvuga. Seejuures nimetatakse hästi lahustuvaks selliseid aineid, millest hariliku temperatuuri juures lahustub 100 grammis vees üle 10 grammi. Kui ainet lahustub 100 g vees vähem kui 1 gramm, nimetatakse ainet raskesti lahustuvaks.

Absoluutselt lahustumatuid aineid ei ole. Paljude ainete lahustuvus on aga niivõrd vähene, et seda praktiliselt ei arvestata ja selliseid aineid nimetatakse praktiliselt lahustumatuteks. Niisugune aine on näiteks lubjakivi $CaCO_3$, mida lahustub 100 g vees 18°C juures ligikaudu 0,0013 grammi.

Praktiliselt lahustumatuteks loetakse ained, millest 100 grammis vees lahustub vähem kui 0,01 grammi.

Ainete lahustuvuse kohta võib mainida järgmist:

1. Hästi lahustuvad leelismetallide (kaalium, naatrium) soolad ja hüdroksiidid.

2. Hästi lahustuvad kõik kloriidid, sulfaadid ja nitraadid (välja arvatud AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $BaSO_4$, $PbSO_4$, mis on praktiliselt lahustumatud).

3. Raskesti lahustuvad kaltsiumi ja magneesiumi hüdroksiidid, samuti kaltsiumsulfaat.

4. Praktiliselt lahustumatud on (peale eeltoodud näidete) kõik raskemetallide hüdroksiidid.

Peaaegu kõikide tahkete ainete lahustuvus vees suureneb temperatuuri tõustes. Nii võib 100 g vees lahustuda järgmistes hulkades kaaliumalumiiniummaarjast $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$:

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

Ainult üksikjuhtudel ei olene tahkete ainete lahustuvus peaaegu üldse temperatuurist. Näiteks naatriumkloriidi NaCl lahustuvus 0°C juures 100 g vees on 35,6 g ja 100°C juures 39,2 g.

Gaasiliste ainete lahustuvus vees ja mitmesugustes vedelikes sõltub gaasi iseloomust, temperatuurist ja rõhust. Püsival temperatuuril gaaside lahustuvus vees suureneb rõhu tõustes.

Muutumatul rõhul gaaside lahustuvus temperatuuri tõustes väheneb. Nii võib vett keetes eraldada temas lahustunud gaasid. Sel põhjusel on keedetud veel ka teistsugune maitse kui keetmata veel.

Vees võivad lahustuda ka mitmesugused vedelikud. Vedelike korral esineb juhtumeid, kus üks vedelik lahustub vees piiramatult (piiritus, äädikhape) või siis ainult teatud piirini (benseen, eeter).

Analoogiliselt tahkete ainetega suureneb enamike vedelike lahustuvus vees temperatuuri tõusmisel ja teatud temperatuuri juures sellised vedelikud segunevad veega igas vahekorras.

26. Lahuste kontsentratsiooni väljendamise viisid

Üheks tähtsamaks lahuseid iseloomustavaks suuruseks on nende kontsentratsioon. Lahuste kontsentratsiooniks nimetatakse aine hulka (kaalulist või mahulist), mis sisaldub kindlas lahuse või lahusti hulgas. Kõige sagedamini kasutatakse kontsentratsiooni väljendamist kaalu- ja mahuprotsentides.

Lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides väljendab lahustatud aine kaalu sajas kaaluosas lahuses.

Nii on tegemist keedusoola 15%-lise vesilahusega, kui 100 g lahuses sisaldub 15 g NaCl-i ja 85 g H_2O-d.

Lahuse kontsentratsioon mahuprotsentides väljendab lahustatud aine mahulist hulka sajas mahuosas lahuses. Seda kontsentratsiooni väljendust kasutatakse juhtudel, kui lahustatakse vedelikku vedelikus, näiteks piiritust vees.

Lahuste kontsentratsiooni väljendatakse ka lahustatud aine moolide arvuga ühes liitris lahuses. Sellist lahuste kontsentratsiooni nimetatakse molaarseks. Näiteks valmistatakse ühemolaarset (1 m) naatriumhüdroksiidi lahust nii, et 40 grammi NaOH-d lahustatakse sellises hulgas vees, et lahuse maht oleks üks liiter.

Väga levinud on lahuste kontsentratsiooni väljendamise viis normaalsusena. Lahuse normaalsuseks nimetatakse lahustatud aine grammekvivalentide arvu ühes liitris lahuses. Grammekvivalendiks nimetatakse aine kaalu grammides, mis arvuliselt võrdub selle aine ekvivalendiga. Aine ekvivalendiks (ekvivalentkaaluks) nimetatakse tema kaalulist kogust, mis ühineb 1 kaaluosa vesinikuga või 8 kaaluosa hapnikuga või asendab neid ühendeis. Liitainete ekvivalentkaalude leidmine toimub alljärgnevate reeglite kohaselt:

1) happe ekvivalentkaal võrdub tema molekulkaalu ja aluselisuse, s. t. happe molekulis metalliga asendatavate vesiniku aatomite arvu jagatisega. Nii on väävelhappe ekvivalentkaal võrdne poolega tema molekulkaalust ($\frac{98}{2}$), ortofosforhappe H_3PO_4 ekvivalentkaal võrdub ühe kolmandikuga tema molekulkaalust ($\frac{98}{3}$), lämmastikhappe HNO_3 kui ühealuselise happe ekvivalentkaal on aga võrdne molekulkaaluga (63) jne.;

2) aluse ekvivalentkaal võrdub tema molekulkaalu ja alust moodustava metalli valentsi jagatisega. Nii on naatriumhüdroksiidi NaOH ekvivalentkaal võrdne tema molekulkaaluga (40); alumiiniumhüdroksiidi $Al(OH)_3$ ekvivalentkaal aga võrdub kolmandikuga tema molekulkaalust ($\frac{76}{3}$);

3) soola ekvivalentkaalu leidmiseks jagatakse soola molekulkaal tema molekulis oleva metalli aatomite arvu ja metalli valentsi korrutisega. Nii on alumiiniumsulfaadi ekvivalentkaaluks üks kuuendik tema molekulkaalust ($\frac{342}{6}$), kuna alumiinium on kolmevalentne ja alumiiniumi aatomite arv molekulis on võrdne kahega.

27. Soojuslikud nähtused lahustumisel

Paljude ainete lahustumisel vees lahuse temperatuur alaneb. Nii langeb temperatuur NaCl, KNO_3, NH_4NO_3 jt. ainete lahustumisel vees.

Lahuse temperatuuri alanemist põhjustab energiakulu, mis on vajalik lahustatavas tahkes aines sidemete lõhustamiseks ja lõhustatud aineosakeste ühtlaseks jaotamiseks lahuses. Sellest lähtudes peaks kõikide tahkete ainete lahustumisel neelduma soojust. Kuid on ka aineid, mille lahustumisel eraldub soojust (NaOH, KOH, veevaba $CaCl_2$, $CuSO_4$ jt.).

Sellest järeldati, et lahustumise kõrval peab toimuma mingi keemiline reaktsioon ka lahusti ja lahustatava aine vahel, mille juures eraldub soojust. D.I. Mendelejev väljendas esimesena mõtte, et lahustumist tuleb vaadelda lahustuva aine ja lahusti vastastikuse keemilise reaktsioonina, mille tulemusena moodustuvad eri liiki ühendid - solvaadid. Kui lahustiks on vesi, nimetatakse saadud ühendeid hüdraatideks. Oma nn. lahuste hüdraatset teooriat põhjendas Mendelejev rea katsete ja analüüsidega. Tõepoolest on korda läinud tõestada, et paljude ainete molekulid seostuvad vee molekulidega, moodustades mitmesuguseid hüdraate. Hüdraadid on üldiselt ebapüsivad ja lagunevad sageli juba lahuste aurutamisel. Mõnikord on aga hüdraatne vesi seostunud aine molekulidega nii tugevasti, et ka aine eraldamisel lahusest jääb vesi tema kristallide koostisse.

Selliseid kristalseid aineid nimetatakse kristallhüdraatideks ja neis sisalduvat vett kristallveeks.

28. Tahkete ainete eraldamine lahustest

Tahkeid vesilahustes olevaid aineid eraldatakse lahusest väljakristallimise teel. Et tahkete ainete lahustuvus vees sõltub temperatuurist, siis kuumade küllastatud lahuste jahtumisel (või jahutamisel) kristalluvad lahustatud ained välja.

Laboratooriumides tehakse väljakristallimist spetsiaalsetes kristallisaatorites. Praktikas kasutatakse kristallisatsiooniprotsessi tahkete ainete puhastamiseks mitmesugustest lisanditest. Selleks lahustatakse puhastatav aine kuumas, küllastatud lahust andvas veehulgas, seejärel filtritakse lahustumatud lisandid ja lastakse lahusel jahtuda, et aine välja kristalluks.

VI. ELEKTROLÜÜTILINE DISSOTSIATSIOON VESILAHUSTES

29. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon vees. Katioonid ja aniconid

Elektrijuhtivuse poolest on ained väga erinevad. Metallid juhivad hästi elektrit, mõningad ained aga, nagu suhkur, alkohol jt., elektrivoolu ei juhi. Peale metallide juhivad hästi elektrit ka sulatatud soolad ja alused, samuti soolade, aluste ja hapete vesilahused. Veevabad happed seevastu on halvad elektrijuhid.

Aineid, mille lahused juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks. Elektrolüütideks on happed, alused ja soolad.

Hapete, aluste ja soolade vesilahuste elektrijuhtivust selgitatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria abil.

Elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks nimetatakse elektrolüüdi molekulide lagunemist ioonideks lahustumisprotsessis. Selle teooria töötas esmakordselt välja rootsi õpetlane Svante Arrhenius 1877.a. Kaasaegses formuleeringus on selle teooria põhiteesid järgmised:

1. Elektrolüütide molekulid lagunevad vees lahustudes osaliselt või täielikult positiivselt ja negatiivselt laetud osakesteks - ioonideks

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+.$$

2. Kui lahusest läbi juhtida elektrivoolu, hakkavad positiivselt laetud ioonid liikuma negatiivselt laetud elektroodi - katoodi poole, mistõttu neid nimetatakse katioonideks, negatiivselt laetud ioonid aga positiivselt laetud elektroodi - anoodi poole, mistõttu neid nimetatakse anioonideks.

Antud vesilahuses on seejuures katioonide ja anioonide arv võrdne, mistõttu lahus on tervikuna elektriliselt neutraalne.

Ioonid võivad olla liht- (Na^+, Cl^-) või liitioonid (NO_3^-, SO_4^{2-} jt.).

3. Elektrilaengu olemasolu tõttu on ioonidel neile vastavate neutraalsete aatomitega võrreldes teistsugused keemilised omadused. Nii lagundab naatriumi aatom vett, tõrjudes sealt välja vesiniku, naatriumi ioon aga moodustab veega ebapüsiva hüdraadi. Kloor on kollakasrohelise värvusega terava lõhnaga mürgine gaas, kloriidioone sisaldav lahus on aga värvita ja lõhnata.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria kohaselt on happed ühendid, mis vesilahustes dissotsieerudes annavad positiivselt laetud vesinikioone, näiteks:

$$HCl = H^+ + Cl^-,$$
$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-.$$

Kahe- ja mitmealuselised happed dissotsieeruvad astmeliselt, näiteks:

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-,$$

ortofosforhape

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-},$$

$$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}.$$

Alused on dissotsiatsiooniteooria kohaselt ühendid, mis vesilahustes dissotsieerudes annavad negatiivselt laetud hüdroksiidioone:

$$NaOH = Na^+ + OH^-,$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-.$$

Sooladeks nimetatakse samast teooriast lähtudes ühendeid mis vesilahustes dissotsieerudes annavad positiivselt laetud metallioone ja negatiivselt laetud happejääkioone:

$$CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Kuna dissotsiatsioon vesilahustes on pöörduv protsess, siis esineb elektrolüüdi vesilahustes ioonide kõrval ka dissotsieerumata molekule, mille hulk kasvab lahuse kontsentratsiooni tõstmisel. Dissotsieerunud molekulide arvu suhet lahustatud molekulide üldarvusse nimetatakse dissotsiatsiooniastmeks, mida tähistame α -ga.

$$\alpha = \frac{\text{dissotsieerunud molekulide arv}}{\text{lahustatud molekulide üldarv}} \cdot 100\%.$$

Olenevalt dissotsiatsiooniastme suurusest jaotatakse kõik elektrolüüdid tugevateks ja nõrkadeks.

Tugevad elektrolüüdid on sellised, mis dissotsieeruvad ioonideks täielikult. Tugevateks elektrolüütideks on peaaegu kõik soolad, kõik leelised peale ammoniumhüdroksiidi ja tugevad happed, nagu soolhape, lämmastikhape jt.

Nõrgad elektrolüüdid dissotsieeruvad ioonideks vähesel määral. Nõrkadeks elektrolüütideks on ammoniumhüdroksiid, äädikhape, süsihape jt. Üheks nõrgaks elektrolüüdiks on ka vesi.

Vesi dissotsieerub vastavalt võrrandile

$$H_2O = H^+ + OH^-.$$

30. Hapete, aluste ja soolade vahelised reaktsioonid vesilahustes. Ioonvõrrandid

Et happed, alused ja soolad vesilahustes dissotsieeruvad, toimuvad keemilised reaktsioonid lahustes mitte nende ainete molekulide, vaid lahuses olevate ioonide vahel.

Hapete käsitlemisel vaatlesime reaktsiooni

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

Selles reaktsioonis tsingi aatomid ei asenda happe molekulis mitte vesiniku aatomeid, vaid reageerivad happe vesilahusest vesinikioonidega, tõrjudes need ioonilisest seisukorrast välja ja minnes ise ioonidena lahusesse.

Keemilise aktiivsuse poolest reastuvad kõik metallid nn. keemilise aktiivsuse ritta ehk pingeritta (N.N. Beketov, 1865). Kõige tüüpilisematest metallidest koosnev pingerida on järgmine: K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

$$\longrightarrow$$

metallide aktiivsuse langus.

Kõik selles reas vesinikust vasakul asetsevad metallid tõrjuvad vesiniku hapetest välja. Pingereas vasakul pool olev element on aktiivsem ka temast paremal pool olevast elemendist ning on võimeline viimast ioonilisest olekust välja tõrjuma, näiteks

$$Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu.$$

Seega asendusreaktsioonide kulgemiseks vajalikud tingimused tulenevad elemendi asukohast pingereas.

Vahetusreaktsioonide kulgemiseks vajalike tingimuste olemasolu aga pingerea abil selgitada ei saa. Põhjus seisab siin selles, et asendusreaktsioonid toimuvad metallide ja lahuses olevate teiste elementide ioonide vahel, vahetusreaktsioonid aga ainult ioonide vahel. Metallide ja nendele vastavate ioonide keemilised omadused on aga sootuks erinevad.

Vaatame nüüd hapete, aluste ja soolade vesilahustes toimuvaid reaktsioone.

Võtame näiteks reaktsiooni happe ja aluse vahel:

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O.$$

Vesilahustes eraldi võetuna toimub eelkõige lähteainete dissotsiatsioon vastavateks ioonideks:

$$NaOH = Na^+ + OH^-,$$
$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-.$$

Teatavasti vesilahustes ioonid liiguvad täiesti vabalt ning korrapäratult. Lahuste segivalamisel põrkavad ioonid üksteisega kokku. Seetõttu esineb pidevalt ka vesinikioonide kokkupõrkeid hüdroksiidioonidega, mille tulemusena moodustuvad vee molekulid. Et aga vesi on äärmiselt nõrk elektrolüüt, väheneb lahuses pidevalt vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioon. Lõpuks jäävadki lahusesse püsima ainult naatrium- ja nitraatioonid. Seega vee kui vähe dissotsieeruva ühendi teke põhjustab keemilise reaktsiooni ühesuunalise kulgemise ja reaktsiooni võib lõppkokkuvõttes kirjutada järgmisel kujul:

$$Na^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- \longrightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$$

või kui jätta reaktsioonivõrrandist välja reaktsioonist mitte osavõtvad ioonid, siis happe ja aluse vahelist reaktsiooni väljendab võrrand

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

Teise näitena vaatleme kloorvesiniku moodustumise reaktsiooni väävelhappe ja naatriumkloriidi kontsentreeritud vesilahuste vastastikusel toimel:

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

Ka siin toimub eelkõige lähteainete dissotsiatsioon vastavateks ioonideks:

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

Lahuste kokkuvalamisel põrkuvad vesinikioonid kokku kloriidioonidega, moodustub vesinikkloriid, mis on gaasiline aine ja eraldub gaasina lahusest. Reaktsioonikeskkonda jäävad püsima naatrium- ja sulfaatioonid:

$$2Na^+ + 2Cl^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2HCl.$$

Lõpuks vaatleme kolmanda näitena kahe soola, kaaliumkloriidi ja hõbenitraadi vahelist reaktsiooni:

$$KCl + AgNO_3 = KNO_3 + AgCl,$$
$$KCl = K^+ + Cl^-,$$
$$AgNO_3 = Ag^+ + NO_3^-.$$

Vesilahuste kokkuvalamisel kaasneb hõbe- ja kloriidioonide kokkupõrkumisega praktiliselt lahustumatu hõbekloriidi teke. Seetõttu jäävad ka siin lõppkokkuvõttes lahusesse ainult kaalium- ja nitraatioonid:

$$K^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \longrightarrow K^+ + NO_3^- + AgCl\downarrow.$$

Vaadeldes eespool kirjeldatud reaktsioone, võib näha, et nendest reaktsioonidest ei võta osa kõik ioonid, vaid ainult osa neist. Nii esinevad esimeses reaktsioonis muutumatuna võrrandi ühel ja teisel pool võrdusmärki naatrium- ja nitraatioonid, teises võrrandis naatrium- ja sulfaatioonid ning kolmandas võrrandis kaalium- ja nitraatioonid. Kui nüüd jätta sellised ioonid kui reaktsioonidest faktiliselt mitteosavõtvad reaktsioonivõrrandis märkimata, moodustuvadki ioonvõrrandid:

a) $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$,

b) $H^+ + Cl^- \longrightarrow HCl$,

c) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$.

Vaadeldud näidetest võib teha ühtlasi ka järelduse vahetusreaktsioonide ühesuunaliseks kulgemiseks vajalike tingimuste kohta: vahetusreaktsioonid ioonide vahel vesilahustes toimuvad siis, kui reaktsiooni käigus tekib gaasiline aine, lahustumatu sade või vähe dissotsieeruv aine.

Kui ükski neist kolmest tingimusest on täitmata, vahetusreaktsiooni ei toimu. Näiteks naatriumkloriidi ja kaaliumnitraadi vesilahuste, milles on Na^+, Cl^- ja K^+, NO_3^--ioonid, kokkuvalamisel ei toimu mingit reaktsiooni, vaid ka pärast kokkuvalamist jäävad kõik ioonidena lahustesse.

VII. D.I. MENDELEJEVI PERIOODILISUSSEADUS JA ELEMENTIDE PERIOODILISUSE SÜSTEEM

31. Elementide süstematiseerimise katsetest. Perioodilisusseaduse avastamine

19. sajandi 50-ndateks aastateks oli keemias juba rikkalik katseline materjal. Tunti ligi kuutkümmet keemilist elementi, olid kindlaks määratud nende aatomkaalud ja uuriti nende ühendite omadusi. Kuid enamik tolle aja teadlasi oli veendunud, et kõik elemendid on iseseisvad ühikud, millel üksteisega sidet ja seetõttu ka mingit omavahelist sõltuvust ei ole. Uute keemiliste elementide avastamine kandis juhuslikku iseloomu. Tekkis vajadus keemilisi elemente süstematiseerida. Esialgu jaotati keemilisi elemente kahte suurde rühma - metallideks ja mittemetallideks. See jaotus põhines nende lihtainete väliste, füüsikaliste ja ka keemiliste omaduste erinevusel. Nii on metallide oksiididel aluseline, mittemetallide oksiididel aga happeline iseloom.

Tegelikult puudub aga terav piir metallide ja mittemetallide vahel, sest esineb terve rida nn. amfoteerseid elemente (alumiinium, tsink, tina jt.), milles avalduvad samaaegselt nii metallide kui ka mittemetallide keemilised omadused.

Seega oli elementide jaotamine metallideks ja mittemetallideks oma olemuselt elementide esimeseks ja lihtsaimaks klassifikatsiooniks. Aja jooksul selline klassifikatsioon keemikuid enam ei rahuldanud. Elemente hakati nüüd jaotama keemiliste omaduste sarnasuse järgi väiksemateks rühmadeks ehk nn.

loomulikeks rühmadeks. Oli ju mitmete elementide keemiliste omaduste omavaheline sarnasus märgatav (näiteks Cl, Br, I jt.).

Juba mõned teadlased enne Mendelejevit tegid ära märkimisväärse töö keemiliste elementide süstematiseerimisel. Kuid nad taotlesid ainult elementide lihtsat klassifitseerimist nende omavahelise keemilise sarnasuse alusel. Igat keemilist elementi käsitleti ikkagi seejuures eraldatuna, teiste elementidega mitte seoses olevana.

32. Perioodilisusseadus D.I. Mendelejevi formuleeringus

Erinevalt oma eelkäijaist oli Mendelejev sügavalt veendunud, et kõikide keemiliste elementide omadustes peab valitsema kindel seaduspärasus. Mendelejev jõudis järeldusele, et kõikide elementide süstematiseerimise aluseks tuleb võtta nende aatomkaal, s.t. aatomite suhtelist massi iseloomustav suurus. Asetanud kõik tol ajal tuntud keemilised elemendid ritta suurenevate aatomkaalude järjekorras, avastas Mendelejev, et keemiliste omaduste poolest sarnased elemendid esinevad selles reas korrapäraste intervallide järel, seega elementide ühed ja samad omadused korduvad perioodiliselt. See seaduspärasus leidis väljenduse perioodilisusseaduses, mille Mendelejev sõnastas 1868.a. järgmiselt:

Elementide omadused ja samuti ka nende poolt moodustatud liht- ja liitainete omadused on perioodilises sõltuvuses elementide aatomkaalude suurusest.

Perioodilisusseaduse mõistmiseks vaatleme konkreetselt, missugune seaduspärasus esineb keemiliste elementide omaduste muutumises nende aatomkaalude kasvust sõltuvalt. Selleks paigutame aatomkaalude kasvu järjekorras ritta keemilised elemendid, alates liitiumist (Li) ja lõpetades argooniga (Ar), jättes esialgu kõrvale vaid kaks kõige kergemat elementi - vesiniku (H) ja heeliumi (He). Iga elemendi nimetuse alla kirjutame selle aatomkaalu, maksimaalse valentsi hapniku suhtes ja vastava hapnikuühendi valemi.

Liitium	Berüllium	Boor	Süsinik	Lämmastik	Hapnik	Fluor	Neoon
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
7	9	11	12	14	16	19	20
I	II	III	IV	V	-	-	-
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	-	-	-

Naatrium	Magneesium	Alumiinium	Räni	Fosfor	Väävel	Kloor	Argoon
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
23	24	27	28	31	32	35,5	40
I	II	III	IV	V	VI	VII	-
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	-

Liitium on ühevalentne aktiivne metall, mis lagundab energiliselt vett, moodustades seejuures tugeva leelise. Liitiumile järgnev element berüllium on samuti metall, kuid juba kahevalentne. Berülliumile järgnev element boor on nõrgalt väljenduva mittemetalliliste omadustega kolmevalentne amfoteerne element. Edasi järgnevad neljavalentne mittemetall süsinik, selgelt väljenduvate mittemetalliliste omadustega viievalentne element lämmastik, tüüpiline mittemetall hapnik ja kõige aktiivsem kõikidest mittemetallidest - fluor. Inertgaas neoon ei anna mingeid keemilisi reaktsioone.

Eespool toodud elementide ülevaatest näeme, et liitiumi juures selgesti väljenduvad elementide metallilised omadused nõrgenevad järk-järgult üleminekul ühelt elemendilt teisele, loovutades koha mittemetallilistele omadustele, mis saavutavad kõrgeima astme fluori juures. Samal ajal suureneb järk-järgult ka keemiliste elementide valents hapniku suhtes.

Neoonile järgneva naatriumiga me nagu pöörduksime tagasi läbikäidud omaduste astmiku poole. Nii on naatrium liitiumi analoogiks, magneesium berülliumi analoogiks jne. Seega on keemiliste elementide omaduste muutumisel nende aatomkaalude kasvu järjekorras tõepoolest perioodiline iseloom. Sel põhimõttel koostaski Mendelejev elementide perioodilisuse süsteemi.

33. D.I. Mendelejevi elementide perioodilisuse süsteem

Elementide ridasid, mille piirides nende omadused perioodiliselt muutuvad, nimetas Mendelejev perioodideks. Sellise jaotuse põhjal asetsevad vertikaalsetes tulpades omaduste poolest sarnased ja ühesuguse valentsiga elemendid, nagu Li ja Na, Be ja Mg. Jagades kõik elemendid perioodidesse ja paigutades ühe perioodi teise alla nii, et omaduste poolest sarnased elemendid asetuksid üksteise alla kohakuti, koostas Mendelejev tabeli, mida ta nimetas elementide perioodilisuse süsteemiks.

Vaatleme esiteks elementide paigutust horisontaalsetes ridades. Elementide perioodilisuse süsteemi esimeses reas on ainult 2 elementi - vesinik rea alguses ja heelium rea lõpus. Need kaks elementi moodustavadki esimese perioodi.

Teine ja kolmas rida koosnevad juba eespool vaadeldud elementidest ja moodustavad 2. ja 3. perioodi, millest kumbki sisaldab 8 elementi. Mõlemad perioodid algavad leelismetallidega ja lõpevad inertgaasidega. Neid kolme perioodi nimetatakse väikesteks perioodideks.

Neljas rida algab samuti leelismetalliga - kaaliumiga, kuid siin on seitsmendal kohal mitte halogeen, vaid element mangaan, millel on halogeenidega vähe ühist. Mangaan on metall, kuigi amfoteersete omadustega, mis moodustab nii aluselisi kui ka happelisi oksiide, millest hapniku suhtes kõrgeima valentsiga oksiidis Mn_2O_7 on tal analoogiliselt halogeenidega kõige kõrgem valents 7. Edasi on samas reas veel 3 elementi - raud, koobalt ja nikkel - , mis omadustelt on üksteisega täielikud analoogid, inertgaasidega aga ei ole neil midagi ühist. Alates järgmisest, 5. reast, mis algab element vasega, jõuame 7. kohal halogeen broomini ja inertgaas krüptoonini. Kuues rida algab jällegi leelismetall rubiidiumiga jne.

Seega argoonile järgnevate keemiliste elementide korral esineb nende omaduste perioodiline kordumine alles 18 elemendi järel. Need 18 elementi moodustavad ühe suure perioodi, mis koosneb kahest reast. Ühe suure perioodi moodustavad ka 2 järgmist, 6. ja 7. rida. See periood algab leelismetall rubiidiumiga ja lõpeb inertgaas ksenooniga.

Kaheksandas reas järgneb element lantaanile 14 elementi, mis oma omadustelt on üksteisega ja element lantaaniga väga sarnased. Neid elemente esineb looduses väga hajutatult ja suhteliselt vähestes hulkades. Omaduste sarnasuse tõttu, mis on tingitud nende aatomite ehitusest, paigutatakse need elemendid lantaniidide nimetuse all ühte ruutu lantaaniga, nende loetelu antakse aga veel erireana väljapool üldist tabelit. Lantaniidide olemaolu tõttu on 6. perioodis 32 elementi.

Kümnes rida on seni lõpetamata. Valdav enamik selle rea elementidest on saadud kunstlikul teel ja analoogiliselt lantaniididega paigutatud väljapoole üldist tabelit aktiniidide nimetuse all. Selle suure perioodi peab lõpetama element järjenumbriga 118.

Käesoleval ajal tuntakse 104 keemilist elementi. Tuleviku teadlaste hooleks jääb tõestada, kas ja kui palju keemilisi elemente on veel võimalik sünteesida.

Seega moodustavad tabelis 10 horisontaalset rida 3 väikest 3 suurt ja ühe lõpetamata perioodi. I periood algab vesinikuga, ülejäänud leelismetalliga. Iga periood lõpeb inertgaasiga.

Tabeli vertikaalsetes tulpades, nn. rühmades asuvad üksteise all keemilistelt omadustelt sarnased elemendid. Tabelis on rühma number märgitud iga rühma kohale rooma numbriga (I kuni VIII rühm ja 0-rühm). Igas rühmas oleva elemendi kõrgeim valents hapniku suhtes vastab seejuures rühma numbrile.

Rühmi võib iseloomustada ka valentsiga vesiniku suhtes. I, II ja III rühma elemendid on peaaegu eranditult metallid, mis vesinikuga ühendeid ei moodusta või siis moodustavad temaga vee mõjul kergesti lagunevaid tahkeid aineid. Alates IV rühmast moodustavad neis rühmades olevad mittemetallid aga vesinikuga iseloomulikke gaasilisi ühendeid. Kui elementide valent hapniku suhtes koos rühma numbri kasvuga pidevalt tõuseb, siis vesiniku suhtes valents seevastu väheneb. Valentsühikute kogusumma vesiniku ja hapniku suhtes võrdub alati 8-ga. Viimane asjaolu annab võimaluse määrata mittemetallide valentsi nii hapniku kui ka vesiniku suhtes. Näiteks teades, et lämmastiku maksimaalne valents hapniku suhtes on 5, leiame, et ta valents vesiniku suhtes peab olema 8 - 5 = 3, s.t. lämmastiku ühendil vesinikuga peab olema valem NH_3.

Alates IV perioodist võib perioodilisuse süsteemi iga rühma (peale VIII rühma ja nullrühma) jagada veel kaheks alarühmaks. Teise ja kolmanda perioodi elemendid nimetas Mendelejev tüüpilisteks elementideks. Keemilistelt omadustelt tüüpiliste elementidega sarnastest elementidest kujundatud alarühma suurtes perioodides nimetatakse antud rühmale iseloomulikuks pea-alarühmaks, teist alarühma aga kõrvalalarühmaks.

Pea-alarühma elemendid on tabelis paigutatud tüüpiliste elementide alla, kõrvalalarühma elemendid aga neist kas alla vasakule või alla paremale.

Erinevus pea- ja kõrvalalarühma elementide omaduste vahel avaldub kõige selgemini tabeli äärmistes rühmades. Nii moodustavad I rühma pea-alarühma (lisaks liitiumile ja naatriumile) kaalium, rubiidium, tseesium ja frantsium. Kõik need on ühevalentsed selgete metalliliste omadustega aktiivsed elemendid - lagundavad energiliselt vett, tekitades tugevaid leelisi.

Kõrvalalarühma elemendid vask, hõbe ja kuld on küll samuti metallid, kuid passiivsete keemiliste omadustega. Need elemendid võivad olla nii ühe-, kahe- kui ka kolmevalentsed.

VII rühmas on pea-alarühma elementideks mittemetallid fluor, kloor, broom ja jood, kõrvalalarühma elementideks aga mangaan, tehneetsium ja reenium, millel on ülekaalus hoopis metallilised omadused.

Elementide VIII rühm sisaldab kokku 9 keemilist elementi. Erinevalt teistest rühmadest sisaldab VIII rühm mingis perioodis 3 üksteisega sarnast elementi. Eelnevas toodud kaalutluste kohaselt peaks kõikide nende elementide maksimaalne valents hapniku suhtes olema 8. Tegelikult ongi õnnestunud saada mõningaid RO_4 tüüpi hapnikuühendeid (ruteeniumi ja osmiumi juures), kuid tavaliselt on nende elementide valents väiksem.

Vaadeldes elementide perioodilisuse süsteemis olevate elementide metallilisi ja mittemetallilisi omadusi, näeme, et pea-alarühmade elementide metallilised omadused kasvavad pidevalt vertikaalsetes ridades ülevalt alla. Nii on naatrium aktiivsem metall kui liitium, kaalium on aktiivsem naatriumist jne.

Elementide mittemetallilised omadused aga vertikaalsetes ridades ülevalt alla kahanevad pidevalt. Nii on kloor vähem aktiivne fluorist, jood vähem aktiivne broomist jne. Elementide metallilised omadused kahanevad ka reas vasakult paremale. Seetõttu võib ütelda, et metallid asetsevad perioodilisuse süsteemis vasakul all, mittemetallid aga paremal pool ülaval. Vasakult ülevalt paremale alla nurka läbi perioodilisuse süsteemi tabeli diagonaaljoone tõmbamisega võib tabelis olevad elemendid lahutada esimeses lähenduses metallideks ja mittemetallideks. Eraldusjoone kohtadel asetsevad elemendid kujutavad endast keemilistelt omadustelt amfoteerseid elemente.

Jagades niiviisi kõik keemilised elemendid perioodide, ridade ja rühmade järgi ühtseks süsteemiks, nägi Mendelejev igale keemilisele elemendile ette eraldi ruudu selles süsteemis. Sellesse ruutu kirjutas ta vastava elemendi keemilise sümboli, nimetuse, aatomkaalu ja järjenumbri aatomkaalude tõusu järgi korrastatud reas.

34. Perioodilisusseaduse tähtsus

Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemile lisatud seletuskirjas andis Mendelejev järgmised juhendid:

1) aatomkaalude kasvu järjekorras paigutatud keemilistel elementidel ilmneb selgelt nende omaduste perioodilisus;

2) on oodata veel paljude tundmatute lihtainete avastamist;

3) tundes keemilise elemendi analooge, on võimalik korrigeerida tema aatomkaalu õigsust;

4) mõned keemiliste elementide analoogid avastatakse viimaste aatomkaalude kaudu.

D.I. Mendelejevi poolt avastatud perioodilisusseadus ja elementide perioodilisuse süsteemi loomine võimaldasid luua mitte ainult teaduslikele alustele rajaneva elementide klassifikatsiooni, vaid ennustada ka uute, seni avastamata elementide olemasolu. Asetanud kõik tol ajal tuntud keemilised elemen-

did ritta nende aatomkaalude kasvu järjekorras, leidis Mendelejev, et kõik elemendid ei asunud sealjuures kohakuti oma keemiliste analoogidega. Et sellist olukorda saavutada, pidi ta jätma mõne koha tema poolt loodud tabelis täitmata. Mendelejev tegigi nii, ennustades seejuures mitme tol ajal veel avastamata keemilise elemendi olemasolu ja määrates samal ajal kindlaks nende elementide iseloomulikumad füüsikalis-keemilised omadused. Ja tõepoolest, peatselt järgnes Mendelejevi poolt teoreetiliselt ennustatud kolme elemendi avastamine looduses. 1875.a. avastati element gallium, mis osutus Mendelejevi poolt ennustatud ekaalumiiniumiks. 1879.a. avastati element skandium (Mendelejevi ekaboor) ja 1888.a. germaanium (Mendelejevi ekasiliitsium).

Elementide perioodilisuse süsteem oli esimeseks keemiliste ühendite loomulikuks klassifikatsiooniks. Ta näitas, et keemiliste elementide omadused ei ole juhuslikud, vaid seaduspärased, olles kindlaks määratavad elemendi kohaga perioodilisuse süsteemis. Elemendi koht perioodilisuse süsteemis võimaldab samal ajal kindlaks teha ka elemendi füüsikalis-keemilise iseloomustuse. Nii näiteks peab mingi keemilise elemendi aatomkaal olema keskmine teda ümbritsevate elementide aatomkaaludest. Näitena arvutame element magneesiumi aatomkaalu, lähtudes teda tabelis ümbritsevate elementide aatomkaaludest: Be = 9,01, Na = 22,99, Ca = 40,08, Al = 26,98. Nende aatomkaalude keskmine väärtus on:

$$\frac{9,01 + 22,99 + 40,08 + 26,98}{4} = 24,76,$$

mis tegelikust magneesiumi aatomkaalu suurusest 24,31 erineb õige vähe.

Elementide perioodilisuse süsteem võimaldab ära määrata ka keemiliste ühendite koostise ja valemi ning täpsustada elementide aatomkaale ja valentsi. Keemiliste elementide perioodilisuse seadus ja perioodilisuse süsteem on kaasaegse keemia ja füüsika põhialuseks.

Perioodid	Read	Elementid I	II	III	IV	V
I	1	**H** 1 Vesinik 1,0080				
II	2	**Li** 3 Liitium 6,940	**Be** 4 Berüllium 9,012	**B** 5 Boor 10,81	**C** 6 Süsinik 12,011	**N** 7 Lämmastik 14,007
III	3	**Na** 11 Naatrium 22,99	**Mg** 12 Magneesium 24,31	**Al** 13 Alumiinium 26,98	**Si** 14 Räni 28,09	**P** 15 Fosfor 30,974
IV	4	**K** 19 Kaalium 39,102	**Ca** 20 Kaltsium 40,08	**Sc** 21 Skandium 44,96	**Ti** 22 Titaan 47,90	**V** 23 Vanaadium 50,94
	5	**Cu** 29 Vask 63,54	**Zn** 30 Tsink 65,37	**Ga** 31 Gallium 69,72	**Ge** 32 Germaanium 72,59	**As** 33 Arseen 74,92
V	6	**Rb** 37 Rubiidium 85,47	**Sr** 38 Strontsium 87,62	**Y** 39 Ütrium 88,905	**Zr** 40 Tsirkoonium 91,22	**Nb** 41 Nioobium 92,91
	7	**Ag** 47 Hõbe 107,870	**Cd** 48 Kaadmium 112,40	**In** 49 Indium 114,82	**Sn** 50 Tina 118,69	**Sb** 51 Antimon 121,75
VI	8	**Cs** 55 Tseesium 132,905	**Ba** 56 Baarium 137,34	**La** * 57 Lantaan 138,91	**Hf** 72 Hafnium 178,49	**Ta** 73 Tantaal 180,95
	9	**Au** 79 Kuld 196,97	**Hg** 80 Elavhõbe 200,59	**Tl** 81 Tallium 204,37	**Pb** 82 Plii 207,19	**Bi** 83 Vismut 208,980
VII	10	**Fr** 87 Frantsium [223]	**Ra** 88 Raadium [226]	**Ac** ** 89 Aktiinium [227]	**(Th)**	**(Pa)**

* LANTA

58	59	60	61	62	63	64
Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**
Tseerium	Praseodüüm	Neodüüm	Promeetium	Samaarium	Euroopium	Gadoliinium
140,12	140,91	144,24	[147]	150,35	151,96	157,25

** AKT

90	91	92	93	94	95	96
Th	**Pa**	**U**	**Np**	**Pu**	**Am**	**Cm**
Toorium	Protaktiinium	Uraan	Neptuunium	Plutoonium	Ameriitsium	Kuurium
232,038	[231]	238,03	[237]	[242]	[243]	[247]

PERIOODILISUSE SÜSTEEM

rühmad	VI	VII	VIII			0	Elektronikihid
		(H)				**He** 2 Heelium 4,003 2	K
	8 **O** 6 2 Hapnik 16	9 **F** 7 2 Fluor 19				**Ne** 10 Neoon 20, 183 8 2	L K
	16 **S** 6 8 2 Väävel 32,064	17 **Cl** 7 8 2 Kloor 35,453				**Ar** 18 Argoon 39 948 8 8 2	M L K
	Cr 24 1 13 8 Kroom 51,996 2	**Mn** 25 2 13 8 Mangaan 54,94 2	**Fe** 26 2 14 8 Raud 55,85 2	**Co** 27 2 15 8 Koobalt 58,93 2	**Ni** 28 2 16 8 Nikkel 58,71 2		N M L K
	6 18 8 34 **Se** 2 Seleen 78,96	7 18 8 35 **Br** 2 Broom 79,909				**Kr** 36 8 18 8 Krüptoon 83,80 2	N M L K
	Mo 42 1 13 18 8 Molübdeen 95,94 2	**Tc** 43 1 14 18 8 Tehnetsium [97] 2	**Ru** 44 1 15 18 8 Ruteenium 101,1 2	**Rh** 45 1 16 18 8 Roodium 102,905 2	**Pd** 46 0 18 18 8 Pallaadium 106,4 2		O N M L K
	6 18 18 8 52 **Te** 2 Telluur 127,60	7 18 18 8 53 **I** 2 Jood 126,90				**Xe** 54 8 18 18 8 Ksenoon 131,30 2	O N M L K
	74 2 12 32 18 **W** 8 Volfram 183,85 2	75 2 13 32 18 **Re** 8 Reenium 186,2 2	76 2 14 **Os** 32 18 8 Osmium 190,2 2	77 2 15 **Ir** 32 18 8 Iriidium 192,2 2	78 1 17 **Pt** 32 18 8 Plaatina 195,09 2		P O N M L K
	6 84 18 32 18 8 2 **Po** Puloonium [210]	7 85 18 32 18 8 2 **At** Astaat [210]				86 8 **Rn** 18 32 18 8 Radoon [222] 2	P O N M L K
	(U)						Q P O N M L K

NIIDID

65 2 8 **Tb** 27 Terbium 158,92	66 2 8 **Dy** 28 Düsproosium 162,50	67 2 8 **Ho** 29 Holmium 164,930	68 2 8 **Er** 30 Erbium 167,26	69 2 8 **Tm** 31 Tuulium 168,93	70 2 8 **Yb** 32 Üterbium 173,04	71 2 9 **Lu** 32 Luteetsium 174,97	P O N M L K

NIIDID

97 2 8 **Bk** 27 32 Berkeelium [247]	98 2 8 **Cf** 28 32 Kaliforniumi [248]	99 2 8 **Es** 29 32 Einsteinium [254]	100 2 8 **Fm** 30 32 Fermium [253]	101 2 8 **Md** 31 32 Mendeleevium [256]	102 2 8 **No** 32 32 Nobeelium [255]	Nurksulgudes on antud kõige püsivamate isotoopide massiarvud	Q P O N M L K

Tartu Ülikooli Raamatukogu
RAAMATUKOGU

VIII. RADIOAKTIIVSUS JA AATOMI EHITUS

35. Radioaktiivsus ja radioaktiivne lagunemine

Uurides mõnede ainete fosforestsentsi omadusi, avastas prantsuse füüsik Henri Becquerel täiesti juhuslikult 1896.a., et uraan ja tema ühendid kiirgavad nähtamatuid kiiri, mis avaldavad toimet valguskiirguse kaitseks musta paberiga kaetud fotopaberile. Abielupaar Marie ja Pierre Curie'd leidsid seejärel, et puhta uraanoksiidiga võrreldes kiirguvad mõningad uraanimaagid tunduvalt tugevamalt, kuigi esimeses on uraani protsentuaalne sisaldus suurem. Selliste nähtuste selgitamisel avastasid nad 1898.a. uraanipigimaagis kahe uue elemendi olemasolu. Nendeks olid poloonium ja raadium. Mõlema uue elemendi kiirgus oli võimsam uraanoksiidi omast.

Raadium, keemiline sümbol Ra, aatomkaal 226, on pehme, hõbedaläikeline, suure keemilise aktiivsusega metall. Keemilistelt omadustelt sarnaneb raadium baariumiga, asudes elementide perioodilisuse süsteemis II rühma pea-alarühmas. Looduses leidub raadiumi paljudes mineraalides, kuid seejuures ääretult väikestes kogustes. Kõige rikkalikumalt sisaldab raadiumi uraanipigimaak, milles ühe tonni kohta on raadiumi ainult 0,2 - 0,3 g. Raadiumi kõige iseloomustavamaks omaduseks on erakordselt tugev kiirgus, mis toimib kahjustavalt ka inimorganismile, hävitades selle kudesid. Marie Curie ettepanekul hakati seda kiirgust nimetama radioaktiivsuseks (sõna-sõnalt "kiirgamistegevus") ja vastavaid aineid radioaktiivseteks aineteks.

Radioaktiivse kiirguse uurimine näitas, et see ei ole homogeenne, vaid koosneb kolmest osast. Kreeka tähestiku esimeste tähtede järgi nimetatakse neid osi α-, β- ja γ-kiirteks. α-kiired kalduvad elektriväljas negatiivse pooluse poole. See ga on nad positiivse laenguga osakesed. Uurimised on näidanud et α-kiired koosnevad heeliumi aatomi tuumadest, millel on 2 positiivset elementaarlaengut ja aatomkaal 4. Nende osakeste liikumiskiirus on 14000 - 20000 km/sek, osakeste tee pikkus õhus ulatub 2,5 - 8,2 cm-ni, misjärel, liites endaga 2 elekt-

roni, muutuvad nad neutraalseteks heeliumi aatomiteks.

β -osakesed kujutavad endast elektronide voogu, mis elektriväljas kalduvad positiivse pooluse poole. β-osakeste liikumiskiirus ulatub kuni 290000 km/sek, läbitungimisvõime õhus kuni 1 meetrini.

Kolmas kiirguse liik γ-kiirgus on äärmiselt lühilaineline (0,4 - 0,005 Å) elektromagnetiline kiirgus. Seda kiirgust ei mõjuta ei elektri- ega magnetväli. Ta levib valguse kiirusega (300000 km/sek) ja on ligikaudu 10 korda suurema läbitungimisvõimega kui β-osakesed.

Olles selliselt lahti mõtestanud radioaktiivse kiirguse olemuse, võib defineerida konkreetsemalt ka radioaktiivsuse kui mõiste.

Radioaktiivsuseks nimetatakse spontaanset katkestamatut kiirguse eraldumist mõningatest keemilistest elementidest. Sellega kaasneb ühtede elementide pidev muundumine teisteks.

Radioaktiivne kiirgus ei sõltu välistingimustest (temperatuurist, rõhust, katalüsaatoritest jne). Radioaktiivsel lagunemisel eraldub soojust. Nii eraldab 1 gramm raadiumi tunnis 0,137 kcal soojust. Selline soojushulk vastab 3700000 kcal eraldumisele 1 g raadiumi täielikul lagunemisel. Võrdluseks olgu öeldud, et 1 g kvaliteetset kivisütt eraldab täielikul põlemisel ligikaudu 8 kcal soojust.

Radioaktiivne kiirgus ioniseerib oma teel läbitavat õhku. Suurim ioniseeriv toime on α-osakestel. Nii ioniseerib α-osakene ühe cm pikkusel teekonnal õhus ligikaudu 100000 õhu molekuli. β- ja γ-kiirguste ioniseerimisvõime on α-osakeste omast keskmiselt väiksem vastavalt 100 ja 10000 korda.

Radioaktiivseid elemente ja nende isotoope tuntakse tänapäeval rohkesti. Lagunemisel eraldavad puhtad radioaktiivsed elemendid alati kas ainult α- või β-kiirgust, millele võib kaasneda γ-kiirgus. Asjaolu, et raadiumi ja uraani lagunemisel täheldati üheaegselt nii α-, β- kui ka γ-kiirguse olemasolu, viitab sellele, et nende ainete juures esineb samaaegselt mitu järkjärgulist radioaktiivse lagunemise protsessi, s.t. on tegemist radioaktiivse lagunemise reaga.

Nii selgus näiteks, et keemiliselt puhas raadium kiirgab ainult α - ja γ-kiirgust. Selle tulemusena moodustub raadiumist inertgaas radoon, aatomkaaluga 222:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn.$$

Eespool esitatud reaktsioon on tüüpiliseks tuumareaktsioonide kirjutamise näiteks. Selliste reaktsioonide kirjutamisel näidatakse tavaliselt keemiliste sümbolite juures vasakul all nurgas elemendi positiivne tuumalaeng (järjenumber), vasakul ülal aga elemendi massiarv (täisarvuni ümardatud aatomkaal). α-osakene kirjutatakse sel juhul heeliumi aatomi tuumana (tuumalaeng 2, massiarv 4).

Radoon omakorda, eraldades α-kiirgust, laguneb heeliumiks ja polooniumiks. Viimane laguneb seejärel terveks reaks radioaktiivseteks aineteks, kuni lõpp-produktina moodustub püsiv mitteradioaktiivne plii isotoop.

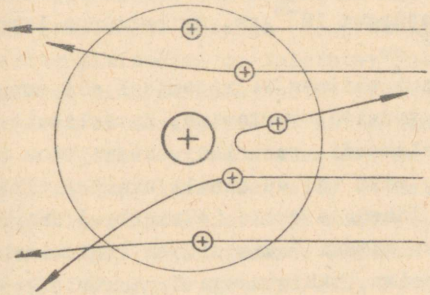
Aega, mille jooksul laguneb pool esialgsest radioaktiivse elemendi kogusest, nimetatakse tema poolestusajaks. Raadiumil on poolestusajaks 1580 aastat, radoonil 4 ööpäeva. Uraani poolestusaeg on aga eelmistega võrreldes tohutult suur - ligikaudu 4,5 miljardit aastat.

36. Aatomi ehituse põhimõisted: aatomituum, elektronid

Pärast radioaktiivsuse avastamist köitsid selliste ainete poolt eraldatavad kiired paljude teadlaste tähelepanu. Eriti suurt huvi pakkusid seejuures α-osakesed. Omades suurt positiivset laengut ja massi ning olles märkimisväärse liikumiskiirusega, põhjustasid eelkõige α-osakesed oma teekonnal õhus teiste molekulide või aatomitega kokku põrgates mitmesuguseid muudatusi nendes. Viimane asjaolu ilmnes ka juba α-osakese kõige suuremas õhu ioniseerimisvõimes.

Arvukaid katseid α-osakestega tegi ka kuulus inglise õpetlane Ernest Rutherford. Aastal 1911 pani ta tähele, et asetanud α-osakeste teele õhukese metallplaadi, läbis enamik α-osakesi selle täiesti sirgjooneliselt, kuigi nad pidid kohtama sadu tuhandeid aatomeid. Väiksem osa α-osakesi kaldus

siiski sirgjoonelisest teest kõrvale ja üksikud osakesed põrkusid isegi tagasi. Katseist järeldas Rutherford, et:



1) suurema osa aatomi ruumalast võtab enda alla tühi ruum, mille α-osakene võib vabalt läbida,

2) aatomi sisemuses peab paiknema suure positiivse laenguga ja suure massiga osakene, mis sunnib α-osakest kõrvale kalduma sirgjooneliselt teelt või isegi tagasi põrkuma, kui α-osakese tee kulgeb vahetult selle aatomi sisemuses oleva osakese suunas. Seda positiivselt laetud osakest nimetas Rutherford aatomituumaks.

Elektronide olemasolu aatomites tõestati veelgi varem. Juba aastal 1895 väitis saksa füüsik Helmholtz, et elekter, nagu aatomgi, koosneb negatiivselt laetud elektriosakestest "elektri aatomitest", mida ta nimetas elektronideks. Katoodkiirguse uurimine viis järeldusele, et elektrone eraldub kõige mitmekesisematest ainetest ja seega kuuluvad nad kõikide aatomite koosseisu. Aastal 1909 määras inglise õpetlane Millikan kindlaks elektroni laengu suuruse. Selleks osutus $e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ kulonit. Elektroni laeng on kõige väiksem kindlakstehtud elektrilaengu suurus ja see on võetud elektrilaengu ühikuks tähistusega $e = (-1)$. Elektroni mass on 1/1840 vesiniku aatomi massist.

Elektronide ja aatomituuma avastamine võimaldas luua juba esialgse kujutluse aatomi ehitusest. Nii esitaski Rutherford aastal 1911 esimese aatomimudeli (nn. planetaarne aatomimudel). Selle kujutluse järgi on aatomi keskuses, võrreldes aatomi koguruumalaga, väga väike, kuid suure tihedusega (tuumaaine tihedus ületab 10^{14} g/cm^3, s.o. 1 mm^3 tuumaainet kaalub üle 100 tuhande tonni) positiivselt laetud aatomituum, mille ümber tiirlevad erinevatel orbiitidel elektronid. Elektronide arv võrdub tuuma positiivse laengu suurusega, seetõttu aatom ise on neutraalne.

Aatomite, elektronide ja aatomituumade tegelikud mõõtmed on kaduvväikesed. Nii on näiteks vesiniku aatomi läbimõõt suurusjärgus üks sajamiljondik cm (10^{-8} cm). Teiste, raskemate elementide aatomid on sellest suurusest ligikaudu 2 - 3 korda suuremad, s.t. ikkagi suurusjärgus 10^{-8} cm, aatomituuma läbimõõduks on aga 10^{-13} - 10^{-12} cm.

Järgmiseks sammuks aatomi ehituse selgitamisel oli aatomituumades prootonite ja neutronite avastamine. Katseliselt tõestati, et kõige kergema elemendi, vesiniku aatomi tuum on ka kõige lihtsama ehitusega, sest tal on ainult üks positiivne laeng ja ka tema mass on lähedane ühele (süsiniku-) ühikule. Seepärast hakati vesiniku aatomi tuuma pidama lihtsaimaks osakeseks ja nimetati prootoniks, tähistusega H. Aastal 1919 tõestas Rutherford, et prootonid on ka teiste aatomite tuumades. Juhtides α-osakesi lämmastiku aatomitele, leidis ta, et osa α-osakesi neeldub lämmastiku aatomites ja toimunud kokkupõrke tulemusena tekib uus, hapniku aatom. Ühtlasi eraldub seejuures vesiniku aatomi tuum - prooton:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}H \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H.$$

Rutherford tuli järeldusele, et tekkinud prooton on α-osakestega pommitamise tagajärjel eraldunud tuumakilluke. Nii tema kui ka teiste õpetlaste analoogiliste katsete põhjal jõuti järeldusele, et kõikide elementide aatomituumade koostises leiduvad prootonid, s.t. vesiniku aatomi tuumad, mille tuumalaeng on +1 ja mass ligikaudu 1 süsinikuühik. Ühtlasi muundati nende katsete tulemusena keemilisi elemente esmakordselt kunstlikult, s.t. toimusid esmakordsed kunstlikud tuumareaktsioonid.

Edasiseks tähtsaks sammuks aatomituuma struktuuri mõistmisel oli neutronite avastamine. 1930.a. täheldasid mitmed õpetlased (Bothe, Becker, abielupaar Irene ja Frederic Joliot-Curie'd), et berülliumi aatomid saadavad α-osakestega pommitamisel välja erakordse läbitungimisvõimega tundmatuid kiiri. Nende kiirte olemuse tegi 1932.a. kindlaks inglane Chadwick. Selgus, et need kiired kujutavad endast neutraalsete osakeste voogu:

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n.$$

Need eraldunud osakesed, mis tuumalaengu puudumise tõttu said nimetuseks neutronid, on oma massilt praktiliselt võrdsed prootonite massiga (tegelikult veidi raskemad). Nende suur läbitungimisvõime on seletatav just neutraalsusega, mistõttu neid ei pidurda nende poolt läbitavate aatomite laengud, välja arvatud neutronite ja aatomituumade vahetud kokkupõrked.

Asjaolu, et ka neutroneid on võimalik aatomituumadest välja lüüa, viitab sellele, et neidki on igas aatomituumas. Seega loodi prootonite ja neutronite avastamisega ka küllaldane selgus aatomituumade ehituse kohta. Üldise tunnustuse leidis nõukogude füüsiku D.D. Ivanenko poolt 1932.a. esitatud teooria, mille põhiteesid seisnevad järgnevas:

1) kõikide keemiliste elementide aatomituumad koosnevad prootonitest ja neutronitest,

2) prootonite ja neutronite koguarvu nimetatakse tuuma massiarvuks ja see võrdub täisarvuni ümardatult elemendi aatomkaaluga,

3) prootonite arv võrdub tuumalaenguga ja järjenumbriga elementide perioodilisuse süsteemis,

4) neutronite arv võrdub massiarvu ja elemendi järjenumbri vahega: N = M - Z, kus

M - tuuma massiarv (aatomkaal),

Z - prootonite arv (järjenumber),

N - neutronite arv.

Rutherfordi aatomimudelit arendas edasi taani füüsik Niels Bohr. Selleaegne füüsika võimaldas kindlaks teha, et elektronid asuvad aatomituuma ümber elektronkattes kihtidena, nn. elektronkestana. Bohr tõestas, et elektronid ei asetse ümber aatomituuma mitte juhuslikel, vaid täiesti kindlatel orbiitidel. Kuna tuumast kaugemal olevatel elektronidel on suurem liikumisenergia kui tuumale lähemal olevatel elektronidel, siis võib öelda, et elektronid liiguvad ümber tuuma mitmesugusel energeetilisel tasemel ehk energianivool. Ühel elektronkihil asetsevad elektronid on ühesuguse energeetilise tasemega, s.t. asetsevad samal energianivool. Aatomi kogu elektronkate

jaguneb mitmeks kihiks, mida tähistatakse tähtedega K, L, M, N jne. (alates aatomituumale kõige lähemal olevast kihist).

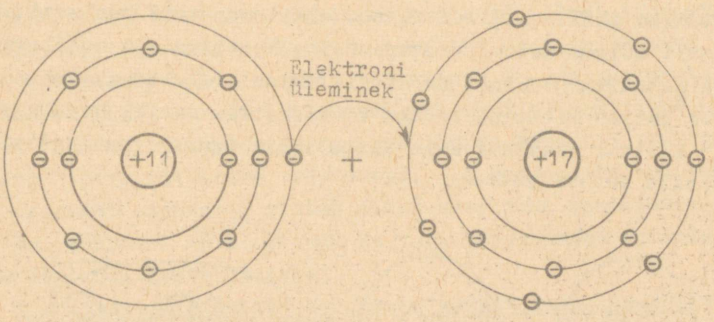
Elektronide jaotust üksikutel elektronkihtidel iseloomustab järgmine seaduspärasus: kõige suurem elektronide arv, mis võib täita iga elektronkihi, on väljendatav valemi $2n^2$ abil, kus n on kihi number. Nii võib tuumale kõige lähemal kihil K olla ainult 2 elektroni, teisel kihil 8, kolmandal 18 jne. See juures ei ole kõige välimises elektronkihis kunagi üle 8 ja eelviimases rohkem kui 18 elektroni.

37. Valentsi mõiste selgitamine aatomi ehituse seisukohalt

Keemiliste elementide aatomite võime reageerida üksteisega ja avaldada seejuures kindlat valentsi on tihedas seoses aatomi sisemise ehitusega. Aatomi ehituse teooria loomine andis võimaluse selgitada ka keemiliste ühendite tekkepõhjusi.

Aatom on keemiliselt inertne, kui tema kõige välimine elektronkiht on maksimaalselt küllastatud, s.t. kui seal on 8 elektroni (I perioodi elementidel 2 elektroni). Selline elektronkatte struktuur on kõikidel nullrühma elementidel - inertgaasidel. Seetõttu ongi viimased keemiliselt täiesti passiivsed - neil pole vajadust võtta juurde või ära anda elektrone selleks, et muuta oma elektronkatte struktuuri küllastatuks.

Ülejäänud elementide keemilise aktiivsuse tingib seevastu aga nende aatomite välise elektronkesta ebapüsiv struktuur. Aatomituuma ümber tiirlevaid elektrone tõmbab aatomituum külge erineva jõuga. Kõige väiksem külgetõmbejõud on tuumast kõige kaugemal, välimises elektronkihis olevatele elektronidele. Seetõttu toimub sageli aatomite üksteisele liginemisel ühtede aatomite välise elektronkihi elektronide üleminek teiste aatomite välisesse elektronkihti. Aatom, mis kaotab elektrone, muutub seejuures positiivselt laetud iooniks, elektrone vastuvõttev aatom aga negatiivselt laetud iooniks. Alljärgnevalt olgu esitatud vastav näide naatriumi ja kloori aatomitega:



Na aatom Cl aatom

Naatriumi aatomil, mille välimisel elektronkihil on üksainus elektron, on stabiilsuse saavutamise lihtsaimaks viisiks loovutada see elektron; sel juhul muutub senine eelviimane elektronkiht 8 elektroniga välimiseks kihiks. Kloori aatomil aga vastupidi on otstarbekohasem võtta välimisele elektronkihile veel juurde 1 elektron, millega ta saavutab samuti stabiilse elektronkihi struktuuri. Seejuures aga muutuvad nii naatriumi kui ka kloori aatomid neutraalsetest aatomitest ioonideks. Naatrium positiivselt laetud Na^+-iooniks, kloor negatiivselt laetud Cl^--iooniks. Pärast sellist aatomite üleminekut positiivselt ja negatiivselt laetud osakesteks moodustub viimaste vastastikuse külgetõmbejõu toimel keemiline ühend NaCl.

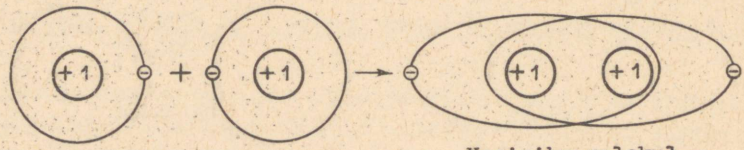
Elektronvõrranditena toimuvad siinjuures järgmised reaktsioonid:

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

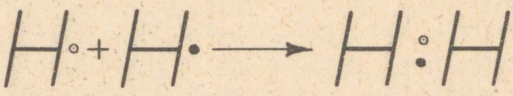
Keemiliselt sel teel kujundatud ioonide vahelist sidet nimetatakse <u>iooniliseks ehk elektronvalentseks</u> sidemeks. Pealeioonilise sideme esineb veel ka teine tähtis sidemete liik - kovalentne ehk atomaarne side. Sel juhul ei esine ei üksikute

elektronide äraandmist ega ka vastuvõtmist aatomite poolt, vaid side aatomite vahel tekib nn. ühiste elektronpaaride moodustumise abil. Sellised ühised elektronpaarid kuuluvad samaaegselt mõlema aatomi elektronkatte koostisse ja pöörlevad mõlema aatomituuma ümber. Selliseid ühiseid elektronpaare moodustavad paljud lihtained, nagu vesinik, lämmastik, hapnik jt.

Näitena vaatleme siin ühise elektronpaari moodustumist vesiniku aatomi juures.



Vesiniku aatomid Vesiniku molekul



Vesiniku aatomid Vesiniku molekul

Näitest selgub, et otstarbekohasem on antud juhul ühise elektronpaari moodustamine, mis kuulub samaaegselt mõlemale aatomile ja kindlustab seejuures molekulile stabiilse elektronkatte struktuuri.

Eespool toodust selgub, miks gaasiliste lihtainete, nagu vesiniku, hapniku, lämmastiku jt. molekulis on 2 aatomit.

Keemilise ühendi molekulis tekkivat keemilist sidet (ioonilist või kovalentset) nimetatakse valentssidemeks. Elektronid, mis moodustavad aatomi välise elektronkihi ja põhjustavad elemendi valentsi olemasolu, nimetatakse valentselektronideks.

Valentsiks nimetatakse seega keemiliste elementide aatomite omadust keemilise ühendi tekkimisel juurde võtta või ära anda elektrone või loovutada elektrone mõlemale aatomituumale ühiste elektronpaaride moodustamiseks.

38. Aatomi ehitus ja perioodilisusseadus

Aatomi ehituse tundmaõppimine andis võimaluse täpsustada ka perioodilisusseadust. Inglise teadlane Moseley tõestas, et mitte aatomkaal, vaid elemendi tuumalaeng on põhisuuruseks, mis määrab kindlaks antud elemendi füüsikalis-keemilised omadused. Elemendi tuumalaengu suuruse määrab kindlaks tema järjenumber perioodilisuse süsteemis, ja tõepoolest, ei tunta kaht erinevat elementi, millel oleks ühesugune tuumalaeng.

Sel põhjusel võib esitada ka uue, täpsustatud formuleeringu perioodilisusseadusele:

Keemiliste elementide omadused, samuti ka nende poolt moodustatud liht- ja liitainete omadused, on perioodilises sõltuvuses nende aatomite tuumalaengute suurusest.

Elementide keemiliste omaduste perioodilise muutmise aluseks on aatomite välise elektronkihi elektronide arvu perioodiline muutumine. Nii on kõikidel halogeenidel tuumast kaugemas elektronkihis 7 elektroni, kõikidel leelismetallidel 1 elektron jne. Valentselektronide arv muutub perioodiliselt, mistõttu muutub perioodiliselt ka nende elementide valents ja ühendite iseloom.

Ühes alarühmas olevate keemiliste elementide omaduste erinevus (näiteks fluor, kloor, broom, jood) on tingitud nende aatomite erinevast elektronkihtide arvust. Nii on fluori aatomil 2, kloori aatomil 3, broomi aatomil 4 ja joodi aatomil 5 elektronkihti.

Elektronkihtide arv aatomis vastab selle aatomi perioodi numbrile. Valentselektronide arv vastab pea-alarühmade puhul perioodilisuse süsteemi rühma numbrile. Pea-alarühma elementidel on kõik valentselektronid paigutatud välisesse elektronkihti, kõrvalalarühma elementidel ja 8. rühma elementidel on osa neist paigutatud ka sisemistesse elektronkihtidesse.

Seoses perioodilisusseaduse ja perioodilisuse süsteemi uue tõlgendamisega aatomi ehituse seisukohtadelt selgusid ka kõikide "erandite" põhjused elementide paigutamisel elementide perioodilisuse süsteemi. Nii näiteks on element telluuril suurem aatomkaal (128) kui element joodil (127), kuid sellele vaa-

tamata peab ta tabelis paiknema eespool joodi, kuna tema tuumalaeng on 52, joodil aga 53. Sama olukord on ka argooni (aatomkaal 40) ja kaaliumiga (39) jne.

39. Isotoopide mõiste

Kuni 1910. aastani eeldati, et aatomite liike on niisama palju nagu keemilisi elemente. Rida avastusi füüsikas ja keemias, eriti radioaktiivsuse avastamine ja selle põhjal tehtud järeldused, lükkasid selle oletuse ümber. Osutus, et mitte kõikidel ühe ja sama keemilise elemendi aatomitel pole ühesugune mass, kuigi neil on ühesugune tuumalaeng. Nii tegi 1910. inglise õpetlane Soddy kindlaks terve rea erinevate aatomkaaludega, kuid samade keemiliste omadustega elementide olemasolu. Näiteks selgus, et uraani radioaktiivsuse rea lagunemise lõpp-produktiks on plii aatomkaaluga 206, samal ajal kui tavalise, loodusliku plii aatomkaal on 207,2. Selliseid keemiliste elementide teisendeid hakati nimetama isotoopideks (kreeka keeles "samal kohal asuv").

Seega nimetatakse isotoopideks keemilise elemendi teisendeid, millel on ühesugune tuumalaeng, kuid erinevad massiarvud. Isotoopidel on aatomituumades võrdne arv prootoneid, kuid erinev arv neutroneid. Keemiliste elementide aatomkaalud elementide perioodilisuse süsteemis on looduslike isotoopide aatomkaalude keskmised.

Looduslikke isotoope on enamikul keemilistest elementidest, seejuures sageli rohkearvuliselt. Looduslik kloor sisaldab alati 75% isotoopi aatomkaaluga 35 ja 25% isotoopi aatomkaaluga 37. Keskmine kloori aatomkaal on seega 35,457 ehk 35,5. Raua isotoope on neli: aatomkaaludega 54, 56, 57 ja 58. Loodusliku raua aatomkaal on 55,85.

1933.a. avastati vesiniku isotoop aatomkaaluga 2 ja eraldati "raske vesi", mille koostises oli raske vesinik. Seda vesiniku isotoopi hakati nimetama deuteeriumiks ja tähistama sümboliga D. Raske vesi erineb oma füüsikalistelt omadustelt mõningal määral tavalisest veest. Looduslikus vees on rasket vett ca 0,02%.

Vesiniku kolmandaks isotoobiks on üliraske vesinik, triitium, aatomkaaluga 3. Oma iseloomult on triitium radioaktiivne vesiniku isotoop, poolestusajaga 12,5 aastat. Triitiumi tuumas on üks prooton ja kaks neutronit. Triitium tekib vaheproduktina vesinikupommi plahvatusel.

1962.a. ja 1963.a. õnnestus kunstlikult valmistada ka vesiniku radioaktiivseid isotoope, aatomkaaludega 4 ja 5, mille tuumas on üks prooton ja vastavalt 3 ja 4 neutronit.

Isotoopide uurimisel avastati, et mõned erinevate keemiliste elementide massiarvud võivad olla ühesugused. Niisuguseid ühesuguste massiarvudega, kuid erinevate tuumalaengutega aatomeid nimetatakse isobaarideks. Nii näiteks on isobaarideks $^{40}_{19}K$ ja $^{40}_{20}Ca$.

IX. VESINIK

30. Vesinik looduses

Juba 16. sajandi algul täheldati mingi põleva gaasi eraldumist väävelhappe toimel rauasse. Tuntud inglise keemik ja filosoof Robert Boyle, kes samuti uuris seda põlevat gaasi, pani tähele, et gaas hõrendatud atmosfääris ei põle. 1781.a. leidis inglise õpetlane Henry Cavendish, et selle gaasi põletamisel suletud atmosfääris moodustub vesi. Kuid alles 1783.a. õõestas prantslane Antoine Lavoisier, et selle põleva gaasi ainsaks põlemisproduktiks on vesi. Lavoisier nimetas gaasi vesinikuks (Hydrogenium), kreeka sõnadest hydro (vesi) ja genon (tekitama).

Vesinikku, elementide perioodilisuse süsteemi esimest elementi, esineb vabas olekus looduses ainult tähtsusetul hulgal. Koos teiste gaasidega eraldub vesinikku vulkaanidest ja nafta sootmise juures puuraukudest. Vesinikku esineb vähesel määral atmosfääris. Päikese ja paljude tähtede põhimass koosneb vesinikust. On huvitav märkida, et kaasaegsete andmete kohasèlt igast maailmaruumis esinevast 100 aatomist on 97 vesiniku aato-

mid ja ainult 3 kõikide ülejäänud elementide omad.

Seotud kujul on vesinikku paljude keemiliste ühendite koostises, nagu vees, paljudes maakides ja mineraalides, looduslikus gaasis ja naftaühendites, kõikides loom- ja taim organismides jm.

41. Vesiniku saamine

Laboratoorselt saadakse vesinikku metallilise tsingi rea geerimisel lahjendatud hapetega (soolhape või väävelhape):

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2,$$
$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

Seda tehakse tavaliselt spetsiaalses aparaadis, nn. Kippi aparaadis.

Vesinikku võib saada samuti mõningate metallide (Na, K, Ca külmalt; Mg, Zn, Fe jt. kõrgetel temperatuuridel) reageerimisel veega, näiteks

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2.$$

Tööstuslikult toodetakse vesinikku mitmesugustel meetoditel, näiteks vee elektrolüüsil. Vesiniku saamise põhitooraineks on ka loodusliku gaasi põhikomponent metaan CH_4. Veeauru ja metaani reageerimisel temperatuuril 1200°C või katalüsaatori juuresolekul 900°C juures toimub reaktsioon

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2.$$

Ka metaani termilisel lagundamisel temperatuuril 1100° tekib vesinik:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2.$$

Suur tööstuslik tähtsus vesiniku saamisel on ka nn. konversioonimeetodil. Veeaur juhitakse spetsiaalse konstruktsiooniga ahjudes, nn. gaasigeneraatorites läbi hõõguvate süte kihi. Ahjus toimub reaktsioon

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2.$$

Saadud süsinikoksiidi ja vesiniku segu nimetatakse tehnikas veegaasiks ja seda kasutatakse gaaskütusena. Kui ga eesmärgiks on vesiniku saamine, juhitakse moodustunud veegaas koos veeauruga üle hõõguva raud(III)oksiidi, mis katalüsaatorina toimides võimaldab reaktsiooni

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

kulgemist (nn. süsinikoksiidi konversioon).

Moodustunud süsinikdioksiid eraldatakse gaasisegust pesemisel veega 20 atmosfäärilisel rõhul. Järele jääb vesinik, mis vees ei lahustu.

Veegaasi konversioonil saadavat vesinikku kasutatakse põhiliselt toorainena sünteetilise ammoniaagi tootmisel.

Tööstuslikes kogustes võib vesinikku saada ka veeaurude juhtimisel üle 700°C kuumutatud raudlaastude:

$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2.$$

See nn. auru-raua meetod on vanim vesiniku saamise tööstuslik meetod ja on oma endise tähtsuse juba kaotanud.

2. Vesiniku füüsikalised ja keemilised omadused

Tavalistes tingimustes on vesinik värvuseta ja lõhnata gaas, sulamispunktiga -259,4°C ja keemispunktiga -240°C. Õhust on vesinik 14,5 korda kergem, olles kõige kergem gaas. Vees lahustub vesinik vähe: 0°C juures on vesiniku lahustuvus 2,15 mahuprotsenti. Seevastu on märkimisväärne aga vesiniku lahustuvus paljudes metallides (pallaadium, plaatina jt.). Et sellega kaasneb paljudel juhtudel metallide kristallstruktuuri muutus, mis viib kuni metallide purunemiseni, siis nimetatakse seda nähtust ka vesiniku korrosiooniks.

Võrreldes teiste gaasidega on vesinik kõige suurema soojusjuhtivusega (7 korda suurem kui õhul). Seda vesiniku oma-

dust kasutatakse ülivõimsate elektrimootorite jahutamiseks.

Kahest aatomist koosneval vesiniku molekulil on ühine stabiilne elektronpaar. Seetõttu on vesinik keemilistelt oma dustelt tavalistes tingimustes inertne lihtaine, mis reageerib otseselt ainult fluoriga. Kõrgete temperatuuride korral sinik aktiveerub. Kõige iseloomulikumaks vesiniku omaduseks on tema põlevus õhus ja hapnikus, mille tagajärjel tekib rea siooniproduktina vesi. Seejuures eraldub suur hulk soojust:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 136{,}8 \text{ kcal}.$$

Vesiniku süttimistemperatuur õhus on 600 - 800°. Süt timistemperatuur sõltub niiskusesisaldusest. Põlemistempera tuur põlemisel õhuhapnikuga on 1000 kraadi piires, hapniku ga põlemisel ~2500°C. Eriti tugev plahvatus toimub segu süü tamisel, mis koosneb ühest mahuosast hapnikust ja kahest mah osast vesinikust. Sellist segu nimetatakse paukgaasiks.

Peale vee on vesinikul veel teine hapnikuühend - vesini peroksiid valemiga H_2O_2 ehk H - O - O - H. Laboratoorselt saadakse vesinikperoksiidi lahjendatud väävelhappe toimel pe oksiidisse, näiteks baariumperoksiidisse

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2.$$

Puhas veevaba vesinikperoksiid on värvuseta siirupitaol ne nõrga kahealuselise happe omadustega vedelik, erikaal 1,4 Vesinikperoksiid on ebapüsiv aine ja laguneb kergesti reakts ooni

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 46 \text{ kcal}$$

kohaselt.

Vee ja alkoholiga seguneb vesinikperoksiid igas vahekor ras. Müügil on ta tavaliselt 3- ja 30-protsendiliste vesila hustena. Vesinikperoksiidi kõige iseloomulikumaks keemilisek omaduseks on oksüdeerimisvõime, mistõttu vesinikperoksiidi k sutatakse pleegitava ja desinfitseeriva vahendina. Samuti ka sutatakse kontsentreeritud vesinikperoksiidi lahuseid mõnin gate ainetega segatult plahvatussegude valmistamiseks.

3. Vesinik kui taandaja

Reaktsiooni, mille käigus mingi aine ühineb hapnikuga, nimetatakse hapendumiseks ehk oksüdatsiooniks. Vastupidist protsessi, s.o. reaktsiooni, mille juures aine kaotab hapniku, nimetatakse antud aine taandamiseks ehk redutseerimiseks.

Ainet, mis võtab teiselt ainelt ära hapniku, nimetatakse taandajaks ehk redutseerijaks.

Üheks taandajaks on ka vesinik. Kui juhtida vesinikku üle kuumutatud vask(II)oksiidi, toimub reaktsioon

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O.$$

Selles reaktsioonis on vesinik taandajaks, ta taandab vase vask(II)oksiidist metalliliseks vaseks. Vask(II)oksiid on seevastu hapendaja, ta hapendab vesiniku veeks. Seega hapendus- ja taandusreaktsioonid (redutseerimis- ja oksüdeerimisreaktsioonid) kulgevad alati koos.

Reaktsiooni, mille juures üks reageerivatest ainetest hapendub, teine aga taandub, nimetatakse hapendus- ja taandusreaktsiooniks (ehk redoksreaktsiooniks).

Elektronteooria seisukohalt lähtudes lähevad redoksreaktsioonides alati elektronid ühtedelt aatomitelt või ioonidelt üle teistele, kusjuures hapenduv aine loovutab elektrone, taanduv aine aga võtab neid juurde. Eeltoodud vask(II)oksiidi taandamisreaktsioon toimub järgmiste elektronvõrrandite kohaselt:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^0,$$
$$H_2^0 - 2e \longrightarrow 2H^+,$$
$$2H^+ + O^{2-} \longrightarrow H_2O.$$

Lõkkuvõttes: $H_2 + CuO \longrightarrow Cu + H_2O.$

Tutvume lühidalt hapendus- ja taandusreaktsioonide koeritsientide leidmise metoodikaga. Näitena olgu esitatud vesiniksulfiidi hapendumine väävelhappeks kloorhappe toimel.

Kirjutanud välja reaktsioonivõrrandi

$$\overset{5+}{HClO_3} + \overset{2-}{H_2S} \longrightarrow \overset{1-}{HCl} + \overset{6+}{H_2SO_4}$$

ja leidnud nii reaktsiooni astuvates kui ka reaktsioonis tekkinud ühendites elementide valentsid, näeme, et kloori valents reaktsiooni käigus muutub +5 kuni -1, väävli valents aga -2 kuni +6. Seega antud reaktsioonis kloor on hapendaja, väävel taandaja.

Võrrandi tasakaalustamiseks kirjutame välja elektronvõrrandid, mis aitavad leida koefitsiente valemitele:

$$\begin{array}{lll} \overset{5+}{Cl} + 6e \longrightarrow \overset{1-}{Cl} & | & 8. \\ \overset{2-}{S} - 8e \longrightarrow \overset{6+}{S} & | & 6. \end{array}$$

Et reaktsiooni astuvate ja reaktsiooni produktide molekulid on elektriliselt neutraalsed, peab väävli poolt loovutatav elektronide arv võrduma kloori poolt juurdevõetavate elektronide arvuga. See tingimus on täidetud, kui kuue molekuli vesiniksulfiidiga reageerib kaheksa molekuli kloorhapet. Ülalnimetatud arvud ongi otsitavateks reaktsioonivõrrandi koefitsientideks ja seega on võrrand kirjutatav järgmisel kujul:

$$8HClO_3 + 6H_2S \longrightarrow 8HCl + 6H_2SO_4.$$

44. Vesiniku kasutamine

Vesiniku kasutusalad tööstuses ja tehnikas on väga ulatuslikud. Nii kasutatakse teda ühe lähteainena sünteetilise ammoniaagi valmistamisel, millest omakorda valmistatakse lämmastikhapet ja lämmastikväetisi. Vesinikku kasutatakse sünteetiliste mootorkütuste tootmiseks. Toiduainetetööstuses kasutatakse vesinikku vedelate rasvade muutmiseks tahketeks rasvadeks (nn hüdrogeenimine). Metallurgias kasutatakse vesinikku mõningate haruldaste metallide tootmisel nende metallide taandamisega oksiididest. Vesiniku ja hapniku kõrgetemperatuurilist leeki

kasutatakse raskesti sulavate metallide sulatamiseks, metallide lõikamiseks, keevitamiseks, puurimiseks jne.

Kerguse tõttu kasutatakse vesinikku stratostaatide ja meteoroloogiliste sondide täitmiseks, mille abil uuritakse atmosfääri ülakihte.

Tänapäeval on tehtud ka katseid vesiniku otseseks kasutamiseks sisepõlemismootorite kütusena.

I. HALOGEENID

15. Halogeenide üldiseloomustus

Halogeenideks nimetatakse elemente fluor, kloor, broom ja jood. Halogeenid reageerivad otseselt metallidega, moodustades soole. Sellest ka nende nimetus. Sõna "halogeen" tuleneb kreeka keelest ja tähendab tõlkes "soola tekitav". Halogeene nende keemilise aktiivsuse tõttu looduses vabalt ei esine.

Halogeenide tähtsamad füüsikalised omadused on esitatud tabelis

Tabel 2

Halogeenide füüsikalised omadused

Keemiline valem	Molekulkaal (ümardatud)	Agregaatolek	Värvus	Sulamispunkt °C	Keemispunkt °C	Erikaal
Fluor F_2	38	gaasiline	rohekaskollane	-218	-188	1,11 (vedel)
Kloor Cl_2	71	gaasiline	kollakasroheline	-101	-34	1,57 (vedel)
Broom Br_2	160	vedel	punakaspruun	-6	+59	3,12
Jood I_2	254	tahke	mustjasviolett	+113	+184	4,93

Halogeenid kuuluvad elementide perioodilisuse süsteemi seitsmenda rühma pea-alarühma. Nende aatomites 7-elektroniline väliskiht tingib nende suure keemilise aktiivsuse metallide suhtes. Kõige aktiivsem halogeen on fluor, millele järgnevad kloor, broom ja jood. Fluor reageerib absoluutselt kõikide metallide ja mittemetallidega, isegi inertgaasidega. Nii õnnestus 1962. - 63. aastal saada ühendeid KrF_4, XeF_2, Xe_2F_6. Kummikindad ja kummipõlled võivad fluoriga kokku puutudes põlema süttida. Nahale sattudes põhjustab fluor väga raskesti paranevaid põletushaavu, hingamisteedesse sattudes aga sageli surmaga lõppevaid kahjustusi. Seetõttu peab fluoriga töötamisel tarvitusele võetama kõige rangemad ettevaatusabinõud. Fluor on aga ka elusorganismile vajalikuks koostisosaks. Nii on fluoriühendeid luustikus, eriti hambaemaili koostises. Vajaliku hulga fluori omastab organism tavaliselt joogiveest, kus fluoriühendite sisaldus on keskmiselt, arvestatuna vaba fluori peale, 0,2 grammi 1 tonni vee kohta.

Fluoriühendeid, nagu fluorvesinikhapet jt., kasutatakse klaasitööstuses süsivesinike fluoriderivaatide valmistamiseks, mida tehnikas kasutatakse määrdeainete, tuntud plastmasside (näiteks teflooni), külmutusvedeliku freooni jms. valmistamiseks.

Broom on tavalisel temperatuuril punakaspruuni värvusega vedelik. Ta on halva lõhnaga ja väga mürgine, tema aurud ärritavad tugevasti silma limanäärmeid ja hingamisteede limaskesti. Teatud broomiühendeid kasutatakse aga meditsiinis närvisüsteemi rahustavate vahenditena, nagu naatrium- ja kaaliumbromiide.

Laialdaselt kasutatakse ka hõbebromiidi. Valguse toimel laguneb AgBr kergesti hõbedaks ja broomiks, mistõttu teda saab kasutada fotograafias fotopaberite, -plaatide, filmide jms. valmistamiseks, kinofilmide katteks jne.

Broom kuulub ka mitmete keemiliste mürkainete koostisse.

Jood on tahke, tumehalli metalse läikega kristalne aine. Joodi tähtsamateks looduslikeks ühenditeks on kaaliumjodiid ja naatriumjodiid. Kuuludes inimorganismis kilpnäärme hormoonide koostisse, on joodil elutegevuses erakordselt tähtis osa. Joodi kasutatakse meditsiinis nn. joodtinktuurina (joodi

10-protsendiline lahus piirituses) antiseptiliseks vahendiks, samuti mitmesugustes farmatseutilistes preparaatides. Jodoformi CHI_3 kasutatakse antiseptilise vahendina. Joodi radioaktiivseid isotoope, näiteks isotoop aatomkaaluga 131, kasutatakse aga edukalt rea haiguste ravimisel. Keemilistelt omadustelt on jood halogeenidest kõige vähem aktiivne. Vesinikjodiidi HI kasutatakse tugeva taandajana orgaanilises sünteesis.

46. Kloor. Kloori looduslikud ühendid

Kloor on kollakasroheline, õhust ligikaudu 2,5 korda raskem terava lõhnaga mürgine gaas. Kloori nimetus Chloros tuleneb kreeka keelest ja tähendab tõlkes "roheline". Kloori sissehingamine vähesteski kogustes põhjustab nina- ja hingamisteede limanahkade tugevat ärritust ja valu kopsudes, suuremates kogustes aga surma.

Kõige levinumaks kloori looduslikuks ühendiks on keedusool - naatriumkloriid. Lahustunud kujul on naatriumkloriidi merede ja ookeanide vees. Tahkes olekus võtaks see keedusoola hulk enda alla $20 \cdot 10^6$ km^3, sellise kogusega võiks katta kogu maakera pinna sadade meetrite paksuse soolakihiga. Merede kuivamise tagajärjel on maakera paljudes kohtades moodustunud hiiglaslikud nn. kivisoola NaCl lademed, mis ongi põhiliseks tooraineks kõigi klooriühendite saamisel.

Teiseks peamiseks kloori sisaldavaks looduslikuks ühendiks on kaaliumkloriid KCl, mida samuti esineb ladestustena maakoores, kuigi vähemas ulatuses kui NaCl.

47. Kloori saamine, omadused ja kasutamine

Tööstuslikult saadakse kloori kõrvalproduktina keedusoola vesilahuse elektrolüüsil. Seejuures eraldub kloor gaasina anoodil, katoodil aga moodustub naatriumhüdroksiidi lahus. Eralduv kloor juhitakse läbi kuivatusaparaatide, et vabastada teda veeaurust. Müügile suunatakse kloor 6-atmosfäärise sur-

ve all terasballoonides. Kuiv kloor ei reageeri rauaga.

Laboratoorselt saadakse kloori soolhappe reageerimisel hapendajatega, nagu mangaan(IV)oksiidiga, kaaliumpermanganaadiga ($KMnO_4$), kaaliumdikromaadiga ($K_2Cr_2O_7$) jt. Reaktsioon kulgeb MnO_2-ga soojendamisel, kusjuures esimese astmena tekib mangaan(IV)kloriid

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_4 + 2H_2O,$$

mis ebapüsiva ühendina annab lagunedes püsiva mangaan(II)kloriidi ja vaba kloori

$$MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2.$$

Summaarselt toimub reaktsioon reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Selles reaktsioonis esineb MnO_2 hapendajana, kloriidioonid soolhappest on taandajateks, mis hapenduvad vabaks klooriks. Kloor veeldub juba 3,7-atmosfäärisel rõhul harilikul temperatuuril oranžkollase värvusega vedelikuks (erikaal 1,57). Kloori säilitatakse ja turustatakse terasballoonides.

Kloori lahustub 0^oC juures ühes ruumalas vees ligikaudu 5 ruumala, 20^oC juures aga 2,5 ruumala. Kloori vesilahust nimetatakse klooriveeks. Vees lahustunud kloor, reageerides osaliselt veega, annab alakloorishappe HClO ja soolhappe HCl:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl.$$

Alakloorishape on ebapüsiv hape, lagunedes kiiresti:

$$HClO \longrightarrow HCl + O.$$

Lagunemisel tekkiv atomaarne hapnik on tugeva oksüdeeriva toimega, mis hävitab baktereid ja pleegitab värvaineid, millega ongi seletatav kloori pleegitav ja desifitseeriv toime niiskuse juuresolekul.

Kloori kasutatakse mitmesuguste klooriühendite, nagu soolhappe, kloorlubja, paljude ravimpreparaatide ja taimekaitsevahendite tootmiseks, paberite ja kangaste pleegitami-

seks, joogivee desinfitseerimiseks (seejuures lisatakse ühe kuupmeetri vee kohta 1,5 grammi kloori) jne. I maailmasõjas kasutati kloori mürkgaasina. Ka praegusajal kuulub kloor paljude sõjalise tähtsusega keemiliste mürkainete (fosgeen, ipriit jt.) koostisse.

Kloor on fluorile järgmine keemiliselt väga aktiivne element. Paljud metallid ja mittemetallid, nagu naatrium, vask, raud, tina, fosfor jt., põlevad klooris. Antimon süttib juba tavalisel temperatuuril. Kloor reageerib ka paljude mittemetallidega, erandiks on siinjuures ainult hapnik, lämmastik ja süsinik, mille ühendeid klooriga saadakse kaudsel teel. Vesinik põleb klooris, moodustades vesinikkloriidi.

48. Vesinikkloriid ja soolhape. Soolhappe saamine, omadused ja tema soolad

Tavalisel temperatuuril kloor ja vesinik omavahel ei reageeri. Kui aga süüdata nende gaaside võrdsete mahtude segu, ühinevad nad momentaanselt plahvatusega:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl.$$

Sama reaktsioon kulgeb ka tavalisel temperatuuril heleda valguse toimel. Seega kuulub kloorvesiniku süntees fotokeemiliste reaktsioonide hulka.

Laboratoorselt saadakse vesinikkloriidi naatriumkloriidist kontsentreeritud väävelhappe toimel. Temperatuuril kuni 450° tekivad naatriumvesiniksulfaat ja vesinikkloriid:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl.$$

Kõrgemal temperatuuril (~700°C) moodustub aga neutraalne sool:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Vesinikkloriid HCl on värvuseta, teravalõhnaline, õhust ligikaudu poolteist korda raskem gaas. Õhus vesinikkloriid suitseb, sest moodustab õhuniiskusega väikesi soolhappetilga-

kesi, mis eralduvad uduna. Vesinikkloriid lahustub hästi vees (ca 500 mahtu ühes mahus vees). Vesinikkloriidi vesilahust nimetatakse soolhappeks ehk kloorvesinikhappeks ja sellel on tugevale happele iseloomulikud omadused. Kontsentreeritud soolhape sisaldab umbes 37% vesinikkloriidi ja tema erikaal on 1,19.

Tööstuslikult toodetakse soolhapet sünteetilisel ja nn. sulfaatsel meetodil.

Sünteetilise soolhappe saamine toimub kahes järgus:

1) vesinikkloriidi süntees,

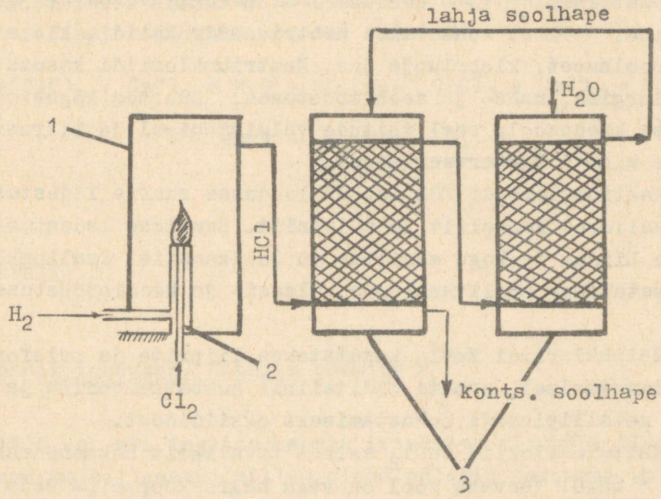
2) vesinikkloriidi lahustumine vees.

Vesinikkloriidi sünteesitakse spetsiaalses kontaktahjus, milleks on 7 m kõrgune ja 0,6-m läbimõõduga vertikaalne terastoru. Ahju allossa on paigutatud terasest põleti, mis koosneb kahest teineteise sisse asetatud kontsentrilisest torust. Klo[illegible] suunatakse kontaktahju mööda põleti sisemist toru, vesinik aga mööda välimist toru. Protsessi alguses gaasisegu süüdatakse, hiljem põleb ta aga reaktsioonis eralduva põlemissoojuse tõttu pidevalt.

Vesinikkloriidi absorptsioon (neeldumine) vees toimub kahes absorptsioonitornis, mis on täidetud happekindlate keraamiliste rõngastega. Vesi ja vesinikkloriid suunatakse teineteisele vastu eri suundadest, millega saavutatakse kloorvesiniku täielikum absorptsioon. Esimeses absorptsioonitornis moodustub kontsentreeritum hape, teises tornis vähem kontsentreeritud hape. Esimest torni toidetakse teises tornis saadud lahjendatud soolhappega.

Vesinikkloriidi valmistamise lähteained kloor ja vesinik saadakse keedusoola vesilahuse elektrolüüsil, kus kloor eraldub anoodile ja vesinik katoodile. Et naatriumhüdroksiidi vajadus tehnikas järjest suureneb, siis suureneb ka kõrvalsaaduste, kloori ja vesiniku sünteesist saadava soolhappe kogus. Sel meetodil toodetud soolhape peaaegu ei sisalda lisandeid. Tema erikaal on 1,15, mis vastab 31-protsendilisele vesinikkloriidi kontsentratsioonile.

Skemaatiliselt on ülalkirjeldatud protsess kujutatud järgnevas:



Ajalooliselt vanem ja praegusajal vähem kasutatav nn. 'sulfaatne' soolhappe tootmise meetod on keedusoola kuumutamisel väävelhappega (vt. lk. 73) eralduva vesinikkloriidi absorbeerimine veega spetsiaalsetes seadmetes, nn. tsellaariustes.

Enamik metalle reageerib soolhappega hästi, moodustades vastava kloriidi. Erandiks on plii, vask, elavhõbe, hõbe, plaatina, kuld ja mõned haruldasemad metallid.

Soolhappe soolasid - kloriide - võib saada kas metalli otsesel ühinemisel klooriga või soolhappe reageerimisel metallidega, oksiididega, hüdroksiididega ja ka sooladega. Näit.:

$$2Al + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3,$$
$$Zn + HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$
$$CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O,$$
$$Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O,$$
$$K_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2KCl + H_2O + CO_2.$$

Enamik kloriide lahustub hästi vees. Vees raskesti lahustuvateks kloriidideks on hõbekloriid AgCl, vask(I)kloriid CuCl, pliikloriid $PbCl_2$ jt.

Naatriumkloriid - keedusool - on tähtis keemiatööstuse tooraine. Sellest toodetakse naatriumhüdroksiidi, kloori, soodat, soolhapet, kloorlupja jne. Naatriumkloriidi kasutatakse metallurgias, naha- ja seebitööstuses. Suurtes kogustes kasutatakse keedusoola veel toitude valmistamisel ja kiiresti riknevate ainete konserveerimisel.

Kaaliumkloriidi KCl leidub looduses suurte ladestustena, mineraalidena karnaliit ja sülviniit. Suurimad ladestused Nõukogude Liidus ja kogu maailmas on Solikamskis. Kaaliumkloriidi kasutatakse kaaliväetisena, klaasi- ja keemiatööstuses.

Tsinkkloriidi $ZnCl_2$ kasutatakse liiprite ja telefonipostide immutamisel, samuti meditsiinis hambatsemendina ja jootmisel metallipindade puhastamiseks oksiididest.

Kaltsiumkloriid $CaCl_2$ esineb tavaliselt heksahüdraadina $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Veevaba sool on väga hügroskoopne ja seda kasutatakse keemialaboratooriumides vett siduva vahendina mitmesuguste ühendite kuivatamiseks.

Elavhõbe(II)kloriid (sublimaat) on tugev mürk ja leiab lahjade vesilahustena kasutamist desinfitseeriva vahendina haiglates.

49. Kloorlubi, selle omadused ja kasutamine

Kloorlubi on alakloorishappe HClO ja soolhappe HCl kaltsiumisool. Kloorlubi moodustub kloori toimel kaltsiumhüdroksiidisse reaktsiooni

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

kohaselt.

Kloorlubi on valge, teravalõhnaline, tugevate oksüdeerivate omadustega pulber, mida seetõttu kasutatakse pesu pleegitamiseks, desinfitseeriva vahendina ja keemiliste mürkainete degaseerijana. Kloorlubi, reageerides vee ja süsinikdioksiidiga (CO_2 leidub õhus 0,03%), moodustab vaba alakloorishappe, mis ebapüsiva ühendina valguse toimel kiiresti lagunedes

eraldab atomaarse hapniku aatomeid. Atomaarne hapnik toimibki oksüdeerijana, nagu juba eespool mainitud (vt. lk. 72).

$$Ca(ClO)_2 \cdot CaCl_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + 2HOCl$$

$$HOCl \longrightarrow HCl + O.$$

XI. HAPNIK

50. Hapnik looduses. Hapniku saamine

1774. a. sai inglise keemik Priestley elavhõbe(II)oksiidi kuumutamisel gaasi, milles ained põlesid paremini kui õhus. Mõned aastad hiljem tegi Lavoisier kindlaks, et see gaas kuulub õhu koostisse ja nimetas ta hapnikuks. Tõenäoliselt sai puhast hapnikku esimesena juba Scheele 1772. a., kuid ta avaldas oma töö tulemused alles viis aastat hiljem, 1777.a.

Hapnik on kõige levinum element maakeral, moodustades kaaluliselt peaaegu poole kogu maakoores ja atmosfääris esinevate elementide kogukaalust. Hapnik esineb nii vaba elemendina kui ka seotuna mitmesugustes ühendites.

Laboratoorselt saadakse hapnikku hapnikurikaste ainete kuumutamisel. Tavaliselt kasutatakse selleks kaaliumpermanganaati ja kaaliumkloraati (Berthollet' soola). Viimane laguneb kuumutamisel võrrandi

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

kohaselt. Reaktsioon kulgeb tunduvalt madalamal temperatuuril mangaandioksiidi või raud(III)oksiidi juuresolekul, mis toimivad antud reaktsioonil katalüsaatorina, jäädes ise seejuures muutumatuks.

Tööstuslikult toodetakse hapnikku õhust või veest. Atmosfääri keskmine koostis mahuliselt on järgmine: lämmastikku 78%, hapnikku 21%, inertgaase 0,93% ja süsinikdioksiidi 0,03%. Hapniku tootmisel õhust õhk veeldatakse ja vedela õhu järkjär-

gulisel destillatsioonil aurustub esmalt lämmastik ja seejärel hapnik, mis sisaldab ligikaudu 3% lämmastikku ja teiste gaasid lisandeid. Müügile suunatakse hapnik terasballoonides 150-atmosfäärise rõhu all. Puhast, lisanditeta hapnikku toodetakse vee elektrolüüsil, kus anoodil eraldub hapnik ja katoodil vesinik.

Vedelast õhust hapniku tootmisel kõrvalproduktina saadavat lämmastikku kui ka vee elektrolüüsil eralduvat vesinikku kasutatakse ammoniaagi sünteesiks.

51. Hapniku omadused ja kasutamine

Hapnik on värvuseta, lõhnata ja maitseta gaas, mis paksudes kihtides on sinaka värvitooniga. Õhust on hapnik veidi raskem (1,11 korda). Tavalisel rõhul, temperatuuril -183°C muutub hapnik sinakaks vedelikuks, temperatuuril -219°C aga lumetaoliseks tahkeks massiks. Hapnikku lahustub 0°C juures sajas ruumalas vees 4,9 ruumala.

Keemilistelt omadustelt on hapnik aktiivne, tüüpiline mitemetall. Ta reageerib peaaegu kõikide elementidega, eraldades seejuures alati soojust ja paljudel juhtudel ka valgust. Nii põlevad hapnikus süsinik, väävel, fosfor, magneesium, raud jt. ained, kusjuures paljud neist (magneesium, fosfor, väävel, raud) ereda leegiga. Lihtainete ühinemisprodukte hapnikuga nimetatakse oksiidideks (vt. lk. 19). Tuntakse ka aeglase põlemise, s.o. aeglase oksüdatsiooni protsesse. Nende hulka kuuluvad hingamine, kõdunemine, mädanemine ja roostetamine.

Hingamine on elusorganismis toimuv aeglane hapendumisprotsess, millega kaasneb organismis püsiva kehatemperatuuri säilitamiseks vajaliku soojuse eraldumine. Hapendumissaadustena eralduvad organismist pidevalt süsinikdioksiid ja vesi.

Loomsete ja taimsete jäänuste mädanemine ja kõdunemine õhuhapniku või mikroorganismide toimel on samuti nende ainete hapendumine. Peale hapendumissaaduste eraldub siin suurel hulgal ka soojust, mis võib põhjustada nende ainete isesüttimist, näiteks kokkukuhjunud märjad heinad, kivisüsi, õlised kaltsud jms.

Ka metallide roostetamine on hapendumisprotsess, mis tekitab rahvamajandusele suurt kahju. Roostetamise tõttu kaotab inimkond igal aastal määratu suuri koguseid metalle (põhiliselt musti metalle).

Hapniku kasutusalad on väga laialdased. Nii kasutatakse hapnikku kõrgete temperatuuride saamiseks, milleks teda segatakse põlevgaasidega (atsetüleen, vesinik jt.) erilistes põletites ja viimasest väljunud segu süüdatakse. Seejuures saadavas kõrge temperatuuriga leegis (2500 - 3000°C) sulab enamik raskesti sulavaid metalle, mistõttu hapnikku kasutatakse autogeenkeevitusel, metallide lõikamisel ja puurimisel.

Kas puhtalt või segus õhuga kasutatakse hapnikku paljudes tööstusharudes keemiliste protsesside intensiivistamiseks (lämmastik- ja väävelhappe tootmisel, kõrgahjuprotsessis jm.).

Vedelat hapnikku kasutatakse nn. oksülikviitide valmistamiseks. Oksülikviitideks nimetatakse vedela hapnikuga immutatud tahma, korgi- ja puidujahu või teisi süsinikku sisaldavaid ühendeid, mida kasutatakse lõhkamistöödel lõhkepadrunites.

Arstiteaduses kasutatakse hapnikku mitmesuguste mürgituste puhul, uppunute elustamiseks ja hingamist raskendavate kopsuhaiguste korral. Hapnikku kasutavad hingamiseks ka lendurid, tuukrid ja muud spetsiaaltöödel olevad isikud vastavatest aparaatidest.

52. Hapniku allotroopia. Osoon (trihapnik)

Elektrisäde, läbides hapniku või õhu, muudab hapniku osaliselt osooniks. Reaktsioon on endotermiline:

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 - 68 \text{ kcal}.$$

Laboratoorselt ja tehnikas saadakse osooni spetsiaalsete aparaatide, nn. osonaatorite abil. Osoon tekib ka mõningate süsinikuühendite (näit. tärpentini) hapendumisel. Okaspuude vaigud sisaldavad tärpentini, mispärast okasmetsade õhus on alati osooni.

Osoon on iseloomuliku lõhnaga õhust raskem gaas, molekulkaal 48. Osooni molekul koosneb kolmest hapniku aatomist.

Vees lahustub osooni märgatavalt rohkem kui hapnikku - 100 ruumalas vees lahustub $0^{\circ}C$ juures 49 ruumala osooni.

Keemiliselt on osoon vähepüsiv ja laguneb soojendamisel kergesti:

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 + 68 \text{ kcal.}$$

Osoon on suurema hapendumisvõimega kui hapnik. Osoon hapendab peaaegu kõiki metalle, sealhulgas ka kulda ja plaatinat. Tugeva oksüdeerijana hävitab osoon baktereid, mispärast teda kasutatakse õhu ja vee desinfitseerimiseks.

Hapnik (dihapnik) ja osoon (trihapnik) on hapniku allotroopsed teisendid. Siin esineb üks keemiline element kahe erineva lihtainena.

XII. VÄÄVEL

53. Väävli esinemine looduses, selle saamine ja omadused

Väävel on looduses üks levinumaid elemente, mis esineb nii ehedana kui ka arvukates ühendites. Eheda väävli suuremad leiukohad on USA-s, Itaalias ja Jaapanis. Nõukogude Liidus esineb ehedat väävlit Karakumi kõrbes, Volga aladel ja mujal.

Väga levinud on väävli ühendid mitmesuguste metallidega. Paljud neist on väärtuslikud maagid, millest saadakse vastavaid värvilisi metalle, nagu pliiläik PbS, tsinkläik ZnS, vaskläik Cu_2S jt.

Väävelhappe sooladest on tuntumad kaltsiumsulfaat, mis esineb mineraalide kipsina $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja anhüdriidina $CaSO_4$ ning moodustab kohati suuri lademeid. Merevees leidub magneesiumsulfaati $MgSO_4$. Tähtsaks väävelhappe saamise lähteaineks meil on püriit FeS_2.

Väävlit lihtainena tunti juba kauges minevikus. Nii Vana-Kreeka filosoofid kui ka neile järgnenud alkeemikud lugesid väävli looduse põhielementide hulka.

Väävlit toodetakse kas looduslikust ehedast väävlist või väävlimaakidest väljasulatamisel. Tavaliselt toimub see autoklaavides rõhu all kuni 6 atmosfääri, kuhu suunatakse ülekuumutatud veeauru, mille temperatuur on 140 - 150°C ja mille toimel väävel sulabki (väävli sulamispunkt on 112,8°C). Puhas looduslik väävel on tahke kollane kristalne aine. Väävel kuulub elementide hulka, mis lähteainetena moodustavad mitu allotroopset teisendit. Väävel ei lahustu vees, küll aga süsinikusulfiidis CS_2, benseenis C_6H_6 jm. Nende lahuste aurustumisel eraldub väävel nn. rombilise väävli modifikatsioonis. Selline on ka müügil olev kangväävel.

Sula väävli aeglasel jahutamisel 96° piires eraldub väävel monokliinse väävlina. Sulatatud ja keemiseni kuumutatud väävli kiirel jahutamisel (külma vette valades) moodustub aga pehme kummitaoline väävel, mida nimetatakse plastiliseks väävliks. Väävel on tüüpiline mittemetall. Paljude metallidega ühineb ta kuumutamisel otseselt (vask, raud, tsink jt.), samuti peaaegu kõikide mittemetallidega. Ühendites on väävel tavaliselt kas negatiivselt kahe-, positiivselt nelja- või positiivselt kuuevalentne (näiteks ühendid FeS, SO_2, SO_3).

Rahvamajanduses kasutatakse väävlit väävliõiena mitmesuguste taimekahjurite hävitamiseks. Suurtes kogustes vajatakse väävlit tselluloosi, väävelhappe, kautšuki, värvainete, ravimite jne. valmistamiseks.

54. Vesiniksulfiid, selle saamine ja omadused

310°C juures ühineb väävel otseselt vesinikuga, moodustades vesiniksulfiidi

$$H_2 + S \longrightarrow H_2S.$$

Laboratoorselt saadakse vesiniksulfiidi lahjendatud hapete toimel metallide sulfiididesse, näiteks raud(II)sulfiidisse.

Vesiniksulfiid on mädamuna lõhnaga värvuseta mürgine gaas juba 0,5% vesiniksulfiidisisaldus õhus tekitab tugeva mürgitu se, mille esimeseks tunnuseks on haistmise kaotus, peavalu, peapööritus ja iiveldus. Suuremates kontsentratsioonides põhjustab vesiniksulfiidi sissehingamine teadvuse kaotuse ja sur ma. Sellepärast tuleb kõiki töid vesiniksulfiidiga teha tõmbe all.

Õhus põleb vesiniksulfiid sinaka leegiga, moodustades vä veldioksiidi ja vee:

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O.$$

Mittetäielikul põlemisel aga, näiteks mingi külma eseme hoidmisel leegis, sadeneb esemele elementaarne väävel:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S + 2H_2O.$$

Vesiniksulfiid on tugev taandaja, hapendudes seejuures vabaks väävliks. Seepärast ei kogunegi teda tavaliselt õhku ohtlikult suurtes kogustes, vaid õhuhapnik hapendab ta kiires ti vabaks väävliks. Vesiniksulfiid lahustub vees: 20°C juures lahustub ühes ruumalas vees ligikaudu 2,5 ruumala vesiniksulfiidi. Tekkinud vesilahusel on nõrga happe omadused ja seetõt tu nimetatakse teda väävelvesinikhappeks.

Väävelvesinikhappe sooli nimetatakse sulfiidideks. Sagel moodustuvad sulfiidid metalli ja väävli otsesel ühinemisel, näiteks:

$$Fe + S \longrightarrow FeS.$$

Samuti võib sulfiide saada vesiniksulfiidi toimel vastavate metallide hüdroksiidide või soolade vesilahustesse.

$$2NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2H_2O,$$
$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaHS + H_2O,$$
$$CuSO_4 + H_2S \longrightarrow CuS + H_2SO_4.$$

Enamik sulfiide ei lahustu vees ja on mitmesuguse värvusega. Vesiniksulfiidi leidub looduses vulkaanilistes gaasides ja mitmesugustes mineraalveeallikates (näiteks Nõukogude Liidus Pjatigorskis, Staraja Russas jm.). Vesiniksulfiidi tekib

ka valkainete lagunemisel (näiteks munavalge mädanemisel, millest ongi tingitud mädamunade iseloomulik lõhn).

55. Vääveldioksiid ja väävlishape. Vääveltrioksiid

Hapnikuga moodustab väävel vääveldioksiidi SO_2 ja vääveltrioksiidi SO_3. Vääveldioksiid SO_2 moodustub väävli põlemisel õhus või hapnikus, samuti metallsulfiidide kuumutamisel õhus. Tööstuslikult saadakse vääveldioksiidi püriidi kuumutamisel

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Laboratoorselt saadakse vääveldioksiidi väävlishappe sooladest väävelhappe toimel, näiteks:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2.$$

Vääveldioksiid on värvuseta terava lõhnaga mürgine gaas, keemispunktiga $-10^{\circ}C$. Teda kasutatakse õlgede, villa ja siidi pleegitamiseks, samuti desinfitseeriva vahendina. Vääveldioksiid lahustub hästi vees, $20^{\circ}C$ juures lahustub ühes ruumalas vees ligikaudu 40 ruumala SO_2. Vees lahustumisel toimub samaaegselt reaktsioon

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3,$$

mille tulemusena moodustub väävlishape. Väävlishape on nõrk ebapüsiv kahealuseline hape, mida tuntakse ainult vesilahustena. Õhuhapniku toimel hapendub väävlishape kergesti väävelhappeks:

$$2H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2H_2SO_4.$$

Ise kergesti hapendudes on väävlishape hea taandaja. Reageerides aktiivsemate metallide, aluseliste oksiidide ja alustega, moodustab väävlishape nendega vastavaid sooli - sulfiteid, näiteks:

$$MgO + H_2SO_3 \longrightarrow MgSO_3 + H_2O,$$

$$CaO + H_2SO_3 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O,$$
$$2KOH + H_2SO_3 \longrightarrow K_2SO_3 + 2H_2O.$$

Väävlishape kui kahealuseline hape võib anda ka vesiniksulfiteid. Nii kasutatakse naatriumvesiniksulfitit $NaHSO_3$ riide värvimisel, kaltsiumvesiniksulfitit $Ca(HSO_3)_2$ aga sulfittselluloositööstuses.

Tavalisel temperatuuril ja isegi soojendamisel toimub vääveldioksiidi oksüdatsioon

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

küllaltki aeglaselt. Reaktsioon kiireneb aga tunduvalt mitmesuguste katalüsaatorite (raud(III)oksiid, plaatina, divanaadiumpentoksiid) juuresolekul.

Puhas vääveltrioksiid SO_3 on värvuseta vedelik, keemispunktiga $+44,8^oC$, mis ühineb energiliselt veega, moodustades väävelhappe

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4.$$

Gaasiline SO_3 lahustub aeglaselt vees, hästi aga kontsentreeritud väävelhappes. Saadud lahust nimetatakse oleumiks ehk suitsevaks väävelhappeks valemiga $H_2SO_4 \cdot nSO_3$.

Vääveltrioksiid moodustab, reageerides aluseliste oksiidide ja alustega, vastavaid väävelhappe sooli - sulfaate, näiteks:

$$MgO + SO_3 \longrightarrow MgSO_4,$$
$$2KOH + SO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + H_2O.$$

56. Väävelhappe tööstuslik tootmine, omadused ja kasutamine

Tööstuslikuks väävelhappe saamise viisiks on vääveldioksiidi hapendumine vääveltrioksiidiks, mis veega reageerides moodustab väävelhappe. Vääveldioksiid hapendub põhiliselt kahel meetodil: kontaktmeetodil ja nitroosimeetodil.

Happe tootmiseks vajalikku vääveldioksiidi on võimalik saada mitmel meetodil. Nii võib vääveldioksiidi saamiseks kasutada kaltsiumsulfaati, mis esineb looduses mineraalide kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja anhüdriidina $CaSO_4$. Nimetatud mineraalid lagunevad temperatuuril 1350 - 1400 °C võrrandi

$$2CaSO_4 \longrightarrow 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

kohaselt.

Tänapäeval on rohkem levinud püriidi FeS_2 särdamine (põletamine) erilistes ahjudes õhu juuresolekul

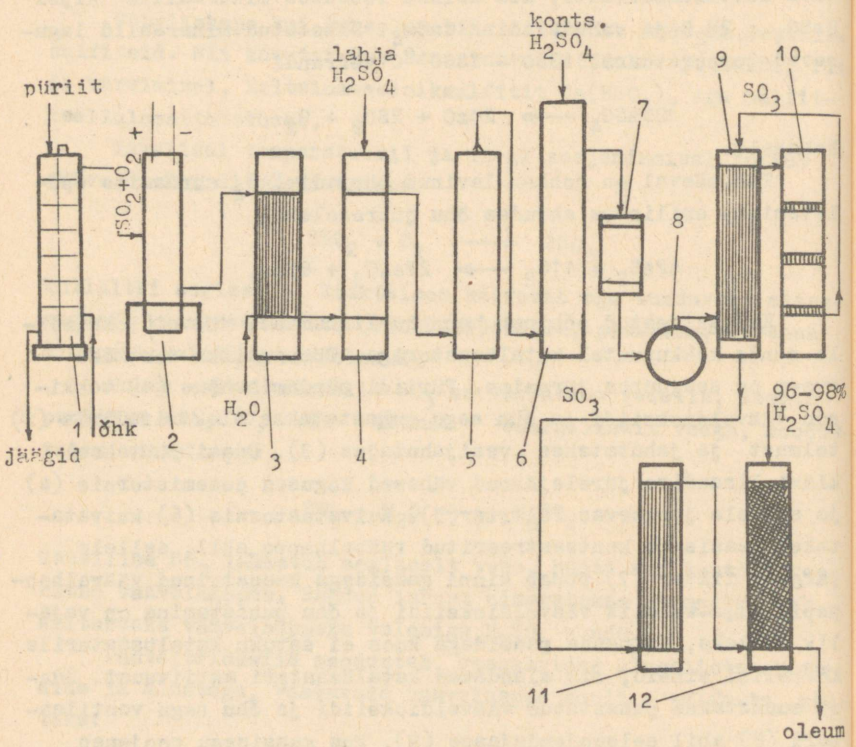
$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Kontaktmeetod põhineb hapniku liitumisel vääveldioksiidile nende kokkupuutel katalüsaatoriga. Tööstusliku tootmise skeem on seejuures järgmine. Püriidi särdamisahjus (1) tekkinud vääveldioksiidi ja õhu segu puhastatakse elektrifiltris (2) tolmust ja jahutatakse vesijahutajas (3). Edasi püütakse kinni lisandite järelejäänud vähesed kogused pesemistornis (4) ja sellele järgnevas filtris (5). Kuivatustornis (6) kuivatatakse gaasisegu kontsentreeritud väävelhappe abil, sellele järgnev filter (7) püüab kinni gaasidega kaasatulnud väävelhappepiisad. Täielik vääveldioksiidi ja õhu puhastamine on vajalik selleks, et nende gaasidega koos ei satuks katalüsaatorile kõrvalisi aineid, mis alandavad katalüsaatori aktiivsust. Edasi suunatakse puhastatud vääveldioksiidi ja õhu segu ventilaatori (8) abil eelsoojendajasse (9), kus gaasisegu soojeneb kontaktaparaadist väljuvate vääveltrioksiidi aurude soojuse arvel. Kuum gaasisegu suundub nüüd kontaktaparaati (10), kus riiulitel asetseb katalüsaator (V_2O_5, varem Pt). Siin teostub reaktsioon

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{400 - 500^0C} 2SO_3 + 46{,}8 \text{ kcal}.$$

Reaktsioonis esineva soojusefekti arvel püsib kontaktaparaadis temperatuur konstantsena ca 450°C piires. Moodustunud vääveltrioksiid jahutatakse (11) ja absorbeeritakse 96 - 98%-lise väävelhappega vastavas absorberis (12) ja saadakse oleum. Oleumi lahjendamisel veega saadakse soovitava kontsentratsiooniga hape.

Väävelhappe tootmise skeem kontaktmenetlusel



Ajalooliselt vanemaks väävelhappe saamise viisiks on nitroosimeetod, mis teostub kahel viisil: kambri- ja tornimenetlusel. Esimene neist on vananenud ja seda enam ei kasutata. Nitroosimeetodil vääveldioksiid hapendatakse lämmastikoksiidiga vee juuresolekul järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + NO.$$

Punakaspruun lämmastikdioksiid muutub reaktsiooni käigus värvusetuks lämmastikoksiidiks, viimane aga reageerib õhuhapnikuga ja muutub uuesti lämmastikdioksiidiks:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2,$$

mis läheb koos vääveldioksiidiga jälle reaktsioonitsüklisse väävelhappe moodustamiseks.

Üldreaktsioon, mis väljendab nitroosimeetodil väävelhappe tootmist, on

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O + (NO_2) \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + (NO_2).$$

Puhas veevaba väävelhape (nn. monohüdraat) on värvuseta õlikas vedelik sulamispunktiga +10,5°C. Monohüdraadi soojendamisel eraldub temast vääveltrioksiidi seni, kuni tekib lahus, mis sisaldab 98,3% H_2SO_4 ja keeb temperatuuril 338°C. Müügil olev kontsentreeritud väävelhape sisaldab tavaliselt 96,5% H_2SO_4 ja tema erikaal on 1,84. Kontsentreeritud väävelhape absorbeerib intensiivselt veeauru ja seetõttu kasutatakse teda gaaside kuivatamiseks. Väävelhappe lahustumisel vees eraldub hulgaliselt soojust. Sellepärast tuleb väävelhappe lahjendamisel veega olla väga ettevaatlik. On keelatud valada vett kontsentreeritud väävelhappesse, sest eralduva soojuse tõttu osa vett aurustub ja koos veeauruga eralduvad väävelhappe piisakesed.

Väävelhape on tugev, raskesti lenduv hape, mistõttu teda kasutatakse kergemini lenduvate hapete saamiseks:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl.$$
$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Lahjendatud väävelhappega reageerib enamik metalle (välja arvatud vask, elavhõbe, hõbe, plaatina ja kuld):

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

Väävelhape reageerib ka aluseliste oksiidide, aluste ja paljude sooladega:

$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O.$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 2H_2O.$$
$$CuSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O + SO_2.$$

Kontsentreeritud väävelhape on oksüdeeriv hape. Tema hapendumisvõime ilmneb reaktsioonides paljude ainetega. Kuuma kontsentreeritud väävelhappega ei reageeri metallidest ainult plaatina ja kuld, pingereas vesinikust tagapool seisvatest metallidest reageerivad aga Cu, Hg, Ag. Näiteks reaktsioonis

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

eraldub taandusproduktina vääveldioksiid. Elektronide seisukohalt esinevad siin järgmised reaktsioonid: vask $Cu^{0} - 2e = Cu^{2+}$ (annab ära kaks elektroni) hapendub; väävel $S^{6+} + 2e = S^{4+}$ (võtab juurde kaks elektroni) taandub. Et nii äraantavate kui ka vastuvõetavate elektronide arv on 2, siis reageerib taandusprotsessina 1 g-aatom vaske 1 g-molekuli väävelhappega. 1 g-molekul väävelhapet kulub veel 1 g-molekuli $CuSO_4$ tekitamiseks, mistõttu koefitsient väävelhappe ees on 2.

Raud ei reageeri kontsentreeritud väävelhappega tavalisel temperatuuril. See võimaldab viimast transportida raudvaatides ja kasutada temaga töötamisel raudaparatuuri.

Kuum kontsentreeritud väävelhape reageerib peale metallide ka mitmete mittemetallidega, näiteks süsinikuga:

$$2H_2SO_4 + C \longrightarrow 2H_2O + CO_2 + 2SO_2,$$

siin

$C^{0} - 4e = C^{4+}$ (hapendumine),

$2S^{6+} + 4e = 2S^{4+}$ (taandumine).

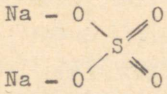
Kontsentreeritud väävelhappes söestub enamik orgaanilisi aineid, eriti süsivesikute klassi kuuluvaid aineid (suhkur, tselluloos jt.). Need ained söestuvad seepärast, et nende koostisse kuuluvad hapnik ja vesinik esinevad samas kaalulises vahekorras nagu veeski. Väävelhape võtab süsivesikutelt vee elemendid ja seetõttu eraldubki süsinik söena. Tekkinud süsinik võib omakorda reageerida väävelhappega, nagu eespool näidatud, moodustades CO_2. Seepärast põhjustabki kontsentreeritud väävelhappe sattumine nahale raskeid põletushaavu.

Väävelhape on üks tähtsamaid produkte keemiatööstuses. Peamiseks väävelhappe kasutajaks on mineraalväetiste (superfosfaat, ammooniumsulfaat) tööstus. Samuti kasutatakse väävel-

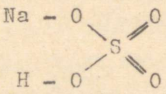
hapet laialdaselt kolkide teiste mineraalhapete saamiseks nende sooladest, lõhkeainete valmistamiseks, naftadestillatsioonisaaduste ja koksikeemia produktide puhastamiseks, mitmesuguste soolade saamiseks, värvainete valmistamiseks jne.

57. Väävelhappe soolad

Kahealuselise happena moodustab väävelhape liht- ja vesiniksoolasid, näiteks



Na_2SO_4
naatriumsulfaat



$NaHSO_4$
naatriumvesiniksulfaat

Enamik väävelhappe soolasid lahustub hästi vees. Tuntumate metallide sulfaatidest on vees lahustumatud baariumsulfaat $BaSO_4$ ja plii(II)sulfaat $PbSO_4$. Kaltsiumsulfaat $CaSO_4$ lahustub vees raskesti. Baariumsulfaat ei lahustu hapeteski, mistõttu vees lahustuvad baariumisoolad on väävelhappe ja tema soolade reaktiivid:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl.$$

Vase, raua, tsingi ja mõnede teiste metallide sulfaate, mis tavaliselt sisaldavad ka kristallvett, nimetatakse vitrioli-deks. Vaskvitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ehk vask(II)sulfaatpentahüdraat moodustab siniseid kristalle. Teda kasutatakse lähteainena mõnede mineraalvärvide valmistamiseks, samuti põllumajanduses taimekaitsevahendina.

Raudvitriol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ehk raud(II)sulfaatheptahüdraat moodustab helerohelisi kristalle. Teda kasutatakse tindi ja värvainete valmistamiseks, põllumajanduses taimekaitsevahendina, fotograafias jne.

Naatriumsulfaati $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ nimetatakse glaubrisoolaks. Teda kasutatakse sooda ja klaasi valmistamisel, ravimina jne.

Magneesiumsulfaati $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kasutatakse meditsiinis mõrusoola nimetuse all lahtistava vahendina.

Kaltsiumsulfaati $CaSO_4$ esineb looduses suurtes hulkades kipsina $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Temperatuuril 150 - 170°C kaotab kips 3/4 oma kristallveest ja muutub põletatud kipsiks ehk alabastriks $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Viimane liidab endaga energiliselt vett ja tahkub seejärel tavaliseks kipsiks. Seetõttu kasutatakse alabastrit krohvimistöödel, mitmesuguste vormide valmistamisel, meditsiinis kipsmähiste valmistamisel jne.

Kahe metalli, millest üks on ühe- ja teine kolmevalentne, väävelhappe kaksiksoolasid nimetatakse maarjaks. Nii nimetatakse kaksiksoola

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O \text{ ehk}$$
$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

tavaliseks maarjaks ehk alumiiniummaarjaks.

Maarjad võivad olla mitmesuguse koostisega. Nii võib esineda alumiiniumi asemel mõni teine kolmevalentne element, nagu raud, kroom vm., kaaliumi asemel aga mingi muu ühevalentne metall, nagu naatrium, ammoonium NH_4 vm., näiteks:

$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - raudmaarjas,

$NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - kroommaarjas jne.

Maarjaid kasutatakse naha parkimisel, värvimistööstuses jm.

58. Katalüsaatorite mõiste

Keemiliste reaktsioonide kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist, reaktsiooni iseloomust, ainete peenendusastmest, temperatuurist ja katalüsaatoritest.

Katalüsaatoriteks nimetatakse aineid, mis muudavad reaktsiooni kiirust, ise aga, kuigi nad reaktsioonist vahetult osa võtavad, esinevad pärast reaktsiooni lõppu keemiliselt muutumatutena ja endisel hulgal.

Katalüsaatoreid, mis kiirendavad reaktsiooni käiku, nimetatakse positiivseteks katalüsaatoriteks, katalüsaatoreid, mis aeglustavad reaktsiooni käiku, aga negatiivseteks katalüsaatoriteks. Katalüsaatori hulk, võrreldes reageerivate ainete hulkadega, on väga väike. Katalüsaatorite üheks põhiomaduseks on nende spetsiifilisus. Teatud katalüsaator mõjub katalüsaatorina ainult mingite kindlate reaktsioonide juures.

Katalüsaatorid mõjutavad ainult nende reaktsioonide kiirust, mis toimuvad tavalistel tingimustel, kuid väga aeglaselt.

Mõningad ained, isegi tühistes hulkades, vähendavad järsult katalüsaatori aktiivsust või muudavad katalüsaatori hoopis inaktiivseks. Selliseid aineid nimetatakse katalüsaatori mürkideks. Vastupidi, mõningate ainete juurdelisamine tõstab katalüsaatori aktiivsust tunduvalt, kuigi need ained ise ei ole antud reaktsioonile katalüsaatoriteks. Selliseid aineid nimetatakse "promootoriteks" ja nad on nagu "katalüsaatorite katalüsaatorid".

Tänapäeval toimub enamik tähtsamaid tootmisprotsesse keemiatööstuses katalüsaatorite abil. Mida enam areneb keemiatööstus, seda laialdasemalt hakatakse rakendama ka mitmesuguseid katalüütilisi protsesse.

XIII. LÄMMASTIK

59. Lämmastik looduses, tema saamine ja omadused

Põhiline osa lämmastikust esineb looduses vabas olekus. Õhu koostises on lämmastikku ligikaudu 78 mahuprotsenti, kusjuures atmosfääri ülemised kihid sisaldavad lämmastikku veelgi rohkem. Lämmastikku sisaldavaid ühendeid ei leidu looduses suurtes kogustes, välja arvatud naatriumnitraat $NaNO_3$, mis tšiili salpeetri nime all moodustab Tšiilis lademeid. Muld sisaldab lämmastikku vähestes hulkades, peamiselt lämmastikhappe sooladena, ja seegi kogus seotud lämmastikku pärineb õhust.

Igal aastal esineb maakeral ligikaudu 16 miljonit korda äikes. Selle tagajärjel ühinevad õhuhapnik ja õhulämmastik, moodustades lämmastikoksiide, mis maapinnale laskudes moodustavadki mitmesuguseid lämmastikhappe soolasid. Lämmastikku on aga kõikide loomade organismis ja taimede koostises, lämmastikku on ka kõikides valkudes. Valgud moodustavad kõikide eluprotsesside aluse, seega on lämmastiku tähtsus elusas looduses võrratult suur, kuigi tema üldsisaldus maakoores (atmosfäär kaasa arvatud) ei ületa 0,04%.

Kuna lämmastik on õhu põhiline koostisosa, moodustades kaaluliselt sellest keskmiselt 75%, on kõige lihtsam teda saada just õhust. Lämmastiku saamine õhust põhineb tema eraldamises hapnikust. Tööstustes toimub see vedela õhu järkjärgulise aurustamise teel vastavates seadmetes, kusjuures lämmastik kui kergemini aurustuv komponent eraldub varem. Täiesti puhast lämmastikku võib saada ka tema ühenditest, näiteks ammoniaagist, kui seda juhtida üle hõõguva vask(II)oksiidi:

$$3CuO + 2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

või lagundada kuumutamise teel amooniumnitritit

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Puhas lämmastik on värvuseta ja lõhnata, vees väga vähe lahustuv gaas. Õhust on ta veidi kergem - 1 liiter lämmastikku kaalub 1,25 g (liitri õhu kaal 1,293 g). Tugeval jahutamisel kõrge rõhu all muutub lämmastik vedelikuks, mis keeb temperatuuril $-195,8^{\circ}C$ ja tahkub lumetaoliseks massiks temperatuuril $-210^{\circ}C$.

Keemilistelt omadustelt on lämmastik inertne gaas. Tavalistel temperatuuridel ei toimu peaaegu üldse ühinemisreaktsioone lämmastikuga. Kuumutamisel ühineb ta kergesti mõningate metallidega, näiteks liitiumi, magneesiumi ja kaltsiumiga, moodustades nitriide. Väga kõrgetel temperatuuridel ühineb lämmastik vahetult ka hapniku ja vesinikuga. Lämmastik ei põle ega soodusta põlemist. Lämmastiku atmosfääri paigutatud loomad surevad kiiresti, kuid mitte lämmastiku mürgisuse, vaid hapniku puudumise tõttu. Lämmastiku molekulid

koosnevad kahest aatomist (N_2), mis on teineteisega väga tugevasti seotud, millega ongi seletatav lämmastiku suur inertsus tavalistes tingimustes.

Lämmastikku kasutatakse keemiatööstustes mitmesuguste lämmastikku sisaldavate ühendite, eriti ammoniaagi, kaltsiumtsüaanamiidi, lämmastikhappe ja viimase soolade valmistamiseks. Samuti kasutatakse lämmastikku elektrihõõglampide täitmiseks.

60. Ammoniaak. Ammoniaagi saamine ja omadused. Ammooniumi soolad

Lämmastik moodustab vesinikuga mitu ühendit. Tähtsaim neist on ammoniaak NH_3.

Laboratoorselt saadakse ammoniaaki tavaliselt ammooniumkloriidi NH_4Cl ja kustutatud lubja $Ca(OH)_2$ segu kuumutamisel:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3.$$

Eralduv ammoniaak sisaldab veeauru. Kuivatamiseks juhitakse teda läbi naatronlubjaga (lubja ja naatriumhüdroksiidi seguga) täidetud pudeli.

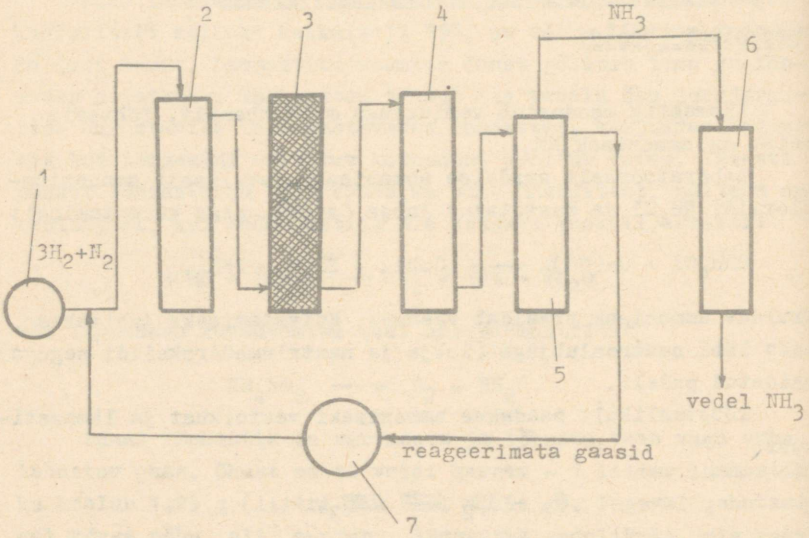
Tööstuslikult saadakse ammoniaaki vesinikust ja lämmastikust

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Nad ei ühine omavahel tavalisel temperatuuril ja ka kõrgematel temperatuuridel on ammoniaagi saagis väike. Alles käesoleva sajandi algul õnnestus leida tingimused, mille juures saadi sedavõrd suur ammoniaagi saagis, et seda protsessi võidi hakata läbi viima tööstuslikus ulatuses. Üheks selliseks tingimuseks on kõrge rõhk, teiseks aga võimalikult madal temperatuur, mille juures protsessil oleks veel tehniliselt vastuvõetav kiirus, ja kolmandaks katalüsaatori kasutamine. Sobivaks katalüsaatoriks sünteetilise ammoniaagi tootmise reaktsioonis on metalliline poorne raud, milles on lisanditena alumiiniumi ja kaaliumi ühendeid.

Despool toodud reaktsioon kulgeb praegusajal temperatuuril umbes 500°C ja rõhul 200 - 1000 atmosfääri. On leitud, et rõhul 4000 - 5000 atmosfääri toimub ammoniaagi süntees ka ilma katalüsaatori juuresolekuta.

Ammoniaagi tootmise tööstuslik skeem



Ammoniaagi sünteesi tööstuslik skeem on järgmine: ühest ruumalast lämmastikust ja kolmest ruumalast vesinikust koosnev segu surutakse kokku kompressori (1) abil rõhuni 300 - 1000 atmosfääri ja juhitakse läbi puhastusfiltrite (2) katalüsaatoriga täidetud sünteesikolonni (3), kus toimubki ammoniaagi tekkimise reaktsioon. Sünteesikolonni on soojendatud 500 - 550°C-ni. Pärast katalüsaatori läbimist siirduvad gaasid, mis sisaldavad kuni 20% ammoniaaki, jahutisse (4), kus gaasiline ammoniaak veeldub kõrge rõhu toimel. Vedel ammoniaak eraldatakse reageerimata jäänud lämmastikust ja vesinikust spetsiaalses separaatoris (5). Siit lastakse ammoniaagil perioodiliselt voolata

kogujasse (6) ja sealt hoidlasse. Reageerimata jäänud gaasid imetakse pumba (7) abil välja, segatakse uue koguse lämmastiku ja vesinikuga, komprimeeritakse vajaliku surveni ja suunatakse uuesti sünteesikolonni.

Ammoniaak on värvuseta iseloomuliku lõhnaga õhust ligi kaks korda kergem gaas. Temperatuuril -33°C muutub ta tavalisel rõhul läbipaistvaks vedelikuks, mida sellisena hoitakse balloonides, kus ta tavalisel temperatuuril on 6 - 7-atmosfäärise rõhu all.

Keemilistelt omadustelt on ammoniaak üsna aktiivne ja reageerib paljude ainetega, olles seejuures taandavate omadustega. Õhus ammoniaak ei põle, küll aga hapnikus, moodustades põlemisproduktina vee ja vaba lämmastiku

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 6H_2O + 2N_2.$$

Ammoniaak lahustub hästi vees: ühes ruumalas vees lahustub tavalisel temperatuuril ligikaudu 700 ruumala ammoniaaki. Kontsentreeritud ammoniaagi vesilahus sisaldab 25% NH_3. Ammoniaagi 3-protsendilist vesilahust nimetatakse nuuskpiirituseks.

Ammoniaagi vesilahus on alusëlise reaktsiooniga, sest lahustudes ammoniaak reageerib osaliselt veemolekulidega, moodustades ammooniumhüdroksiidi:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH,$$

mis on nõrk alus ja dissotsieerub vähesel määral NH_4^+- ja OH^--ioonideks:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Ammoniaagi vesilahust keetes eraldub NH_3 gaasina. Ammooniumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimisel ja ka gaasilise NH_3 reageerimisel hapetega moodustuvad ammooniumi soolad.

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O,$$
$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl.$$

Omadustelt sarnanevad ammooniumi soolad leelismetallide sooladega. Nad lahustuvad hästi vees, lagunedes täielikult ioonideks.

Paljudel ammooniumisooladel on suur praktiline tähtsus, eriti lämmastikväetisena. Nii on väärtuslikuks väetisaineks ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$ ja ammooniumnitraat NH_4NO_3. Väetisena kasutatakse ka vedelat ammoniaaki ja temaga küllastatud ammooniumsoolade lahuseid. Ammooniumkloriidi ehk salmiaaki NH_4Cl kasutatakse värvimisel, trükkimisel, jootmisel, tinutamisel jm.

Et vedela ammoniaagi aurustamisel neeldub suur hulk soojust, siis kasutatakse teda külma tekitajana kergesti riknevate toiduainete säilitamiseks, kunstliku jää valmistamiseks, spetsiaalsetes külmutusmasinates tsirkulatsioonivedelikuna jne. Ammoniaagi veeldamine on lihtne - selleks piisab 7 - 8-atmosfäärisest rõhust. Ammoniaagi vesilahust kasutatakse ka kergesti lenduva nõrga alusena meditsiinis, koduses majapidamises ja keemialaboratooriumides.

61. Lämmastikoksiid, lämmastikdioksiid ja lämmastikhape

Lämmastik moodustab hapnikuga kuus oksiidi: dilämmastikoksiid N_2O, lämmastikoksiid NO, lämmastikdioksiid NO_2, dilämmastiktetroksiid N_2O_4, dilämmastiktrioksiid N_2O_3 ja dilämmastikpentoksiid N_2O_5. Tähtsamaiks neist oksiididest on lämmastikoksiid NO ja lämmastikdioksiid NO_2.

Lämmastikoksiidi NO saame laboratoorselt, lahjendatud lämmastikhappe toimel vasesse:

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Lämmastikoksiid on värvuseta vees vähe lahustuv gaas sulamispunktiga $-163,7^\circ$ ja keemispunktiga $-151,8^\circ C$. Keemilistelt omadustelt kuulub lämmastikoksiid indiferentsete oksiidide hulka - ta ei ühine veega ega moodusta hapet.

Juba tavalisel temperatuuril ühineb lämmastikoksiid õhuhapnikuga, muutudes pruuni värvusega mürgiseks, iseloomuliku lõhnaga lämmastikdioksiidiks:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2.$$

Lämmastikdioksiidi keemispunkt on +21,3°C ja sulamispunkt -10°C, mistõttu ta veeldub ja tahkub kergesti. Lämmastikdioksiidi jahutamisel muutub tema värvus järk-järgult ja sulamispunktil -10°C moodustab ta värvuseta tahke kristalse massi. Temperatuuri tõustes värvus aga tumeneb ja 140°C juures on lämmastikdioksiidil juba peaaegu mustjas värvus.

Olenevalt temperatuurist esineb lämmastikdioksiid tasakaalus dilämmastiktetroksiidiga:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2,$$

kusjuures temperatuuril -10° esineb sajaprotsendiliselt dilämmastiktetroksiid, temperatuuril +140°C ainult lämmastikdioksiid.

Keemilistelt omadustelt on lämmastikdioksiid tugev hapendaja. Paljud ained võivad lämmastikdioksiidis põleda, võttes temalt hapniku. Nii hapendub vääveldioksiid lämmastikdioksiidi toimel vääveltrioksiidiks. Sellel reaktsioonil põhineb ka väävelhappe saamine nitroosimeetodil.

Lämmastikdioksiid, õigemini dilämmastiktetroksiid, reageerib lahustumisel veega, moodustades lämmastik- ja lämmastikushappe:

$$N_2O_4 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2.$$

Lämmastikushape HNO_2 on aga ebapüsiv ja laguneb kiiresti lämmastikhappeks, lämmastikoksiidiks ja veeks:

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Seetõttu kulgeb tegelikult reaktsioon:

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO.$$

Reaktsioonis tekkinud NO hapendub kiiresti õhuhapnikuga reageerimisel lämmastikdioksiidiks, mis uuesti juhitakse vette ja toimuvad eespool antud reaktsioonid.

Brutoreaktsioonina NO_2, H_2O ja õhuhapniku vahel saame

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4HNO_3,$$

kus moodustub lämmastikhape HNO_3.

Lämmastikhape HNO_3 on värvuseta vedelik erikaaluga 1,53, sulamis- ja keemispunktidega vastavalt -41^oC ja $+86^oC$. Õhu käes lämmastikhape, nagu soolhapegi, suitseb, sest tema aurud moodustavad õhuniiskusega peene udu. Veega seguneb lämmastikhape igasuguses vahekorras. Tema 68-protsendiline lahus keeb temperatuuril 120^oC ja destilleerub sel temperatuuril koostist muutmata. Tavaline kontsentreeritud lämmastikhape on 63-protsendiline, mille erikaal on 1,4. Keemiliselt ei ole lämmastikhape eriti stabiilne. Juba valguse toimel laguneb ta pikkamööda veeks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks:

$$4HNO_3 \longrightarrow 2H_2O + 4NO_2 + O_2.$$

Kuuludes tugevamate mineraalhapete hulka, on ta ühealuselise happena vesilahustes täielikult dissotsieerunud vesinik- ja nitraatioonideks. Kõige iseloomulikum lämmastikhappe omadus on aga tema hapendumisvõime. Paljud mittemetallid hapenduvad kergesti lämmastikhappe toimel, muutudes hapeteks (S $\longrightarrow$ H_2SO_4, P $\longrightarrow$ H_3PO_4). Lämmastikhape reageerib peaaegu kõikide metallidega, välja arvatud kuld, plaatina ja mõned haruldased metallid, andes lämmastikhappe soolasid - nitraate. Hapendades teisi aineid, taandub lämmastikhappes positiivselt viievalentne lämmastik, andes järgmisi ühendeid:

$$\overset{5+}{HNO_3} \longrightarrow \overset{4+}{NO_2} \longrightarrow \overset{3+}{HNO_2} \longrightarrow \overset{2+}{NO} \longrightarrow \overset{+}{N_2O} \longrightarrow \overset{0}{N_2} \longrightarrow \overset{3-}{NH_3}.$$

Missuguse valentsini lämmastik lämmastikhappest taandub, see sõltub happe kontsentratsioonist ja reageerivatest ainetest. Nii tekib kontsentreeritud lämmastikhappega reaktsioonides peamiselt lämmastikdioksiid NO_2, näiteks

$$Cu + 4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2.$$

Võrrandi koefitsientide leidmiseks koostame võrrandid, mis näitavad elektronide üleminekut:

$Cu - 2e = Cu^{2+}$	1 hapendumine.
$N^{5+} + 1e = N^{4+}$	2 taandumine.

Et loovutatud ja liidetud elektronide arv oleks võrdne, korrutame teist võrrandit kahega. 1 vase aatomi hapendamiseks kulub 2 molekuli lämmastikhapet. Peale selle kulub veel 2 molekuli lämmastikhapet 1 molekuli vask(II)nitraadi tekkimiseks. Kokku kulub seega 2 + 2 = 4 molekuli lämmastikhapet. Vee molekulide arvu leiame võrrandi vasakul ja paremal poolel olevate vesiniku ja hapniku aatomite arvu võrdsustamisega.

Lahjendatud lämmastikhappe reageerimisel tekib peamiselt lämmastikoksiid NO, aktiivsemate metallidega, nagu raud, tsink, magneesium jt. reageerides aga dilämmastikoksiid N_2O:

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Analoogiliselt eelmise näitega leiame:

$$\begin{array}{l|l} Cu - 2e = Cu^{2+} & 3. \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 2. \end{array}$$

Kolme vaskiooni sidumiseks on vaja kuus molekuli lämmastikhapet. Kokku kulub 6 + 2 = 8 molekuli lämmastikhapet.

$$4Mg + 10HNO_3 \longrightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O.$$

$$\begin{array}{l|l} Mg - 2e = Mg^{2+} & 4, \\ 2N^{5+} + 8e = 2N^{1+} & 1. \end{array}$$

Nelja molekuli magneesiumnitraadi tekkimiseks on vaja 8 molekuli lämmastikhapet. Kokku 8 + 2 = 10 molekuli lämmastikhapet.

Väga lahja happe reageerimisel aktiivsete metallidega (näiteks Mg, Zn) on aga peamiseks produktiks ammoniaak NH_3, mis happe liiaga moodustab ammooniumnitraadi NH_4NO_3:

$$4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Mittemetallide hapendumisel taandub lämmastik lämmastikhappest tavaliselt lämmastikoksiidini, näiteks:

$$S + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO.$$

Selles reaktsioonis esinevad järgmised hapendus-taandusprotsessid:

$$S - 6e = S^{6+} \quad | \times 3.$$
$$N^{5+} + 3e = N^{2+} \quad | \times 6.$$

Vajalikud koefitsiendid 6 ja 3 on aga võimalik taandada lihtsamateks. Et ühine suurim jagaja on 3, võib kasutada tegelikeks koefitsientideks 1 ja 2, nagu võrrandis ongi tehtud.

Segu, mis koosneb ühest ruumalast kontsentreeritud lämmastikhappest ja kolmest ruumalast kontsentreeritud soolhappest, nimetatakse kuningveeks. Kuningvees lahustuvad ka metallid kuld ja plaatina. Seejuures moodustuvad mitte lämmastik-, vaid soolhappe soolad:

$$Au + 3HCl + HNO_3 \longrightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O.$$

On vaja meeles pidada, et nii lahjendatud kui ka kontsentreeritud lämmastikhappe ja metallide reageerimisel vesinikku ei eraldu.

Lämmastikhappe tööstuslik tootmine toimub kolme meetodi kohaselt. Kõige vanem neist on naatriumsalpeetri kuumutamine kontsentreeritud väävelhappega:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3.$$
(nõrgal kuumutamisel — väävelhappe liias)

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$
(tugeval kuumutamisel — salpeetri liias)

Kuni käesoleva sajandi alguseni oli ülaltoodud meetod ainsaks lämmastikhappe tööstusliku saamise viisiks. Tänapäeval on ta peaaegu täielikult asendatud teiste meetoditega, mis lähtuvad õhulämmastikust.

Teiseks meetodiks on lämmastikhappe saamine õhust kaarleegi abil. Seda meetodit rakendati esmakordselt 1905. aastal Norras ja ta põhineb lämmastiku ja hapniku otsesel ühinemisel kõrgel temperatuuril (3000 - 3500°C)

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

Reaktsiooniks vajalik kõrge temperatuur saadakse kaarleegi abil. Moodustuv lämmastikoksiid jahtudes reageerib õhuhapnikuga lämmastikdioksiidiks, mis veega ja hapnikuga reageerimisel annab lämmastikhappe.

Kaarleegi meetodi kõige põhilisemaks puuduseks on suur elektrikulu, mistõttu sellist viisi võib rakendada ainult maades, kus elektrienergia maksumus on suhteliselt madal, nagu näiteks Norras. Tänapäeval on seegi meetod põhiliselt asendatud majanduslikult tasuvamaga - lämmastikhappe tootmisega sünteetilise ammoniaagi katalüütilise hapendamise teel.

Eelnevas nägime, et ammoniaak põleb hapnikus, moodustades reaktsiooniproduktina vee ja vaba lämmastiku. Katalüsaatorite juuresolekul toimub ammoniaagi oksüdatsioon aga teisiti. Kui juhtida ammoniaagi ja õhu segu üle hõõguva plaatinavõrgu temperatuuril 750°C, siis NH_3 hapendub (põleb) peaaegu täielikult lämmastikoksiidiks ja veeks:

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O + 216{,}7 \text{ kcal}.$$

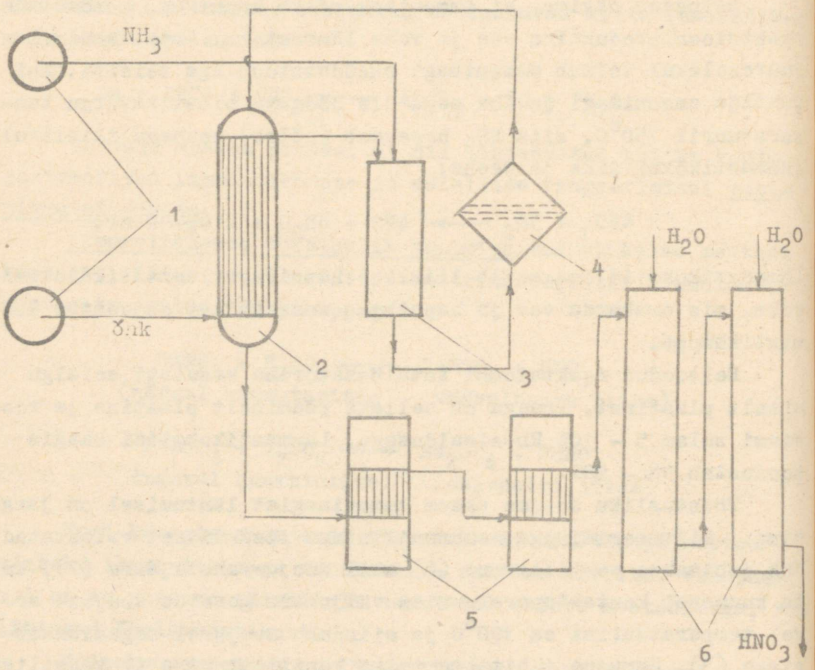
Lämmastikoksiid reageerib liialise hapnikuga lämmastikdioksiidiks, mis omakorda vee ja hapnikuga reageerides moodustab lämmastikhappe.

Eeltoodud reaktsiooni katalüsaatorina kasutati esialgu ainult plaatinat. Praegu on selleks peamiselt plaatina ja roodiumi sulam 5 - 10% Rh-sisaldusega. Lämmastikoksiidi saagis moodustab 96 - 98%.

Tööstusliku seadme skeem ammoniaagist lähtumisel on järgmine. Filtreerimisega mehhaanilistest lisanditest vabastatud õhk juhitakse ventilaatori (1) abil soojusvahetajasse (2), kus ta kuumeneb kontaktaparatuurist väljuvate gaaside soojuse arvel temperatuurini ca 300°C ja siirdub seejärel segamiskambrisse (3). Samasse juhitakse teise ventilaatori abil gaasilist ammoniaaki. Segamiskambrist siirdub 10 - 11% ammoniaaki sisaldav õhu ja ammoniaagi segu kontaktaparaati (4), mille laia osasse on kinnitatud mitu plaatina-roodiumi niitidest koosnevat võrku ja milles toimub ammoniaagi oksüdatsioon lämmastikoksiidiks. Kontaktaparaadist väljuv kuum gaasisegu juhitakse soojusvahetajasse (2), kus gaasid jahtuvad 500 - 550°C-ni. Pä-

rast seda läbivad nad aga järjestikku aurukatla (soojuse ära-kasutamiseks), spetsiaalsed jahutajad (5) ja lõpuks absorptsioonitornid (6), kus toimub lämmastikoksiidi oksüdatsioon lämmastikdioksiidiks ja moodustub lämmastikhape.

Absorptsioonitornidest saadav lämmastikhape sisaldab tavaliselt 50 - 53% HNO_3. Edasiselt kontsentreeritakse teda destillatsioonil kontsentreeritud väävelhappega, mis on vett siduv aine. Lämmastikhappe tootmise seade on kujutatud järgmisel skeemil.



Lämmastikhappe tähtsus kaasaja rahvamajanduses on suur. Suurtes hulkades kasutatakse lämmastikhapet mineraalväetiste, lõhkeainete, sünteetiliste värvainete, ravimite, plastmasside jms. valmistamisel.

62. Lämmastikhappe soolad. Lämmastikväetised

Lämmastikhappe soolasid, nitraate, saadakse tavaliselt lämmastikhappe toimel vastavatesse metallidesse või metallide oksiididesse. Nitraadid on vees hästi lahustuvad soolad. Kuumutamisel nitraadid lagunevad. Leelismetallide kaltsiumi ja naatriumi nitraadid lagunevad lämmastikushappe sooladeks, nitrititeks ja hapnikuks, näiteks:

$$2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2.$$

Enamik raskete metallide nitraate laguneb aga metallide oksiidideks, hapnikuks ja lämmastikdioksiidiks, näiteks:

$$2Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Lämmastikhappe sooladest on suurima praktilise tähtsusega naatrium-, kaalium-, ammoonium- ja kaltsiumnitraadid, mida üldiselt nimetatakse salpeetriteks ja mida kasutatakse mineraalväetistena. Kaaliumnitraati (KNO_3) kasutatakse ka liha konserveerimisel ja musta püssirohu valmistamisel, ammooniumnitraati (NH_4NO_3) aga veel lõhkeainete (nn. ammonaalide) valmistamiseks.

Lämmastik kuulub elusorganismides leiduvate valkude koostisse. Mullas toitainetena võetud lämmastikhappe ja ammooniumi sooladest sünteesivad taimed mitmesuguseid valke ja muid keerukaid lämmastiku ühendeid. Loomsed organismid lämmastikhappe sooladest lämmastikku omandada ei saa, vaid võivad seda teha ainult taimede abil sünteesitud valkude kaudu. Seetõttu on loomade olemasolu täielikus sõltuvuses taimedest.

Taimed imevad mullast lämmastiku ühendeid, mistõttu nende sisaldus mullas väheneb pidevalt. Seepärast tuleb hea saagi kindlustamiseks viia mullasse lämmastiku ühendeid lämmastikväetistena. Lämmastikväetised moodustavad kaali- ja fosforväetiste kõrval ühe põhilisema mineraalväetiste liigi.

Kasutatavamaid lämmastikväetisi on:

1) ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$,
2) ammooniumnitraat NH_4NO_3,
3) ammooniumsulfaat + nitraat $/(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3/$,
4) kaltsiumnitraat $Ca(NO_3)_2$.

5) naatriumnitraat $NaNO_3$,
6) karbamiid $CO(NH_2)_2$,
7) kaltsiumtsüaanamiid $CaCN_2$.

Peale eeltoodute kasutatakse veel mitmesuguseid bakterväetisi, nn. mügarbaktereid ja mullabaktereid.

Nõukogude Liidus sai lämmastikväetiste tööstus alguse esimese sünteetilise ammoniaagi tsehhi käikulaskmisega 1927. aastal. Pidevalt on kasvanud lämmastikväetiste toodang. Eriti hoogne on mineraalväetiste, sealhulgas ka lämmastikväetiste tootmise kasvutempo olnud viimastel aastatel. Nii on plaani kohaselt ette nähtud 1970. aastaks suurendada lämmastikväetiste toodangut kuni 31,3 miljoni tonnini aastas, seega üle nelja korra rohkem kui 1963. aastal. Seejuures ei anna meie lämmastikutööstus ainult väetisaineid, vaid ka toorainet sünteetiliste kiudainete ja teiste keemiatööstuse saaduste valmistamiseks. 1970. aastaks on ette nähtud 22 uue lämmastikväetiste tehase ehitamine ja 16 ettevõtte rekonstrueerimine. Lämmastikutööstuse arengus on suur tähtsus ka looduslike gaaside kasutamisel ammoniaagi tootmise lähteainena.

XIV. FOSFOR

63. Looduslikud fosfori ühendid. Fosfori saamine, omadused ja kasutamine

Fosfor on looduses küllaltki levinud element, mille sisaldus maakoores moodustab ligikaudu 0,12%. Fosforit ehedalt tema aktiivsuse tõttu looduses ei leidu. Tähtsaim fosfori ühend on kaltsiumfosfaat $Ca_3(PO_4)_2$, mis mineraal fosforiidina moodustab kohati suuri lademeid, näiteks Lõuna-Kasahstanis Karatau mägedes. Maakoores esineb mineraal apatiit, milles kaltsiumfosfaadi kõrval esinevad veel kaltsiumfluoriid CaF_2 või kaltsiumkloriid $CaCl_2$. Hiiglaslikud apatiidilademed avastati käesoleva sajandi 20-ndail aastail Nõukogude Liidus Koola poolsaarel Hibiini mägedes.

Fosfor, nagu lämmastikki, kuuludes nii loomsete kui ka taimsete organismide koostisse, on vajalik kõikidele elusorganismidele. Täiskasvanud inimese skelett sisaldab umbes 600 g, lihased 56 g, närvid ja aju umbes 5 g fosforit. Haigused, mis väljenduvad luude ülemäärases hapruses, on põhjustatud fosfori vähesusest elusorganismis. Siit tuleneb fosfori suur bioloogiline tähtsus.

Elementaarset fosforit saadakse tänapäeval kaltsiumfosfaadist (fosforiidist või apatiidist). Selleks segatakse kaltsiumfosfaati liiva ja söega ning saadud segu kuumutatakse erilistes õhu juurdepääsuta ahjudes elektrivooluga. Tekkivaid reaktsioone võib kirjutada järgmiselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \longrightarrow 3CaSiO_3 + P_2O_5,$$

$$P_2O_5 + 5C \longrightarrow 2P + 5CO$$

või summaarselt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \longrightarrow 3CaSiO_3 + 2P + 5CO.$$

Eralduv fosfor aurustub ja kondenseeritakse seejärel vee all.

Fosfor esineb mitme allotroopse teisendina. Valget fosforit saadakse fosforiaurude jahutamisel. Valge fosfor on tahke, valge või kollaka värvusega kristalne aine. Külmalt on valge fosfor rabe, temperatuuril 15°C pehmeneb aga sedavõrd, et teda võib noaga lõigata. Fosfor sulab 44°C ja keeb 280°C juures. Õhu käes hapendub valge fosfor väga kiiresti ja helendub pimeduses. Juba väheselgi soojendamisel (lihtsal hõõrumisel) süttib valge fosfor. Ka õhu käes võib ta iseenesest süttida. Et kaitsta valget fosforit hapendumise eest, hoitakse teda vees, kus ta ei lahustu. Hästi lahustub valge fosfor süsinikdisulfiidis CS_2 ja teistes orgaanilistes lahustites.

Valge fosfor on tugev mürk. Juba väikenegi kogus (0,1 g) surmab inimese.

Kuumutades valget fosforit pikema aja jooksul õhu juurdepääsuta temperatuuril 250 - 300°C, muutub ta punakaslilla värvusega punaseks fosforiks. Punase fosfori omadused erinevad

radikaalselt valge omadest. Punane fosfor ei ole mürgine. Ta süttib alles 260°C juures. Süsinikdisulfiidis ta ei lahustu.

Peamine fosfori kasutaja on tuletikutööstus. Algul kasutati siin valget fosforit, kuid sellised tikud olid ohtlikud nii nende mürgisuse kui ka isesüttimise tõttu. Praeguse tuletiku pea koosneb Berthollet' soolast, väävlist, kaaliumdikromaadist, klaasipurust, liimist jt. ainetest. Kattemass tikukarbi külgedel sisaldab mürgita punast fosforit, klaasipuru, liimi jt. aineid.

Valget fosforit kasutatakse suitsukatte tekitamiseks. Fosforisuitsu osakesed koosnevad valge fosfori oksüdeerimisel moodustuva difosforpentoksiidi P_2O_5 tilgakestest, mis õhuniiskusega moodustavad tiheda mürgita suitsu.

64. Fosfori oksiidid. Ortofosforhape ja tema soolad

Hapnikuga moodustab fosfor kaks oksiidi: difosfortrioksiidi P_2O_3 ja difosforpentoksiidi P_2O_5. Tähtsam neist – difosforpentoksiid P_2O_5 ehk fosforhappe anhüdriid – tekib fosfori põlemisel õhus või hapnikus. Ta ühineb energiliselt veega, mistõttu teda kasutatakse keemialaboratooriumides vett siduva ainena.

Olenevalt temperatuurist võib difosforpentoksiid siduda endaga erinevaid veehulki, moodustades seejuures erinevaid fosforhappeid:

$$P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HPO_3 \text{ (metafosforhape)},$$
$$P_2O_5 + 2H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7 \text{ (pürofosforhape)},$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 \text{ (ortofosforhape)}.$$

Neist happeist tähtsaim on viimane, ortofosforhape ehk lihtsalt fosforhape H_3PO_4. See on tahke, vees hästi lahustuv kristalne aine. Tööstuslikuks otstarbeks saadakse teda peamiselt väävelhappe toimel kaltsiumfosfaadisse:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Keemilistelt omadustelt on fosforhape keskmise tugevusega hape. Kolmealuselise happena moodustab ta ka kolme liiki soolasid: fosfaate, vesinikfosfaate ja divesinikfosfaate, näiteks:

Na_3PO_4 - naatriumfosfaat,

$Ca_3(PO_4)_2$ - kaltsiumfosfaat,

Na_2HPO_4 - naatriumvesinikfosfaat,
$CaHPO_4$ - kaltsiumvesinikfosfaat,
NaH_2PO_4 - naatriumdivesinikfosfaat,
$Ca(H_2PO_4)_2$ - kaltsiumdivesinikfosfaat.

Divesinikfosfaadid lahustuvad hästi vees. Vesinikfosfaatidest lahustuvad vees ainult leelismetallide ja ammooniumfosfaadid.

65. Fosforväetised. Väetisainete tööstuse arendamine Nõukogude Liidus

Fosforit leidub kõikides loom- ja taimorganismides. Fosfor on taimedele niisama vajalik element nagu lämmastikki. Looduslikud fosforiühendid – fosforiidid ja apatiidid – sisaldavad fosforit aga vees lahustumatu kaltsiumfosfaadina $Ca_3(PO_4)_2$, mida taimed omastavad raskesti. Seepärast töödeldakse taimedele kergesti omastatavate väetiste saamiseks fosforiiti keemiliselt – muudetakse ta lihtsoolad vesinik- ja divesiniksooladeks. Sel viisil valmistatakse ka tähtsamaid fosforväetisi: superfosfaati, topeltsuperfosfaati ja pretsipitaati.

Superfosfaadi saamiseks segatakse peeneks jahvatatud looduslik fosforiit sellise hulga väävelhappega, et iga molekuli kaltsiumfosfaadi kohta tuleks kaks molekuli väävelhapet. Pärast segamist paigutatakse saadud mass erilistesse pidevalt töötavatesse kambritesse, kus reaktsioon kulgeb lõpuni:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2.$$

Reaktsiooni tulemusena saadud kipsi ja võrdlemisi kergesti vees lahustuva kaltsiumdivesinikfosfaadi peenendatud või granuleeritud segu nimetataksegi superfosfaadiks.

Superfosfaadi peamiseks puuduseks on, et ta sisaldab vees raskesti lahustuvat kipsi $CaSO_4$, mis enamikul juhtudel väetisainena ei ole muldadele vajalik. Seetõttu toodetakse ka sageli topeltsuperfosfaati, mis koosneb ainult kaltsiumdivesinikfosfaadist. Topeltsuperfosfaati saadakse fosforhappe toimel kaltsiumfosfaadisse:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Vees hästi lahustuv topeltsuperfosfaat sisaldab palju rohkem fosforit kui tavaline superfosfaat (esimesel 45 - 50%, teisel 16 - 18% P_2O_5).

Pretsipitaat on fosforväetis, mille koostisse kuulub kaltsiumvesinikfosfaat $CaHPO_4$. Viimane sool on vees lahustumatu, mistõttu ta ei uhtu mullas liiga sügavale. Sellegi poolest omastavad taimed teda, sest ta lahustub mullas sisalduvates hapetes. Pretsipidaadi valmistamiseks toimitakse fosforiidisse väävelhappe hulgaga, mis eraldaks vaba fosforhappe kaltsiumfosfaadist:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Tekkinud fosforhapet, mis eraldatakse veega käsitlemisel vees lahustumatust kaltsiumsulfaadist, töödeldakse lubjapiimaga:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O.$$

Sade eraldatakse vedelikust ja kuivatatakse ettevaatlikult, et mitte eraldada kristallide koostisse kuuluvat vett. Saadud kujul omastavad taimed pretsipitaati hästi. Pretsipitaat sisaldab 30 - 35% P_2O_5.

Viimasel ajal on superfosfaadi ja pretsipitaadi kõrval hakatud suurtes kogustes valmistama ammooniumfosfaate, nn. ammofosse. Neist on tähtsaim diammofoss $(NH_4)_2HPO_4$. Ammofossid on liitväetised, mis sisaldavad peale fosfori veel ka lämmastikku. Selliste väetiste koostises on lämmastikku 11 - 17%,

fosforit 20 - 50%. Nn. nitrofoskad on kontsentreeritud kolmekomponendilised liitväetised, mis sisaldavad lämmastikku 13 - - 21%, fosforit 13 - 20% ja kaaliumi 13 - 22%. Neid saadakse ammofossi segamisel kaaliumnitraadiga.

Tänapäeval on mineraalväetiste tööstus kogutoodangu poolest Nõukogude Liidu keemiatööstuses esikohal.

Juba 1938. aastal saavutas Nõukogude Liit superfosfaadi tootmisel esikoha Euroopas. 1958. aastal ulatus kõikide mineraalväetiste (sealhulgas ka fosforväetiste) kogutoodang 12,4 miljoni tonnini, 1963. aastal aga juba 20 miljoni tonnini. Ette on nähtud aga veelgi hoogsam mineraalväetiste toodangu kasv, mis plaani kohaselt peab 1970.aastaks suurenema kuni 80 miljoni tonnini. Ülaltoodu illustreerimiseks olgu esitatud kõikide mineraalväetiste toodangu kasvu plaanilised arvud aastaiks 1964 - 1970.

T a b e l 3

Mineraalväetiste toodangu kasv aastail 1964 - 1970

(tuhandetes tonnides standardväetist)

Väetised	A a s t a d			
	1963	1964	1965	1970
Lämmastikväetised	8667	10200	15000	30200
Fosforväetised	5820	7440	9200	26700
Kaaliväetised	3282	4520	5900	15500
Mikroväetised	100	100	200	200
Kokku ca	20000	25500	35000	80000

Kui kuni viimase ajani iseloomustas Nõukogude Liidu mineraalväetiste tööstust teatav ühekülgsus, s.t. kasutati väetisi, mis sisaldasid ainult ühe toiteelemendi (fosfor, lämmastik või kaalium), seega suhteliselt madala kontsentratsiooniga väetisi, siis kaasajal on suund kontsentreeritumate ja liitväetiste kasutamisele (topeltsuperfosfaat, ammofoss, nitrofoska jt.). Suurt tähelepanu pööratakse ka mikroväetistele. Mik-

roväetisteks nimetatakse väetisi, mis on taimedele vajalikud mikrokogustes. Mikroväetistena kasutatakse boori, molübdeeni, vase jt. elementide ühendeid.

XV. SÜSINIK

66. Süsinik looduses. Süsiniku allotroopsed teisendid

Süsinikku esineb looduses nii ehedalt kui ka seotuna arvukates ühendites. Elementaarset süsinikku esineb kahes modifikatsioonis – teemandina ja grafiidina. Süsiniku kolmandat modifikatsiooni, amorfset süsinikku ehk sütt, saadakse kunstlikult. Ühendina on süsinik looduses väga levinud. Maapõues on suurtes kogustes naftat, mis koosneb mitmesugustest süsinikku sisaldavate ühendite keerukast segust, samuti tahkeid kaevandatavaid kütuseid, nagu kivisütt, pruunsütt, põlevkivi jne. Maakoores leidub suurtes hulkades süsihappe soolasid, eriti kaltsiumi soolasid, mis lubjakivi ja kriidi näol moodustavad kohati suuri lademeid. Kõik taim- ja loomorganismid koosnevad süsinikku sisaldavatest ainetest. Erinevalt enamikest teistest keemilistest elementidest on süsiniku aatomid molekulide moodustamisel võimelised ühinema ka üksteisega, moodustades süsinikuahelaid. See asjaolu ongi põhjuseks, miks süsinikuühendeid on erakordselt palju. Süsinikuühendid on maakeral kõige levinumateks ühenditeks, kuigi süsinikku kui elementi sisaldub maakoores alla 0,35 kaaluprotsendi.

Süsinik esineb kahe allotroopse teisendina: teemandi ja grafiidina. Amorfne süsinik, mida varem peeti süsiniku kolmandaks allotroopseks teisendiks, koosneb tegelikult väga peenikestest grafiidi kristallidest.

Teemant on läbipaistev värvuseta aine, mis tugevasti murrab valguskiiri. Looduses esineb teda harva. Suurim leitud teemantidest nimetusega Cullinan, leiti 1905. a. ja kaalus 3106 karaati (621 g). Suurimad teemandi leiukohad on Aafrikas

- Kongos ja Lõuna-Aafrika Vabariigis. Neis leiukohtades toodetakse 95 - 98% kogu kapitalistliku maailma teemanditoodangust. Teemandi leiukohti on ka Indias, Borneo saartel, Brasiilias ja Austraalias. 1954. - 1955. a. avastati rikkalikud teemandi leiukohad Jakuudi ANSV-s, kust on juba toodetud ka küllaltki tähelepanuväärse suurusega eksemplare. Üks sellistest (1957. aastal leitud) sai Jakuutia ja Venemaa taasühinemise aastapäeva tähistamiseks nimetuse "325 aastat Jakuutiat".

Teemandi erikaal on 3,52 - 3,55. Kõikidest tuntud ainetest on teemant kõige kõvem. Seetõttu kasutatakse teda mitmesuguste kõvade materjalide töötlemisel, klaasi lõikamisel, kivimite puurimisel jne. Olles väga kõva, on aga teemant samal ajal habras. Teemandi peenendamisel saadud pulbrit kasutatakse vääriskivide ja ka teemandi enda lihvimiseks. Lihvitud, läbipaistvaid teemante nimetatakse briljantideks. Hapnikus kuumutamisel põleb teemant süsinikdioksiidiks. Kui teemanti tugevasti kuumutada õhu juurdepääsuta, muutub teemant grafiidiks.

Grafiit on tumehall, nõrga metalse läikega kristalne aine, erikaaluga 2,17 - 2,3. Vastandina teemandile on grafiit väga pehme. Kui tõmmata grafiiditükiga mööda paberit, jäävad ülipeened soomusekujulised grafiidikristallid sinna halli joonena. Sellel grafiidi omadusel põhineb ka tema kasutamine pliiatsite valmistamiseks. Õhus grafiit, nagu teemantki, ei põle, küll aga puhtas hapnikus, moodustades põlemisproduktina CO_2. Grafiit juhib hästi elektrit ja seetõttu kasutatakse teda elektroodide valmistamiseks. Grafiidi ja tavalise määrdeõli segu kasutatakse määrdeainena kõrgete temperatuuride korral.

Teemandi ja grafiidi kõvaduste erinevus on põhjustatud erinevast kristallilisest struktuurist.

Amorfne süsinik (süsi) eraldub musta massina süsinikku sisaldavate ühendite kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Sõltuvalt kuumutatavast lähteainest ja saamisviisist võivad sõel olla väga mitmesugused omadused. Tähtsamateks tehnilisteks sõesortideks on koks, puidusüsi, kondisüsi ja tahm. Kõige puhtam süsi on tahm ehk nõgi, mis eraldub tõrva, nafta ja teiste süsinikurikaste ühendite mittetäielikul põlemisel. Tahma kasutatakse musta trükivärvi ja tuši valmistamisel, kummi täiteainena jm. Koksi saadakse kivisõe kõrgetemperatuurilisel ut-

misel ja kasutatakse metallurgias, metallide tootmisel nende maakidest. Puidusütt saadakse puidu kuumutamisel õhu juurdepääsuta. Teda kasutatakse metallurgias ja absorbendina gaaside ning vedelike puhastamisel lisanditest. Adsorbendina kasutatakse ka kontide söestumisel saadavat kondisütt.

Nähtust, et mingi aine koondab oma pinnale teiste ainete molekule, nimetatakse adsorptsiooniks. Adsorbentideks võivad olla nii tahked ained kui ka vedelikud. Parimateks adsorbentideks on tahked ained, nende hulgas puusüsi. Adsorptsioon on pinnanähtus, seega mida suurem on sama kaaluühiku puhul adsorbendi pealispind, mida peenem ta on, seda suurem on tema adsorbeerimisvõime. Et suurendada puusöe pealispinda, kuumutatakse teda veeaurus. Kuumutamisel veeaurus muutub süsi eriti poorseks ja tema adsorptsioonivõime suureneb tunduvalt. Sellist sütt nimetatakse aktiveeritud söeks, mida kasutatakse lenduvate vedelike aurude (näiteks bensiiniaurude) adsorbeerimiseks õhust ja gaasisegudest, samuti joogivee, õlide, rasvade, toorpiirituse ja teiste ainete puhastamiseks, arstiteaduses seedehäirete ja mürgituste raviks jne. Suur tähtsus on aktiveeritud söel ka gaasikaitses. Akadeemik N.D. Zelinski ettepanekul kasutati I maailmasõjas aktiveeritud sütt edukalt mitmesuguste keemiliste ründeainete vastu nn. Zelinski gaasitorbikuis . Aktiveeritud süsi on ka praegu gaasitorbikute gaasikurnas põhikomponendiks. Gaasitorbikud koosnevad prilli-dega näokattest (kummist), väljahingamisventiilist näokatte alumises osas, voolikust ja aktiveeritud söega, tolmu- ja suitsufiltritega gaasikurnast (-torbikust). Aktiveeritud süsi adsorbeerib enamiku mürgiseid gaase ja aure (välja arvatud süsinikoksiid CO), ei adsorbeeri aga pihustatud mürgiseid vedelikke ja tolmutaolisi mürkaineid.

67. Tahke, vedel ja gaasikütus

Kütuseid jaotatakse tahketeks, vedelateks ja gaasilisteks nende agregaatoleku järgi. Tootmise seisukohalt jaotatakse kütused veel looduslikeks ja sünteetilisteks. Alljärgnevas tabelis on esitatud kasutatavamate kütuste liigid.

Tabel 4

Kütuste liigid

Kütuste agregaatolek	Kütuste liik	
	Looduslik	Sünteetiline
Tahke	Kivisüsi Pruunsüsi Põlevkivi Turvas Puit	Koks Brikett
Vedel	Nafta	Bensiin, etüülalkohol, metüülalkohol
Gaasiline	Looduslik gaas (maagaas)	Generaatorigaas Veegaas

Kaevandatavatest sütest geoloogiliselt kõige noorem on mustjaspruuni värvusega pruunsüsi. Teda iseloomustab suur niiskuse- ja tuhasisaldus. Sellepärast kasutatakse pruunsütt peamiselt kohaliku kütusena. Pruunsüsi sisaldab keskmiselt 65 - - 70% süsinikku.

Kivisüsi on geoloogiliselt pruunsöest vanem. Tema süsinikusisaldus on 75 - 90%. Tahketest kütustest kasutatakse kivisütt kõige rohkem.

Antratsiit on kaevandatavatest sütest kõige vanem. Nagu kivisüsigi, on ta musta värvusega, seejuures väga tihe ja metalse läikega. Sisaldab keskmiselt 95% süsinikku.

Turvas on sootaimede jäänuste aeglase lagunemise saadus. Ta on tekkinud samal viisil kui kivisüsigi. Turba moodustumine on taimede söeks muutumise esimene aste. Süsinikusisaldus turbas ei ületa 65%, mistõttu teda kasutatakse peamiselt kohaliku kütusena.

Põlevkivi on kollakaspruun kuni tumepruun tahke kütus, mille orgaaniline aine on tekkinud palju miljoneid aastaid tagasi järvede ja teiste seisvate veekogude põhja settinud veetaimede

jäänuste keemilise muundumise tagajärjel. Ka põlevkivi on eelkõige kohaliku tähtsusega kütus. Süsinikusisaldus põlevkivi orgaanilises osas, nn. kerogeenis ulatub kuni 80 protsendini.

Küttepuidul on praegusajal üldises kütusebilansis teisejärguline tähtsus. Eriti viimastel aastatel on küttepuidu kasutamine kütusena pidevalt vähenenud, sest tema kasutamine muudeks vajadusteks (ehitusmaterjalina ja keemiatööstuse tooraainena) on osutunud otstarbekamaks. Puidu süsinikusisaldus on kuni 50%.

Nafta on peamiselt süsiniku ja vesiniku ühenditest koosnev looduslik vedelkütus. Lisaks tema kasutamisele kütusena toodetakse temast sisepõlemismootorite kütuseid, bensiini ja diislikütust. Naftat kasutatakse ka mitmesuguste keemiasaaduste lähteainena. Nafta süsinikusisaldus ulatub 85%-ni.

Looduslik gaas (maagaas) koosneb põhiliselt metaanist ja vähemal määral teistest küllastatud süsivesinikest. Nõukogude Liidus algas loodusliku gaasi kasutamine kütusena alles pärast II maailmasõda. Loodusliku gaasi tootmine kuulub meie maal kõige kiiremini arenevate tööstusharude hulka. Nii peab 1965.a. gaasi tootmise üldmaht ulatuma 150 miljardi kuupmeetrini 10,4 miljardi kuupmeetri vastu 1955.a. Viimastel aastatel on Nõukogude Liidus ehitatud suure läbilaskevõimsusega magistraalgaasijuhtmeid (Dašava-Kiiev, Serpuhhov-Leningrad, Saraatov-Moskva jt.).

Sünteetilise gaasikütuse põlevkivigaasi transportimiseks on ehitatud gaasijuhtmed Kohtla-Järve-Leningrad, Kohtla-Järve-Tallinn jt.

Võrdsed ainehulgad kütust annavad põletamisel erinevaid soojushulki. Seetõttu kasutatakse kütuse kvaliteedi hindamiseks kütteväärtuse mõistet. Kütteväärtuseks nimetatakse maksimaalset soojushulka, mis eraldub ühe kilogrammi (gaasiliste ainete juures ühe kuupmeetri) kütuse täielikul põlemisel.

Puidul on keskmiseks kütteväärtuseks 4500 kcal/kg, turbal 5400 kcal/kg, naftal 10500 kcal/kg, põlevkivil 8400 kcal/kg (orgaanilisel osal). Loodusliku gaasi keskmiseks kütteväärtuseks on 8400 kcal/m^3, põlevkivigaasil 4000 kcal/m^3.

68. Süsinikdioksiid, süsihape ja tema soolad

Süsinikdioksiid ehk süsihappegaas moodustub väga mitmete reaktsioonide, nagu süsiniku ja süsinikku sisaldavate orgaaniliste ainete põlemise, kõdunemise, käärimise, hingamise jne. tagajärjel, näiteks:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2.$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Laboratoorselt saadakse süsinikdioksiidi soolhappe toimel marmorisse $CaCO_3$:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2CO_3,$$

kus soolhape kui tugev hape tõrjub nõrga süsihappe tema sooladest välja. Väljatõrjutud süsihape ebapüsiva happena laguneb süsinikdioksiidiks ja veeks:

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2.$$

Tööstuslikult saadakse süsinikdioksiidi lubja põletamise kõrvalproduktina:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

Süsinikdioksiid on ligikaudu 1,5 korda õhust raskem värvuseta gaas. Vees lahustub ta hapnikust, vesinikust või lämmastikust paremini: 20°C juures lahustub ühes ruumalas vees ligikaudu 0,88 ruumala CO_2. Harilikul temperatuuril 60-atmosfäärise rõhu all muutub süsinikdioksiid vedelikuks, mida rõhu all säilitatakse terasballoonides. Balloonidest väljavalamisel ta aurustub, mis on soojust vajav protsess. Selle tagajärjel vedel süsinikdioksiid jahtub ja lõpuks külmub tahkeks lumetaoliseks massiks, süsihappelumeks. Süsihappelund kasutatakse jäätise tootmisel ja säilitamisel ning madalate temperatuuride saamiseks. Paigutatult terasballoonidesse kasutatakse vedelat süsinikdioksiidi tuld kustutava vahendina, gaasilist süsinikdi-

oksiidi aga naatriumkarbonaadi Na_2CO_3 tootmiseks ja teiste tehnikas vajanevate süsihappesoolade, karastavate jookide jms. valmistamiseks. Süsinikdioksiid, lahustudes vees, vähesel määral reageerib veega, moodustades nõrga happe:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Süsihape H_2CO_3 võib esineda ainult vesilahustes. Süsihape on väga nõrk kahealuseline hape, mis annab kahesuguseid soolasid - happelisi ja neutraalseid. Neutraalseid soolasid nimetatakse karbonaatideks ja happelisi vesinikkarbonaatideks.

Süsihappe soolasid võib saada süsinikdioksiidi toimel leelistesse või vees lahustuvate süsihappe soolade reageerimisel teiste hapete sooladega, näiteks:

$$NaOH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3.$$

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl.$$

Kõik süsihappe soolad, peale leelismetallide soolade, lagunevad kuumutamisel, eraldades süsinikdioksiidi:

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2.$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

Leelismetallide vesinikkarbonaadid lagunevad kuumutamisel karbonaatideks, näiteks:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Süsihappe sooladest leidub looduses kõige enam kaltsiumkarbonaati $CaCO_3$, mis esineb mitmel kujul: lubjakivina, kriidina ja marmorina. Peale kaltsiumkarbonaadi esineb looduses ka magneesiumkarbonaati $MgCO_3$ mineraalina magnesiit.

Naatriumkarbonaat ehk sooda Na_2CO_3 on üks tähtsamaid keemiatööstuse produkte, mida suurtes kogustes kasutatakse klaasi-, seebi-, tselluloosi-, paberi- ja tekstiilitööstuses, samuti koduses majapidamises. Vesilahustest kristallub sooda dekahüdraadina $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Sellist produkti nimetatakse kris-

tallsoodaks ehk pesusoodaks. Veevaba soodat Na_2CO_3 nimetatakse kaltsineeritud soodaks.

Naatriumvesinikkarbonaat $NaHCO_3$ ehk söögisooda on valge pulbritaoline aine. Teda kasutatakse toiduainetetööstuses ja koduses majapidamises.

Kaaliumkarbonaat K_2CO_3 ehk potas on valge, niiskes õhus laialivalguv pulber, mida kasutatakse seebitööstuses, klaasitööstuses, fotograafias jm.

69. Süsinikoksiid. Generaatori- ja veegaas

Süsinikoksiid ehk rahvapärase nimetusega vingugaas CO on värvuseta mürgine gaas, mis lahustub väga vähe vees ja viimasega seejuures ei reageeri (indiferentne oksiid). Ta moodustub söe või süsinikku sisaldavate ühendite põlemisel hapniku vajakuga kõrgel temperatuuril (madalamatel temperatuuridel tekib alati süsinikdioksiid). Samuti moodustub süsinikoksiid süsinikdioksiidi kokkupuutumisel hõõguvate sütega:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO.$$

Laboratoorselt saadakse süsinikoksiidi sipelghappest väävelhappe toimel:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O.$$

Väävelhape lagundab sipelghappe, liites endaga vee, ja eraldub süsinikoksiid. Seetõttu võib süsinikoksiidi lugeda sipelghappe anhüdriidiks, kuigi ta veega ei reageeri ja sipelghapet ei moodusta.

Süsinikoksiid põleb sinaka leegiga, moodustades süsinikdioksiidi. Seejuures eraldub palju soojust, millel põhinebki tema kasutamine tööstuses küttegaasina:

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 135{,}2 \text{ kcal}.$$

Süsinikoksiid kuulub paljude gaasikütuste koostisse. Tähtsaimateks nendest on generaatorigaas ja veegaas.

Generaatorigaas (õhugaas) koosneb peamiselt süsinikoksiidist ja õhulämmastikust. Teda saadakse õhu puhumisel läbi hõõguvate süte kihi spetsiaalsetes kõrgetes silindrikujulistes seadmetes, mida nimetatakse generaatoriteks.

Generaatorites toimuvaid reaktsioone väljendavad järgmised võrrandid:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94 \text{ kcal.}$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 41{,}4 \text{ kcal.}$$

Et esimese reaktsiooni juures eraldub rohkem soojust kui teise juures neeldub, siis tekib positiivne soojusefekt, mille tagajärjel süsi püsib generaatoris kogu aeg hõõguvas olekus. Generaatorigaasi kütteväärtus on ligikaudu 800 - 1100 kcal/m^3.

Veegaas moodustub veeauru juhtimisel läbi generaatoris asetsevate hõõguvate süte kihi, kus toimub reaktsioon:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 - 31{,}4 \text{ kcal.}$$

Võrrandist nähtub, et veegaas koosneb võrdsetest ruumaladest süsinikoksiidist ja vesinikust. Et mõlemad veegaasi koostisosad põlevad, siis annab veegaas põlemisel kõrgemat temperatuuri ja on suurema kütteväärtusega (ca 3000 kcal/m^3) kui generaatorigaas.

Et veegaasi moodustumisel neeldub soojust, jahtuvad söed generaatoris veeauru läbipuhumisel. Jahtumise vältimiseks toodetakse generaatorites veegaasi ja generaatorigaasi vaheldumisi. Sel juhul läheb generaatorigaasi tekkeprotsessis eralduv soojus veegaasi tekitamiseks.

XVI. ORGAANILINE KEEMIA

70. Orgaaniliste ühendite struktuuriteooria ja klassifikatsioon

Keemia arengu algaastail jaotati kõiki aineid nende päritolu järgi anorgaanilisteks, mis pärinesid mineraalriigist, ja

orgaanilisteks, mis pärinesid looma- ja taimeriigist. Seda jaotust peeti põhjendatuks ka seetõttu, et orgaanilisi aineid elutust loodusest pärinevatest materjalidest kunstlikult ei õnnestunud valmistada. Oletati, et orgaanilise päritoluga ühendite moodustamiseks on vajalik mingi müstiline elujõud. Õpetuse elujõust arendas välja üks 19. sajandi esimese poole väljapaistvamaid keemikuid, rootsi teadlane Berzelius. Viimase kirjutatud on ka esimene ainult orgaanilisi ühendeid käsitlev õpik (1827. a.) ja tema võttis kasutusele terminid "orgaaniline ühend" ja "orgaaniline keemia". Berzeliuse teooria ei olnud aga elujõuline kuigi kaua. Juba 1828.a. tegi Berzeliuse õpilane Wöhler tähtsa avastuse, sünteesides anorgaanilise aine ammooniumtsüanaadi kuumutamisel orgaanilise aine - karbamiidi. Sellele järgnes rida teisi orgaaniliste ainete sünteese tolle aja väljapaistvate õpetlaste (Kolbe, Berthelot, Butlerov jt.) poolt.

Hiljem selgus, et kõikide orgaaniliste ühendite ainsaks iseärasuseks on süsinikusisaldus nende ainete molekulis.

Seega <u>orgaaniliseks keemiaks nimetatakse süsinikuühendite keemiat</u>.

Nagu ei ole absoluutset vahet metallide ja mittemetallide vahel, nii ei ole kindlat piiri ka orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel. On terve rida süsinikuühendeid, mida nende põhiliste omaduste tõttu käsitletakse anorgaaniliste ühendite vaatlemisel. Sellisteks ühenditeks on lihtsamad süsinikuühendid süsinikoksiid, süsinikdioksiid ja süsihappesoolad, samuti mitmesuguste metallide karbiidid ja mõningad teised ühendid. Orgaaniliste ühendite paigutamiseks eraldi rühma on veel järgmised põhjused:

1. Orgaaniliste ühendite arv on suur. Kui tuntud anorgaaniliste ühendite arv ulatub kümnetesse tuhandetesse, siis teadaolevate orgaaniliste ühendite arv on praegu üle kolme miljoni.

2. Anorgaanilistes ühendites toimuvad keemilised reaktsioonid tavaliselt ioonide vahel, kulgedes momentaanselt. Reaktsioonide tulemusena saadakse kindlalt defineeritavad produktid. Orgaaniliste ühendite vahelised reaktsioonid toimuvad aga molekulide vahel, kestes tunde ja päevi ning kulgedes rea vaheastmete kaudu.

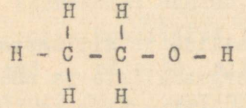
3. Erinevalt anorgaanilistest ühenditest on orgaanilistel ühenditel iseloomulik omadus laguneda kuumutamisel.

Orgaaniliste ühendite rohkearvulisus ja nende erinevad omadused viisid paratamatult vajadusele luua teaduslik teooria nende ühendite ehituse ja klassifikatsiooni kohta. Selleks sai A.M. Butlerovi loodud orgaaniliste ühendite keemilise struktuuri teooria ja selle alusel koostatud orgaaniliste ühendite klassifikatsioon, mis avaldati esmakordselt 1864.a.

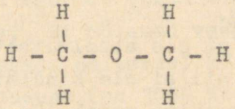
Butlerovi orgaaniliste ühendite keemilise struktuuri teooria aluseks on järgmised põhiteesid:

1. Molekulide koostisse kuuluvad aatomid on üksteisega ühinenud kindlas järjestuses. Selle järjestuse muutumisel moodustuvad uued, uute omadustega ained.

Seega erinevalt anorgaanilistest ühenditest, mille puhul aine molekulivalem määrab kindlaks nende iseloomu ning omadused, on orgaaniliste ühendite korral oluline ühendi keemiline struktuur. Näiteks valemile C_2H_6O vastab kaks erineva struktuuri ja omadustega orgaanilist ühendit:



etüülalkohol

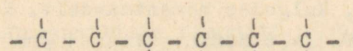


dimetüüleeter

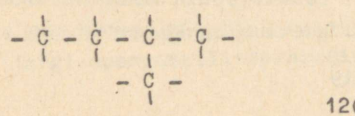
Selliseid ühesuguse keemilise koostisega, kuid erineva struktuuriga aineid nimetatakse isomeerideks.

2. Aatomid ühinevad üksteisega vastavalt valentsile. Kõikide aatomite valentsid on molekulis vastastikku küllastunud, vabu valentse aatomitel ei ole. Igal süsiniku aatomil on neli valentsühikut, mille arvel ta võib endaga siduda teisi aatomeid või aatomite rühmi (-H, -OH, $-NO_2$, -COOH jt.).

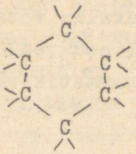
3. Süsiniku aatomid on võimelised üksteisega ühinema, moodustades aatomite ahelaid, ringe jne.



- hargnematu süsinikuahel,



- hargnenud süsinikuahel,



- suletud süsinikuahel.

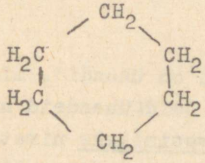
Ülaltoodud keemilise struktuuri teoorial põhineb ka tänapäeva orgaaniliste ühendite klassifikatsioon.

Vastavalt süsiniku aatomi ahela ehitusele liigitatakse kõik orgaanilised ühendid kolme suurde rühma:

1. Süsiniku aatomite lahtise ahelaga ühendid ehk atsüklilised ühendid. Olenevalt süsiniku aatomite vaheliste sidemete ehitusest jagunevad sellised ühendid küllastunud ühenditeks (süsiniku aatomite vahel on ainult lihtside) ja küllastumata ühenditeks (süsiniku aatomite vahel on kaksik- või kolmikseidemeid).

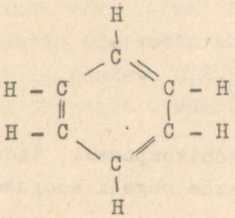
2. Süsiniku aatomite kinnise ahelaga ühendid ehk karbotsüklilised ühendid. Olenevalt süsiniku aatomite vaheliste sidemete loomusest jagunevad ka need ühendid kahte eraldi rühma:

a) alitsüklilised ühendid, mis keemiliste omaduste poolest sarnanevad atsükliliste ühenditega, näiteks:



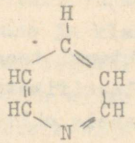
C_6H_{12} - tsükloheksaan,

b) aromaatsed ühendid, mis keemilistelt omadustelt erinevad alitsüklilistest ühenditest ja mille molekulis esineb benseeni struktuur, näiteks



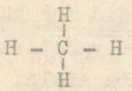
C_6H_6 - benseen.

3. Heterotsüklilised ühendid, mille molekulis võtavad ringi moodustamisest süsiniku aatomite kõrval osa veel teiste elementide aatomid (tavaliselt kas väävel, lämmastik või hapnik), näiteks:

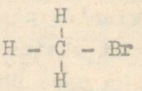


C_5H_5N - püridiin.

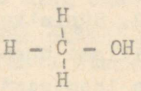
Põhilisteks ühenditeks loetakse süsivesinike klassi kuuluvaid ühendeid. Kõiki ülejäänud ühendeid vaadeldakse tuletatuna süsivesinikest, nende vesiniku aatomite asendamise teel teiste aatomite või aatomirühmadega, nn. funktsionaalsete rühmadega, näiteks:



metaan,



bromometaan,

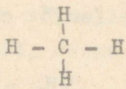


metanool.

71. Küllastunud süsivesinikud (alkaanid). Metaani homoloogiline rida

Kõige lihtsamad orgaanilised ained on ühendid, mis koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust. Neid ühendeid nimetatakse süsivesinikeks. Küllastunud süsivesinikeks nimetatakse selliseid süsivesinikke, millel süsivesiniku kõik neli valentssidet on seotud lihtsidemete abil kas vesiniku või teiste süsiniku aatomitega.

Kõige lihtsamaks küllastatud süsivesinikuks on metaan CH_4 struktuurivalemiga



Metaan on loodusliku gaasi põhikomponent, teda sisaldub selles 90 - 98%. Metaani nimetatakse sageli soogaasiks, sest

ta eraldub soodes taimejäänuste lagunemisel, aga ka kaevandusgaasiks, sest teda esineb kivisöekaevandustes.

Metaan on värvuseta ja lõhnata vees peaaegu lahustumatu, õhust ligikaudu 2 korda kergem gaas, keemispunktiga $-161,5^{\circ}$.

Tavalistes tingimustes on metaan püsiv ühend. Ta ei reageeri hapnikuga, on inertne kontsentreeritud hapete ja leeliste suhtes. Ainult kõrgetel temperatuuridel reageerib metaan hapnikuga - põleb:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

Metaanile on iseloomulikud asendusreaktsioonid. Nii reageerib metaan Päikese valguse toimel klooriga:

$$\underset{\text{metaan}}{CH_4} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{klorometaan}}{CH_3Cl} + HCl.$$

Reaktsioon kulgeb edasi kuni kõik vesiniku aatomid on asendatud halogeeniga

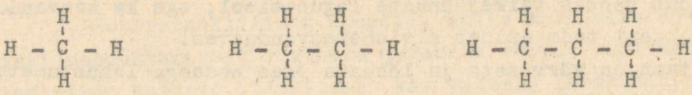
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{diklorometaan}}{CH_2Cl_2} + HCl,$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{triklorometaan} \\ \text{(kloroform)}}}{CHCl_3} + HCl,$$

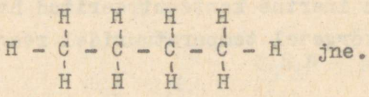
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{tetraklorometaan}}{CCl_4} + HCl.$$

Ülaltähendatud ühenditest kasutatakse kloroformi arstiteaduses uinutina aga ka lahustina keemialaboratooriumides ja tööstuses nagu tetraklorometaanigi.

Tuntakse veel tervet rida keemilistelt omadustelt metaaniga sarnaseid süsivesinikke, nagu etaan C_2H_6, propaan C_3H_8, butaan C_4H_{10}, pentaan C_5H_{12}, heksaan C_6H_{14} jne. Võrreldes ülaltähendatud ühendite struktuurivalemeid,



metaan etaan propaan



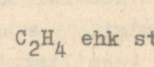
butaan

näeme, et nad erinevad üksteisest ainult teatud arvu CH_2-rühmade võrra. Sellist orgaaniliste ühendite rida, mille kõik liikmed on sarnaste keemiliste omaduste ja ehitusega ning millel iga järgmine liige erineb eelmisest aatomirühma CH_2 võrra, nimetatakse homoloogiliseks reaks. Rea üksikuid liikmeid nimetatakse homoloogideks.

Seega moodustavad eeltoodud ühendid küllastunud süsivesinike homoloogilise rea. Selle homoloogilise rea üldvalemiks on C_nH_{2n+2}. Rea esimesed neli liiget on gaasilised ained, pentaanist kuni pentadekaanini ($C_{15}H_{32}$) vedelikud ja sealt edasi süsivesinikud, mis normaaltingimustel on tahked ained.

72. Küllastumata süsivesinikud. Eteen. Etüün

Küllastumata süsivesinikeks nimetatakse selliseid süsivesinikke, mille molekulides on süsiniku aatomite vahel kaksik- või kolmiksidemeid. Lihtsaim küllastumata süsivesinike esindaja on eteen.

Eteen (etüleen) C_2H_4 ehk struktuurivalemiga 

on värvuseta, nõrga meeldiva lõhnaga, vees vähe lahustuv gaas. Õhu käes põleb ta nagu kõik süsivesinikud, moodustades süsinik dioksiidi ja vee:

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

Kaksikside süsiniku aatomite vahel põhjustab eteeni suure keemilise aktiivsuse. Nii liitub eteen kergesti halogeenidega ja vesinikhalogeniididega ning ka vesinikuga katalüsaatorite manulusel:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br,$$

dibromoetaan

$$CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2Br,$$

bromoetaan

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH_3.$$

eteen — etaan

Eteeni kuumutamisel ca 200°C juures ja kõrgel rõhul (üle 1000 at) toimub tema polümerisatsioon, s.t. paljude molekulide ühinemine üheks suureks molekuliks. Saadakse valge tahke aine - polüetüleen, üldvalemiga

$$.../ - CH_2 - CH_2 /_n \ ... \ .$$

Eteeni (ja ka teiste küllastumata süsivesinike) saamise peamiseks allikaks on naftasaaduste krakkimisel tekkivad gaasid. Laboratoorsel teel võib eteeni saada etüülalkoholist (etanoolist) kontsentreeritud väävelhappe toimel:

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[160-180^o]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O.$$

Eteeni kasutatakse polüetüleeni, etüülalkoholi, mitmesuguste lahustite jms. valmistamiseks.

Eteen on küllastumata süsivesiniku homoloogilise rea kõige lihtsam esindaja. Eteenile järgnevad propeen C_3H_6, buteen C_4H_8, penteen C_5H_{10} jt. Eteeni rea süsivesinikke nimetatakse ka olefiinideks. Kõiki neid süsivesinikke kasutatakse laialdaselt mitmesuguste plastmasside, sünteetilise kautšuki, sünteetiliste pesemisvahendite jms. valmistamiseks. Nii on kautšuk süsivesinik isopreeni polümeer.

$$x\ CH_2 = \underset{\text{isopreen}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2} \longrightarrow .../ - CH_2 - \underset{\text{kautšuk}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2} - /_x ... .$$

Sünteetilise kautšuki valmistamisel on üheks lähteaineks ka süsivesinik butadieen (S.V. Lebedev).

$$x\ CH_2 = CH - CH = CH_2 \longrightarrow \ldots /-CH_2 - CH = CH - CH_2 -/_x \ldots.$$

butadieen — sünteetiline kautšuk

Etüün (atsetüleen) on kolmiksidet sisaldava küllastumata süsivesinike homoloogilise rea lihtsaim esindaja. Nende üldvalem on C_nH_{2n-2}. Etüüni struktuurivalem on $HC \equiv CH$. Etüün (atsetüleen) on värvuseta mürgine nõrga iseloomuliku lõhnaga plahvatusohtlik gaas. Nii laboratoorseks kui ka tööstuslikuks otstarbeks saadakse teda vee toimel kaltsiumkarbiidisse:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Etüüni tootmiseks vajalikku kaltsiumkarbiidi saadakse omakorda kustutamata lubja ja koksi segu kuumutamisel elektriahjus:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO.$$

Etüün põleb õhus suitseva leegiga, mis on tingitud põlemisel eralduvast vabast süsinikust. Eripõletites annab ta heleda leegi ning teda kasutati valgustamiseks. Hapnikus põleb täielikult kõrgel temperatuuril (ca 2800°C). Hapniku ja etüüni segu leegi kõrget temperatuuri kasutatakse autogeenkeevitusel ja metallide lõikamisel.

Olles küllastumata süsivesinik, liitub etüün energiliselt halogeenidega, vesinikhalogeniididega ja ka vesinikuga Ni katalüsaatori manulusel.

$$HC \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr,$$

$$CHBr = CHBr + Br_2 \longrightarrow CHBr_2 - CHBr_2,$$

$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2 = CHCl,$$

vinüülkloriid

$$C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_4 \qquad C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6.$$

eteen — etaan

Vinüülkloriid $CH_2 = CHCl$ on värvuseta gaas. Ta polümeriseerub analoogiliselt eteeniga, moodustades polüvinüülkloriidi ... / $-CH_2-CHCl-$ /$_x$ ... . Polüvinüülkloriidi kasutatakse torustike ja anumate vooderdamiseks, elektrijuhtmete isoleerimiseks, kunstnaha, linoleumi, vihmamantlite jms. tootmiseks.

Etüün moodustab vee toimel elavhõbeda soolade juuresolekul atseetaldehüüdi (etanaali) (Kutšerov, 1911):

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^+} CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} .$$

etüün atseetaldehüüd

Etüüni (atsetüleeni) kasutatakse metallide keevitamisel ja lõikamisel, mitmesuguste orgaaniliste ainete sünteesil (atseetaldehüüd, äädikhape), polüvinüülkloriidi valmistamisel jne.

73. Aromaatsed süsivesinikud. Benseen

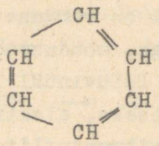
Kui juhtida etüüni läbi 600 - 700° kuumutatud toru, liituvad kolm etüüni molekuli:

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 .$$

Moodustunud aine kannab nimetust benseen (bensool). Benseen on aromaatsete süsivesinike lihtsaim esindaja. Nimetus aromaatsed süsivesinikud tuleneb sellest, et esimesed eraldatud benseenirea ühendid pärinesid mitmesugustest meeldiva lõhnaga ainetest.

Benseen avastati 1825.a. valgustusgaasis. Kaasajal toodetakse teda tööstuslikult kivisöetõrva kergest fraktsioonist ja mõnedest nafta fraktsioonidest katalüsaatorite juuresolekul.

Benseen on värvuseta iseloomuliku lõhnaga mürgine vedelik keemispunktiga 80,4°, sulamispunktiga 5,4°. Vees on ta peaaegu lahustumatu. Benseeni struktuurivalemist



võiks järeldada, et ta kuulub küllastumata süsivesinike hulka. Siiski erinevad benseeni omadused tunduvalt küllastumata süsivesinike omadest. Nii ei ole benseenile iseloomulikud liitumis-, vaid asendusreaktsioonid. Benseen reageerib halogeenidega, moodustades asendusprodukte, kusjuures toimub asendusreaktsioon:

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl.$$

Sellest järeldub, et kolme kaksiksideme ja kolme lihtsideme omavahelisel liitumisel ringis on moodustunud omapärane stabiilne süsteem - benseeni struktuur ehk "aromaatne struktuur"-, millel pole küllastumata ühendi omadusi.

Benseen ja tema homoloogid reageerivad kergesti kontsentreeritud väävel- ja lämmastikhappega; ka siin tekivad asendusproduktid:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O,$$

benseensulfoonhape

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

nitrobenseen

Reaktsioonidel moodustunud benseensulfoonhappeid ja nitrobenseeni kui ka nende homolooge kasutatakse laialdaselt mitmesuguste värvainete valmistamiseks.

Teatud tingimustel võivad siiski toimuda ka liitumisreaktsioonid. Nii liitub benseen klooriga tugeva ultravioletkiirguse puhul

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Moodustunud produkt, heksaklorotsükloheksaan, on laialdaselt tuntud heksakloraani nimetuse all kui efektiivne putukatõrjevahend. Katalüsaatorite juuresolekul võib benseeniga lii-

tuda ka kuus aatomit vesinikku, moodustades tsükloheksaani:

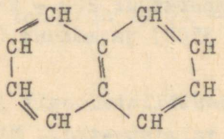
$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{12}.$$

Õhu käes põleb benseen suitseva leegiga, moodustades, nagu kõik süsivesinikud, süsinikdioksiidi ja vee:

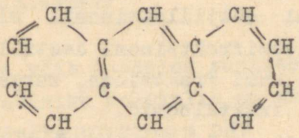
$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O.$$

Benseeni kasutatakse rahvamajanduses lähteainena mitmesuguste värvainete, ravimite, lõhkeainete jms. valmistamiseks.

Benseeni homoloogilise rea üldvalem on C_nH_{2n-6}. Benseeni lihtsaimateks homoloogideks on tolueen $C_6H_5CH_3$, isomeersed ksüleenid üldvalemiga $C_6H_4(CH_3)_2$ jne. On tuntud ka mitut benseeni tuuma sisaldavad aromaatsed ühendid, nagu naftaleen



($C_{10}H_8$) ja antratseen



($C_{14}H_{10}$).

74. Nafta ja naftasaadused

Nafta on tähtis alkaanide allikas ja teda leidub õige tihti maakoore kihtides. Nõukogude Liidu naftavarusid hinnatakse suurimaks maailmas. Tähtsamateks nafta leiukohtadeks Nõukogude Liidus on Bakuu, Kesk-Volga idapoolsed alad ja Lääne-Siber.

Nafta on omapärase lõhnaga, tavaliselt pruunika kuni must- ja värvusega õlikas vedelik.

Nafta on veest kergem (erikaal 0,7 - 1) ja temas lahustumatu. Nafta on paljudest küllastunud süsivesinikest koosnev segu (90% ja üle selle), mille kõrval vähesel määral esineb ka hapniku, väävli ja lämmastiku ühendeid. Põhiliseks naftade

koostisosaks on alifaatsed küllastunud süsivesinikud. Mõne leiukoha nafta sisaldab aga ka küllastunud tsüklilisi süsivesinikke (alitsüklilisi süsivesinikke), mida Markovnikov, kes need ühendid esmakordselt naftade koostise uurimisel eraldas, nimetas nafteenseteks süsivesinikeks, ja aromaatseid süsivesinikke.

Nafta on tänapäeval tähtsamaid maavarasid. Kütusena on tal suur tähtsus maa kütusebilansis. Nafta töötlemisel saadakse väga mitmesuguseid tooteid, mis on lähteaineteks sünteetiliste materjalide tootmisel.

Nafta töötlemise meetoditeks on destillatsioon ja krakkimine. Destillatsiooni teel jaotatakse toornafta üksikuteks erineva keemistemperatuuri piirkondadega fraktsioonideks. Nii saadakse esimesed toorproduktid bensiin (keemistemperatuur 50 - 200°), petrooleum (keemistemperatuur 200 - 280°), diislikütus (keemistemperatuur 280 - 350°) ja masuut (keemistemperatuur üle 350°C).

Toorfraktsioonide edasisel destillatsioonil ja keemilise puhastuse järel saadakse juba valmistooted. Nii saadakse näiteks bensiinifraktsiooni destillatsioonil mitmesuguseid autobensiini sorte. Petrooleumifraktsiooni destillatsioonil eraldatakse valgustuspetrooleumi fraktsioon, kerge traktoriõli, raske traktoriõli jt. fraktsioonid.

Masuudi destillatsioonil saadakse mitmesuguseid määrdeõlisid (kerged määrdeõlid, värtnaõli, masinaõli, autoõlid, silindriõli jt.).

Destillatsioonijääki nimetatakse gudrooniks ja seda kasutatakse asfaldi valmistamiseks.

Tavalisel naftadestillatsioonil ei õnnestu toornaftast saada rohkem kui keskmiselt 15 - 25% bensiinifraktsiooni. Et praegu on bensiinivajadus kasvanud eriti suureks, kasutatakse viimase saamiseks veel teist naftatöötlemise meetodit - krakkimist. Selleks kuumutatakse bensiinifraktsioonist kõrgemal temperatuuril keevaid fraktsioone (petrooleumifraktsiooni, masuuti jt.) rõhu all 400 - 550° temperatuurini. Seejuures lagunevad suured molekulid ja tekivad väiksemad (järelikult kergemini lenduvad). Nii võivad süsivesinik dodekaani $C_{12}H_{26}$ lõhustamisel moodustuda heksaan C_6H_{14} ja hekseen C_6H_{12}:

$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$

keemispunktidega 216° 69° 64°.

Krakkimisprotsessi tulemusena moodustub kuni 50% bensiinifraktsiooni. Samaaegselt saadakse suured kogused küllastumata ja küllastunud gaasilisi süsivesinikke. Need gaasid on tähtsaks tooraineks edasisel töötlemisel sünteetilisteks materjalideks.

Nafta on suure küttevääruse tusega kütus, kuid ka väärtuslik tooraine väga mitmesuguste keemiasaaduste tootmisel. Tähtsaks keemiatööstuse tooraineks on nafta tootmisel eralduvad gaasid. Seepärast on ka arusaadav, et nafta tootmine kasvab kiiresti. Kui 1913. aastal toodeti tsaari-Venemaal 9,2 miljonit tonni naftat, siis 1961. aastal oli naftatoodang Nõukogude Liidus 150 miljonit tonni ja 1965. aastal ulatub 230 - 240 miljoni tonnini.

75. Alkoholid. Fenool

Alkohole võib vaadelda süsivesinike derivaatidena, kusjuures süsivesiniku molekulis on üks või mitu vesiniku aatomit asendatud hüdroksüülrühmaga OH:

CH_4 - metaan, CH_3OH - metüülalkohol (metanool),

C_2H_6 - etaan, C_2H_5OH - etüülalkohol (etanool).

Olenevalt hüdroksüülrühmade sisaldusest molekulis nimetatakse alkohole ühe- või mitmealuselisteks.

CH_3OH - metüülalkohol (ühealuseline alkohol),

$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ - etüleenglükool (kahealuseline alkohol),

$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ - glütseriin (kolmealuseline alkohol)

jne.

Seega alkoholideks nimetatakse orgaanilisi ühendeid, mille molekulid sisaldavad süsivesiniku radikaaliga seostatud OH-rühma. Viimane on alkoholide funktsionaalseks rühmaks. Kõik ühealuselised alkoholid on veest kergemad. Madalama molekulkaaluga alkoholid on vedelikud, kõrgemad aga tahked ained.

Alkohole otse süsivesinikest vesiniku aatomite asendamise teel hüdroksüülrühmadega ei saa, küll aga nende halogeenderivaatidest:

$$CH_3Cl + NaOH \xrightarrow[\text{vesilahus}]{} CH_3OH + NaCl.$$

Keemilistelt omadustelt on alkoholid neutraalsed ühendid. Üheks alkoholidele iseloomulikuks reaktsiooniks on alkoholaatide moodustamine metalse naatriumi toimel:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{naatriummetülaat}}{2CH_3ONa} + H_2.$$

Moodustunud alkoholaat aga hüdrolüüsub vee toimel kergesti:

$$CH_3ONa + H_2O \longrightarrow CH_3OH + NaOH.$$

Hapetega moodustavad alkoholid estreid:

$$\underset{\text{etüülalkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{äädikhape}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{etüülatsetaat}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O.$$

Estrid on enamasti vedelad, vees lahustumatud, meeldiva lõhnaga, looduses väga levinud ained (õied, puuviljad, lehed).

Kontsentreeritud väävelhape reageerib alkoholidega, moodustades väävelhappe happelisi estreid

$$HOSO_2OH + CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons \underset{\text{etüülvesiniksulfaat}}{CH_3-CH_2OSO_2OH} + H_2O.$$

Kuumutamisel 160 - 170°-ni tekkinud happelised estrid lagunevad, moodustades küllastumata süsivesiniku

$$CH_3-CH_2-OSO_2-OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2SO_4.$$

Etüülvesiniksulfaadi kuumutamisel alkoholi juuresolekul 130 - 150° temperatuuril moodustuvad aga eetrid:

$$CH_3-CH_2-OSO_2OH + CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_5-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2SO_4.$$

Eetriteks nimetatakse orgaanilisi ühendeid, mille molekulid koosnevad kahest hapniku aatomi abil liitunud süsivesiniku radikaalist. Enamik eetreid on vees lahustumatud vedelikud. Suurim tähtsus nende hulgas on dietüüleetril ehk tavalisel eetril $(C_2H_5)_2O$, mida kasutatakse lahustajana ja arstiteaduses narkootilise vahendina.

Alkoholidest on levinumad metüülalkohol ja etüülalkohol.

Metanool ehk metüülalkohol on mürgine värvuseta vedelik keemispunktiga 65°C. Alati moodustub metanooli puidu utmisel, mistõttu teda nimetatakse ka puupiirituseks. Tänapäeval valmistatakse seda põhiliselt sünteetiliselt süsinikoksiidist ja vesinikust kõrgel temperatuuril ja rõhul katalüsaatori juuresolekul:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH.$$

Metanooli kasutatakse lahustajana ja lähteainena mitmesuguste orgaaniliste ühendite valmistamisel.

Etanool ehk etüülalkohol (viinapiiritus) on värvuseta omapärase lõhnaga vedelik keemispunktiga 78,2°C.

Seguneb veega igas vahekorras. Piiritus sisaldab 96% C_2H_5OH ja 4% vett. Kasutatakse lahustajana ja toorainena mitmesuguste orgaaniliste ühendite valmistamisel. Etanooli kasutatakse ka alkohoolsete jookide valmistamiseks. Kuni viimase ajani valmistati etanooli peamiselt tärklist sisaldavatest materjalidest (kartul, teraviljad). Linnastes ja pärmides leiduvate fermentide toimel tärklis hüdrolüüsub (laguneb, reageerides veega), moodustades glükoosi. Pärmi fermentide toimel moodustub glükoosist etanool ja süsihappegaas:

$$\underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanool}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2.$$

Kaasajal kasutatakse etanooli valmistamiseks ikka suuremaid koguseid toiteväärtuseta tooraineid, nagu puitu, naftagaasides leiduvat etüleeni jt.

$$\underset{\text{etüleen}}{CH_2 = CH_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{etanool}}{CH_3CH_2OH}.$$

Ühendeid, milles OH-rühm on seotud vahetult benseeni tuumaga, nimetatakse fenoolideks. Fenoolid, nagu alkoholidki, moodustavad eetreid ja estreid. Erinevalt alkoholidest reageerivad fenoolid leeliste vesilahustega, moodustades fenolaate:

$$\underset{\text{fenool}}{C_6H_5OH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Na-fenolaat}}{C_6H_5ONa} + H_2O,$$

kuid fenoolid on väga nõrgad happed ja fenolaat laguneb isegi süsihappe toimel:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

Fenool C_6H_5OH on värvuseta omapärase lõhnaga kristalne aine sulamispunktiga 41°, keemispunktiga 181°C. Fenoolil on tugevad antiseptilised omadused, mistõttu teda karbolhappe nimetuse all kasutatakse haiglates desinfitseeriva vahendina.

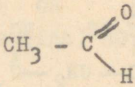
Fenooli kasutatakse ka arstimite ja värvainete tootmisel. Kuid fenooli peamiseks kasutusalaks on plastmasside (bakeliit) tootmine.

Kivisõe koksistamisel tekkiv tõrv sisaldab fenooli, mida tööstuslikult eraldatakse. Fenooli toodetakse ka sünteetiliselt, lähteaineks on benseen.

76. Aldehüüdid. Formaldehüüd

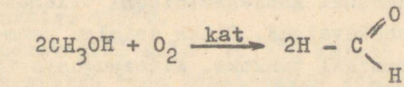
Aldehüüdid sisaldavas funktsionaalset rühmitust $-C\overset{O}{\underset{H}{}}$, mis erinevates aldehüüdides on seotud süsiniku eri radikaaliga või vesiniku aatomiga.





formaldehüüd (metanaal) atsetaldehüüd (etanaal) jne.

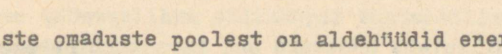
Aldehüüdid moodustuvad vastavate alkoholide oksüdeerumisel. Nii moodustub formaldehüüd metanooli aurude ja õhu segu juhtimisel üle kuumutatud katalüsaatori:



Formaldehüüd on teravalõhnaline gaas. Vees lahustub formaldehüüd hästi ja tema 30 - 40-protsendilist vesilahust tuntakse formaliini nimetuse all. Formaldehüüdi vesilahus ei ole püsiv, vaid seismisel polümeriseerub, moodustades paraformaldehüüdi:

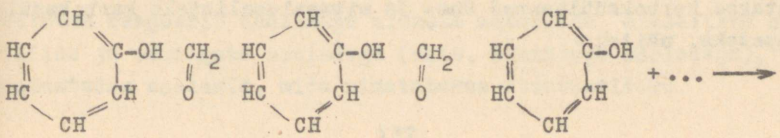
paraformaldehüüd

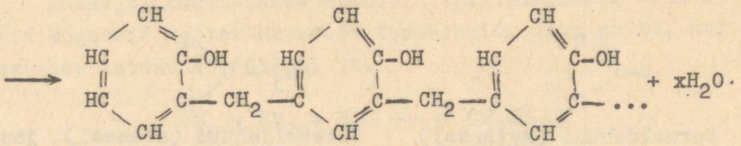
Keemiliste omaduste poolest on aldehüüdid energilised redutseerijad. Kui aldehüüdile lisada hõbenitraadi ammoniakaalset lahust, sadestub hõbe peeglitaolise kihina katseklaasi seintele.



Seda reaktsiooni kasutatakse aldehüüdide avastamiseks, aga ka peeglite valmistamisel.

Üheks tähtsamaks formaldehüüdi kasutusalaks on plastmasside tootmine. Formaldehüüdi ja fenooli vahel toimub reaktsioon:





Sellist väiksema molekulkaaluga molekulidest suurte molekulide moodustumist, millega kaasneb aatomite või aatomirühmade eraldumine, nimetatakse polükondensatsiooniks.

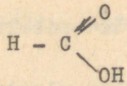
Fenooli ja formaldehüüdi kondensatsiooni tulemusena moodustuvad fenoolformaldehüüdvaigud. Olles esialgu pehmed, muutuvad nad edasisel kuumutamisel tahkeks. Mitmesuguste täitematerjalide (puidujahu, grafiit jm.) kasutamisel ja toodete ülevärvimisel võib saada mitmesuguseid plastmassesemeid või ehitusdetaile. Formaldehüüdi kasutatakse veel teiste plastmasside tootmisel ja ka desinfektsiooniks, anatoomiliste preparaatide säilitamiseks jne.

77. Orgaanilised happed. Äädikhape

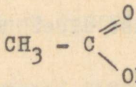
Orgaanilisteks hapeteks ehk karboksüülhapeteks nimetatakse selliseid orgaanilisi aineid, mille molekul sisaldab ühevalentse funktsionaalse rühmituse karboksüüli



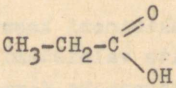
, näiteks:



sipelghape



äädikhape



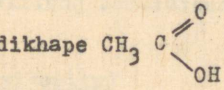
propioonhape

jne.

Olenevalt karboksüülrühmade arvust ühendi molekulis jaotatakse karboksüülhapped ühe- ja mitmealuselisteks karboksüülhapeteks, näiteks:



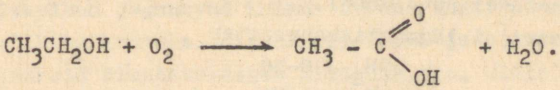
(ühealuseline) äädikhape (kahealuseline) oblikhape jne.

Äädikhape  on tuntumaid orgaanilisi happeid.

Puhas veevaba äädikhape on värvuseta terava lõhnaga vedelik, keemispunktiga 118°C.

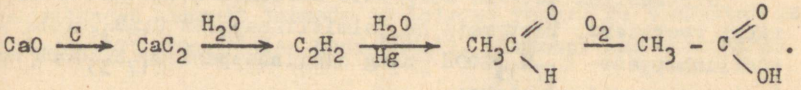
Temperatuuril alla 16,5°C külmub ta tahkeks jääsarnaseks aineks, mistõttu teda nimetatakse jää-äädikaks.

Äädikhape oli üheks esimeseks inimsoo poolt tundmaõpitud happeks, mis tekib veini käärimisel (veiniäädikas):



etanool äädikhape

Äädikhapet saadakse ka puidu kuivdestilleerimisel. Tänapäeval saadakse tööstuslikku äädikhapet sünteetilisel teel Kutšerovi meetodi järgi



kaltsium- oksiid kaltsium- karbiid atsetü- leen atsetal- dehüüd äädikhape

Ühealuselise happena on äädikhappel kõik hapetele iseloomulikud omadused, kusjuures ta dissotsieerub vesilahuses vesinik- ja happejääkioonideks:

Seetõttu reageerib äädikhape mitmete metallide, aluseliste oksiidide ja mõningate sooladega (näit. süsihappe sooladega), moodustades soolasid, mida nimetatakse atsetaatideks.

Äädikhapet kasutatakse paljudes keemiatööstuse harudes: toiduainetetööstuses maitseainena, tehissiidi, mitmesuguste värvainete, lakkide, ravimite, lõhkeainete, plastmasside jne. valmistamiseks.

Suurema molekulkaaluga happeid kasutatakse põhiliselt seepide valmistamiseks.

78. Glütseriin. Rasvad. Seep

Glütseriin on magusamaitseline siirupitaoline värvuseta vedelik keemistemperatuuriga 290°C. Veega seguneb igasuguses vahekorras. Ta on kõikidele alkoholidele iseloomulike omadustega kolmealuseline alkohol.

Glütseriini lämmastikhappeester

$$\begin{array}{l} CH_2 - O-NO_2 \\ | \\ CH - O-NO_2 \\ | \\ CH_2 - O-NO_2 \end{array}$$

on nitroglütseriini nimetuse all tuntud tugevajõulise lõhkeainena. Teda kasutatakse dünamiidi valmistamiseks.

Glütseriini estreid kõrgemate karboksüülhapetega nimetatakse rasvadeks. Tuntumaid on palmitiinhappest $C_{15}H_{31}COOH$, steariinhappest $C_{17}H_{35}COOH$ ning oleiinhappest $C_{17}H_{33}COOH$ moodustuvad rasvad, näiteks:

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \quad HO - OC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH - OH + HO - OC-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2 - OH \quad HO - OC-C_{17}H_{35} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - OOC - C_{17}H_{35} \\ | \\ CH - OOC - C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2 - OOC - C_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O$$

glütseriintristearaat
(stearііnrasv)

Nagu kõik estrid, hüdrolüüsuvad ka rasvad. Rasvade hüdrolüüsil leeliste toimel moodustuvad rasvhapete leelismetallide soolad, mida nimetatakse seepideks. Sealjuures eraldub vaba glütseriin

$$\begin{array}{l} CH_2 - OOC-C_{17}H_{35} \\ CH \ - OOC-C_{17}H_{35} \\ CH_2 - OOC-C_{17}H_{35} \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ CH \ -OH \\ CH_2-OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COONa.$$

steariinrasv glütseriin Na-stearaat (seep)

79. Süsivesikud

Süsivesikuteks nimetatakse selliseid orgaanilisi aineid, mille molekulid koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust ja mille üldvalemiks on $C_nH_{2n}O_n$. Nagu üldvalemist nähtub, on vesiniku ja hapniku suhteline sisaldus neis ühendeis sama mis vees, sellest tuleneb ka nende nimetus.

Süsivesikud jagunevad kolme suurde rühma: monosahhariidideks ehk lihtsuhkruteks, disahhariidideks ja polüsahhariididideks. Viimaseid nimetatakse ka liitsuhkruks. Ülalnimetatud klasside iseloomulikeks esindajaiks on glükoos, sahharoos, tärklis ja tselluloos.

Glükoos ehk viinamarjasuhkur $C_6H_{12}O_6$ on üks lihtsuhkrute esindajaid. Glükoos on magusa maitsega, vees kergesti lahustuv kristalne aine, teda sisaldub viimamarjamahlas ja paljudes puuviljades, samuti loomade ja inimese veres. Ta moodustub ka di- ja polüsahhariidide hüdrolüüsil. Glükoosi oksüdeerumisel

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ kcal}$$

eraldub rohkesti energiat, mis on vajalik elusorganismi normaalseks funktsioneerimiseks.

Glükoosi kasutatakse ravivahendina, toiduainetetööstuses, samuti redutseerijana värvimisel tekstiilitööstuses.

Disahhariid sahharoosi $C_{12}H_{22}O_{11}$ sisaldub suhkrupeedis 15 - 25%, samuti suhkrupillirooos, kase-, vahtra- ja mõningate puuviljade mahlas. Sahharoosi molekul moodustub glükoosi ja fruktoosi molekuli liitumisel:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

glükoos fruktoos sahharoos

Sahharoos on glükoosist magusam ja teda kasutatakse tavalise suhkru nimetuse all laialdaselt. Disahhariidid hüdrolüüsuvad lahjade hapete lahustega keetmisel, muutudes monosahhariidideks:

$$\underset{\text{sahharoos}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{glükoos}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoos}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Tärklis ja tselluloos on tüüpilised polüsahhariidide esindajad. Polüsahhariidide molekulid koosnevad paljudest $C_6H_{10}O_5$ lülidest, mistõttu nende koostis väljendatakse üldvalemiga $(C_6H_{10}O_5)x$.

Tärklis tekib fotosünteesi tagajärjel rohelistes taimelehtedes, kus teda on rikkalikult, samuti ka terades ja mugulates. Inimese ja loomade seedeprotsessis tärklis hüdrolüüsub fermentide toimel, muutudes glükoosiks, mille organism omastab.

Tärklis hüdrolüüsub glükoosiks ka keetmisel lahjendatud väävelhappega ja mõningate fermentide toimel. Pärast väävelhappe kõrvaldamist saadud magusat massi nimetatakse tärklisesiirupiks ja kasutatakse kondiitritoodete valmistamisel. Külmas vees on tärklis lahustumatu, kuumas vees aga paisub, moodustades paksu tärkliskiliistri. Tärklist kasutatakse peale eeltoodu veel dekstriini valmistamiseks ja glükoosi saamiseks.

Tselluloos $(C_6H_{10}O_5)x$ on taimerakkude kestade põhiliseks koostisosaks. Erinevalt madalmolekulaarsest teralisest tärklisest on tselluloosil kõrge molekulkaal (üle 1000000) ja kiuline struktuur.

Puhtaim looduslik tselluloos on puuvillakiud, mis sisaldab kuni 95% tselluloosi. Ka puidus on kuni 50% tselluloosi.

Tselluloos ei lahustu ei eetris, vees ega ka alkoholides, on vastupidav nõrkade hapete toimele. Kontsentreeritud väävelhape hüdrolüüsib tselluloosi kestval kuumutamisel glükoosiks. Lühiajaline toime põhjustab aga ainult osalist tselluloosi hüdrolüüsi, muutes viimase omadustelt tärklisele lähedaseks amüloidiks, millest valmistatakse pärgamentpaberit.

Tselluloosi molekulid sisaldavad 3 hüdroksüülrühma ja seetõttu võib tselluloosi molekulvalemi kujutada järgmiselt:

$/C_6H_7O_2(OH)_3/_n$ ehk $(C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix})_n$.

Tselluloosi kasutatakse puuvillase riide valmistamisel, paberi ja papi tootmisel, kunstkiudude, plastmasside, suitsuta püssirohu, atsetaatfilmi ja -siidi, etüülalkoholi jms. valmistamisel.

80. Kõrgmolekulaarsed ühendid

Kõrgmolekulaarseteks ühenditeks nimetatakse suure molekulkaaluga ühendeid. Raske on tõmmata kindlat piiri kõrgmolekulaarsete ja madalmolekulaarsete ühendite vahele, seepärast lähtutakse molekulkaalu suurusest ja nimetatakse tinglikult kõrgmolekulaarseteks selliseid ühendeid, mille molekulkaal ulatub mõnest tuhandest kuni mitme miljonini.

Olenevalt kõrgmolekulaarse ühendi struktuurist võib eristada lineaarseid (näiteks tselluloos), hargnenud ahelaga, (näiteks tärklis) või kolmedimensioonilisi (ruumilisi) kõrgmolekulaarseid ühendeid (näiteks fenoolformaldehüüdvaigud).

Päritolu järgi liigitatakse kõrgmolekulaarsed ühendid looduslikeks (valgud, tselluloos, kautšuk jt.) ja sünteetilisteks (fenoolformaldehüüd- ja polüestervaigud, kaproon, polüetüleen jt.).

Sünteetiliste polümeeride osatähtsus kasvab viimasel ajal pidevalt, sest paljude omaduste poolest ületavad nad looduslikke, seejuures sageli tunduvalt madalama omahinna juures. Sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ühendite tootmine Nõukogude Liidus hakkas eriti kiiresti kasvama pärast 1958. aasta maipleenumit. 1970. aastaks on kavandatud keemilisi kiudaineid toota koguses 350000 - 360000 tonni, plastmasse ja sünteetilisi vaike 3,5 - 4 miljonit tonni, mis ületab senise toodangu 6 - 7 korda.

Looduslikud kõrgmolekulaarsed ühendid on sünteesinud elusorganismide rakud, ja eraldatakse neist seejärel mitmesuguste keemiliste meetodite abil.

Sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ühendite valmistamiseks kasutatakse põhiliselt mitmesuguseid puhtaid keemilisi ühendeid, mida saadakse nafta, kivisöe, põlevkivi jm. ainete töötlemisel.

Kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesimiseks on kaks põhimeetodit: polümerisatsioon ja polükondensatsioon.

Polümerisatsiooniprotsessis ühinevad väiksemad molekulid (monomeerid) kõrgmolekulaarseks ühendiks (polümeeriks) nii, et säilib ühendi esialgne elementaarne koostis. Reaktsioon on skemaatiliselt kirjutatav järgmiselt:

$$\underset{\text{monomeer}}{nM} \longrightarrow \underset{\text{polümeer}}{(M)n}\ .$$

Monomeeriks nimetatakse seega madalmolekulaarset ühendit, mis ühinemisel annab kõrgmolekulaarse ühendi e. polümeeri.

Siia gruppi kuulub mitmesuguste küllastumata ühendite, näiteks etüleeni, butadieeni ja nende homoloogide polümerisatsioon. Polümerisatsioonil ei eraldu mingisuguseid kõrvalprodukte, seetõttu vastabki makromolekuli koostis lähtemonomeeri koostisele. Näiteks:

$$n\left[\begin{array}{c} CH_2 = CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad R \end{array}\right] \longrightarrow \left[\begin{array}{c} -\ CH_2 - CH - \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad R \end{array}\right] n.$$

Polümerisatsiooniprotsess toimub peamiselt ahelreaktsiooni mehhanismi kohaselt. Sellisel juhul on reaktsiooni algatajaks nn. vabad radikaalid, milleks on küllastumata valentsiga molekulid või aatomid. Vabad radikaalid moodustuvad erilistest initsiaatoritest, milleks on ebapüsivad ained, näiteks mitmesugused peroksiidid, mis lagunedes annavad vabu radikaale. Näiteks:

$$\underset{\text{bensoüülperoksiid}}{C_6H_5CO - O - O - COC_6H_5} \longrightarrow 2C_6H_5 - CO - O\cdot.$$

Moodustunud vabad radikaalid reageerivad monomeeri molekuliga, moodustades uue vaba radikaali, mis omakorda reageerib monomeeri molekuliga jne. Protsess võib kulgeda lõpmatu arv kordi kuni ahelreaktsiooni katkemiseni.

Tähistame vaba radikaali $C_6H_5 - CO-O\cdot$ sümboliga R·. Küllastumata ühendi polümerisatsioon toimub järgmiselt:

$$R\cdot + CH_2 = CH_2 \longrightarrow R - CH_2 - CH_2\cdot$$

etüleen

$$R-CH_2-CH_2\cdot + CH_2 = CH_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$$

ahelreaktsiooni kulgemine

ja nii edasi kuni reaktsiooni katkemiseni. Viimane võib põhiliselt toimuda kas kahe vaba radikaali omava lüli liitumise teel või siis sel moel, et üks vabadest radikaalidest kaotab ühe vesiniku aatomi, mis liitub teise vaba radikaaliga. Sel viisil moodustuvad kaks süsivesinikku - üks küllastunud ja teine küllastumata, näiteks:

$$2R - (CH_2-CH_2)_n - CH_2-CH_2\cdot \longrightarrow R - (CH_2-CH_2)_n -CH-CH_2 +$$

$$+ R -(CH_2-CH_2)_n - CH_2-CH_3\cdot$$

Polükondensatsioon on kõrgmolekulaarse ühendi moodustumise protsess, mille kestel eralduvad madalmolekulaarsed kõrvalproduktid. Siia kuuluvad sellised protsessid, nagu polüesterifikatsioon, polüamiidide moodustumine, fenoolformaldehüüd- ja karbamiidformaldehüüdvaikude moodustumine jne.

Polükondensatsioonireaktsioonidest võivad osa võtta ainult funktsionaalseid rühmi sisaldavad ained. Polükondensatsiooni tulemusena saadava makromolekuli koostis erineb lähtemonomeeride omast. Polükondensatsioonireaktsiooni tüüpiliseks näiteks võib tuua fenoolformaldehüüdvaikude moodustumise (esitatud aldehüüdide käsitlemise juures, lk.135).

Kõrgmolekulaarsed ühendid käituvad termilistes tingimustes erinevalt. Lineaarsed ja hargneva ahelaga polümeerid kuumutamisel pehmenevad ja muutuvad plastiliseks, jahutamisel tarduvad aga uuesti. Selliseid polümeerseid ühendeid, mis on plastilised kõrgete temperatuuride juures, nimetatakse termoplastideks. Termoplastide näitena võib tuua polüstürooli, polüamiide, novolakkvaike jm.

Vaike, mis kuumutamisel moodustavad ruumilise struktuuri, nimetatakse termoreaktiivseteks vaikudeks. Kuumutamisel moodustuvad selliste vaikude üksikute molekulide vahel ahelas tugevad kovalentsed sidemed ja kujuneb ruumiline stabiilne võre, mis edasisel kuumutamisel enam ei pehmene.

Termoreaktiivsete vaikude näiteina võib tuua paljusid polükondensatsioonvaike, nagu fenool- ja karbamiidformaldehüüdvaike jt.

Alljärgnevas on toodud mõningate tuntumate kõrgmolekulaarsete ühendite lühike iseloomustus.

Polüetüleeni $(-CH_2-CH_2-)_n$ saadakse tööstuslikult mitmel viisil: tema saamise üheks tüüpilisemaks viisiks on etüleeni polümerisatsioon kõrgel rõhul (1500 - 3000 at) ja temperatuuril ca 200°, kusjuures reaktsiooni initsiaatoriks kasutatakse väheseid hapniku lisandeid.

Saadava polüetüleeni molekulkaal on 18000 - 40000 piires.

Polüetüleeni kasutatakse ulatuslikult elektrotehnika ja raadiotehnika tööstuses kui tugevat, läbipaistvat, painduvat ja külmakindlat isolatsioonimaterjali. Polüetüleenist valmistatakse ka mitmesuguseid majapidamistarbeid.

Samuti nagu polüetüleeni valmistatakse ka polüpropüleeni, polüisobutüleeni jt. polümeere etüleeni lihtsamatest homoloogidest. Sellistel polümeeridel on, võrreldes polüetüleeniga, mitmeidki positiivseid omadusi.

Polüvinüülkloriidi $(-CH_2-CHCl-)_n$ saadakse gaasilise vinüülkloriidi $CH_2 = CHCl$ (keemispunkt -13,9°) polümeriseerimisel suhteliselt madalal temperatuuril (30 - 70°C) mitmesuguste initsiaatorite toimel.

Polümeer on lineaarse struktuuriga (nagu polüetüleengi), teda kasutatakse torustike ja anumate vooderdamisel, elektrijuhtmete isolatsiooniks, vihmamantlite valmistamiseks jne.

Polütetrafluoroetüleen $(-CF_2-CF_2-)_n$ ehk tefloon on gaasilise tetrafluoroetüleeni $CF_2 = CF_2$ (keemispunkt -76°) polümerisatsiooniprodukt.

Monomeer polümeriseerub pikkamisi juba säilitamisel. Polümerisatsioon viiakse läbi vesilahuses rõhu all temperatuuril 60°C, kusjuures polümerisatsiooni initsiaatoriks on vesinikperoksiid.

Moodustub valge rabe polümeer, molekulkaaluga kuni 534000, mida sulatatakse ja pressitakse seejärel monoliitseteks kangideks. Tefloon on keemiliselt väga vastupidav (hapete, leeliste ja orgaaniliste lahustite suhtes) plastmass, peaaegu ideaalsete dielektriliste omadustega temperatuuri piirkonnas 60°C kuni 200°C.

Kaproon ehk polükaprolaktaam on tüüpiline polüamiidide esindaja. Kaproon kujutab endast aminokaproonhappe $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ polükondensaati, mis koosneb järgmistest lülidest:

$$/-(CH_2)_5-CO-NH-/_n.$$

Nailonit saadakse heksametüleendiamiini $NH_2(CH_2)_6NH_2$ ja adipiinhappe $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ polükondensatsioonil. Nailon koosneb järgmistest lülidest:

$$(-NH(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-)_n.$$

Nailon ja kaproon on sünteetilised kiudained, mis oma omadustelt ületavad mitmeti loodusliku siidi.

Polüestrite ühe tüüpilise esindajana võib nimetada ka laialt tuntud tehiskiudu polüetüleentereftalaati lavsaan. Lavsaan moodustub tereftaalhappe ja etüleenglükooli vahelisel polükondensatsiconireaktsioonil.

Fenoolformaldehüüd- ja karbamiidformaldehüüdvaigud on tüüpilised plastmasside esindajad, mis moodustuvad polükondensatsiooni tulemusena fenooli (või karbamiidi) ja formaldehüüdi vahel.

Olenevalt valmistamise tingimustest saadakse kas termoplastilisi (novolakkvaigud) või termoreaktiivseid (resoolvaigud) fenoolformaldehüüdvaike. Termoreaktiivsetest vaikudest saadakse täitematerjalide lisamisel ja kuumutamisel plastmasse, mida edukalt kasutatakse elektrotehnikas isoleermaterjalina, elektrilülitite, uksekäepidemete jms. valmistamiseks varem selleks otstarbeks kasutatud tunduvalt kallima eboniidi asemel.

Kõrgmolekulaarsete ühendite väärtuslikud omadused kindlustavad neile kasutamise pideva laienemise kõikides rahvamajandusharudes.

81. Räni looduslikud ühendid. Räni saamine ja omadused

Räni on looduses üks levinumaid elemente. Teda leidub maakoores 26 protsenti, seega on ta hapniku järel teisel kohal. Looduses esineb räni ainult ühenditena, millest tähtsamad on ränidioksiid SiO_2 (liiv, kvarts) ja mitmesugused ränihappe soolad (silikaadid). Viimastest on levinumad alumosilikaadid. Need on sellised silikaadid, mille koostisse kuulub ka alumiinium (näit. kaoliin, ortoklass, vilgukivi jt.).

Laboratoorselt saadakse elementaarset räni magneesiumi kuumutamisel koos liivaga:

$$SiO_2 + Mg \longrightarrow 2MgO + Si.$$

Kõrvalproduktina moodustuv magneesiumoksiid kõrvaldatakse reaktsioonisegust soolhappes lahustamisega.

Tööstuslikult saadakse räni ränidioksiidi (liiva) taandamisel koksiga elektriahjudes.

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO.$$

Elementaarne räni esineb kahe allotroopse teisendina: amorfse ja kristalse ränina. Räni sulamispunkt on ligikaudu 1415°C ja erikaal 2,4.

Keemiliselt on räni vähe aktiivne element. Kõrgetel temperatuuridel räni teatud määral aktiveerub, ühinedes hapniku, halogeenide ja väävliga.

Happed, peale fluorvesinikhappe, räniga ei reageeri, küll aga leelised, näiteks:

$$Si + 2KOH + H_2O \longrightarrow K_2SiO_3 + 2H_2.$$

Kuumutades elektriahjus liiva ja koksi segu, moodustub räni ühend süsinikuga - ränikarbiid SiC, mida nimetatakse karborundiks:

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO.$$

Karborund on värvuseta kristalne aine, mille kõvadus on lähedane teemandi kõvadusele ja mida seetõttu kasutatakse näiteks käiade valmistamiseks.

Ränidioksiidi ja raua kuumutamisel söega tekib omakorda räni ja raua sulam - ferrosiliitsium, mida kasutatakse happekindla materjalina keemiatööstuse aparaatide vamistamiseks.

Räni kasutatakse peamiselt mitmesuguste sulamite valmistamiseks. Ülipuhtast ränist toodetakse pooljuhtseadiseid, transistore ja dioode ning sellest valmistatakse kosmoselaevade energiaallikaid - päikesepatareisid.

82. Ränidioksiid, ränihape ja selle soolad

Ränidioksiid SiO_2 esineb looduses nii kristalsel kui ka amorfsel kujul. Kristalne ränidioksiid esineb mineraalkvartsina, samuti mõningate vääriskividena (mäekristall, ametüst, topaas, ahhaat jt.). Amorfse ränidioksiidi moodustavad ränivetikate rakukestad, mis esinevad hiiglaslike diatomiidilademetena.

Happelise oksiidina reageerib ränidioksiid aluste, aluseliste oksiidide ja mõningate sooladega, moodustades vastavaid silikaate:

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O,$$
$$SiO_2 + PbO \longrightarrow PbSiO_3,$$
$$SiO_2 + CaCO_3 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2.$$

Ränidioksiid otseselt veega ei reageeri. Seepärast saadakse ränihapet vees lahustuvatest silikaatidest teiste hapete toimel:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2SiO_3.$$

Ränihape eraldub lahusest sültja sademena, sisaldades suurel hulgal vett, mis kuumutamisel eraldub, kusjuures tekib ränidioksiid:

$$H_2SiO_3 \longrightarrow H_2O + SiO_2.$$

Vee ettevaatlikul kõrvaldamisel ränihappe sültjast sademest saadakse kõva valge ülipeente pooridega mass, mida nimetatakse silikageeliks. Viimasel on väga suur adsorptsioonivõime ja teda kasutatakse gaaside ning aurude adsorbeerimisel, kuivatusvahendina jne.

Ränihappesooladest (silikaadid) on vees lahustuvad ainult naatriumsilikaat Na_2SiO_3 ja kaaliumsilikaat K_2SiO_3, neid nimetatakse vesiklaasiks.

Rohkearvuliselt esineb silikaate maakoores ja ka kunstlikult toodetakse neid palju. Silikaadid on keeruka ehitusega, seepärast kokkuleppeliselt väljendatakse nende koostist oksiididena, näiteks:

asbest – $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$,

klaas – $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ jne.

Atmosfääriõhu, vee ja süsihappegaasi toimel kivimid murenevad ja lagunevad. Selline lagunemine, mida nimetatakse porsumiseks, on nii mehhaaniline kui ka keemiline protsess. Näitena olgu esitatud silikaat ortoklassi porsumine vee ja selles lahustunud õhu süsinikdioksiidi toimel:

$$\underset{\text{ortoklass}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + 2H_2O + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + 4SiO_2 + \underset{\text{kaoliin}}{+ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}.$$

Samal viisil lagunevad ka teised pinnases olevad keeruka ehitusega silikaadid, andes liiva, kaoliini ja leelis- või leelismuldmetallide soolasid. Need ained koos orgaaniliste ainete jäänustega moodustavad mulla, kaoliini baasil savi.

83. Klaas

Klaasi valmistamist tunti juba väga kaua tagasi. Nii pärinevad vanimad klaasileiud Egiptusest kuni 3500 aastat tagasi. Klaasi tootmise tehnikat hoiti pikemat aega saladuses, mistõttu Euroopas hakati aknaklaasi kasutama alles 14. sajan-

dil, ja selgi ajal veel haruldase tootena. Tegelikult on klaasi tootmine küllaltki lihtne. Tavalist klaasi valmistatakse soodast Na_2CO_3, lubjakivist $CaCO_3$ ja valgest liivast SiO_2, mille segu kuumutatakse erilistes ahjudes kuni 1400°C. Seejuures toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2.$$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3.$$

Sulast klaasimassist eralduvad reaktsioonides tekkinud gaasid. Hiljem segu jahutatakse kuni 1200°-ni ja tõmmatakse viskoosne klaasimass vormimiseks (puhumiseks) välja. Varem toimus klaasesemete puhumine eranditult kopsude jõul, praegusajal on see vaevarikas töö suures osas mehhaniseeritud.

Klaasi valmistamiseks kasutatav liiv sisaldab tavaliselt lisandina raua ühendeid, mis annavad klaasile roheka värvuse. Et kõrvaldada rohekat värvust, lisatakse segule veidi seleeni, mis kompenseerib raua ühendite roheka värvuse. Värvilise klaasi saamiseks lisatakse klaasimassile mitmesuguseid värvilisi metalloksiide. Nii annab kroomoksiid Cr_2O_3 klaasile rohelise värvuse, koobaltoksiid CoO sinise värvuse jne.

Tavalise klaasi keskmist koostist väljendatakse järgmise valemi abil:

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2.$$

Asendades lähteainetest sooda (Na_2CO_3) potasega (K_2CO_3), saadakse kuumakindel klaas, mida kasutatakse laboratooriumiaparatuuri valmistamiseks. Kaltsiumkarbonaadi osalisel asendamisel plii(II)oksiidiga (PbO) saadakse kristallklaas, mida kasutatakse optilise klaasi valmistamiseks, sest see murrab tugevasti valguskiiri.

84. Tsement

Tsementi saadakse savi ja lubjakivi segu kuumutamisel kuni paakumiseni. Selleks segatakse peenestatud lubjakivi ja sa-

vi vahekorras 3:1 veega nn. lobriks. Erifiltrites veest vabastatud lobri põletatakse spetsiaalsetes pöörlevates toruahjudes (kuni 150 meetrit pikad ja 3,5-meetrise läbimõõduga). Ahi on kaldasendis. Ülevalt suunatakse lobri sisse, mis ahju pöörlemise ja kaldasendi tõttu pidevalt allapoole valgub. Alt suunatakse lobrile vastu leek, mis saadakse nafta või tolmkütuse põletamisel. Temperatuuril üle 100° niiskus eraldub lobrist, 250 - 500° juures põlevad ära orgaanilised lisandid ning eraldub keemiliselt seotud vesi. 900° juures algab lubjakivi lagunemine:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

ja 1200 - 1400° juures CaO reageerimisel saviga moodustuvad keeruka koostisega silikaadid ning aluminaadid, mis tsemendiklinkrina väljuvad ahjust. Seejärel klinker jahvatatakse kuulveskites tsemendiks. Tsemendi segamisel kruusa ja veega saadakse taignataoline mass mört, mis juba mõne päeva möödudes tardub ja paikamööda kivistub.

Betoon saadakse tsemendimördile killustiku lisamisega. Kui betoonehitustele on aga sisse paigutatud raudarmatuur, on tegemist raudbetooniga.

XVIII. METALLID

85. Metallide üldised omadused

Metallid moodustavad üle 80% kõikidest keemilistest elementidest. Põhiline osa metalle asub perioodilisussüsteemi I, II ja III rühmas. Seetõttu on nende aatomite valentselektronide maksimaalne arv vastavalt 1 kuni 3 ja neile on iseloomulik loovutada elektrone, kusjuures nad muutuvad positiivselt laetud ioonideks.

Looduses on metallidest kõige levinum alumiinium. Tema prosentuaalne sisaldus maakoore elementide kogukaalust on 7,45,

järgnevad raud - 4,2%, kaltsium - 3,25% jt. elemendid.

Metallide sisemisest ehitusest sõltuvad füüsikalised omadused on järgmised:

a) metalne läige,

b) plastilisus, s.o. omadus muuta kuju väliste jõudude mõjul ja säilitada seda pärast nende jõudude lakkamist. Sellest omadusest lähtudes võib lugeda haprateks metallideks näiteks tina, vismutit, mangaani ja mõningaid teisi;

c) hea elektrijuhtivus,

d) hea soojusjuhtivus. Nii elektri- kui ka soojusjuhtivuse seisukohalt on esimesel kohal hõbe ja vask, kõige halvemad soojusjuhid on plii ja elavhõbe. Temperatuuri tõustes metallide elektrijuhtivus väheneb, temperatuuri langedes aga suureneb.

Sellised metallide iseloomulikud omadused on seotud nende struktuuriga. Metallidel on kristalliline struktuur, kusjuures kristallvõre sõlmedes asuvad kas metallide positiivsed ioonid või neutraalsed aatomid. Võre sõlmede vahel aga liiguvad vabad elektronid, mis on tekkinud positiivsete ioonide moodustumisel. Vabad elektronid tingivadki ülalkirjeldatud füüsikalisi omadusi.

Muude füüsikaliste omaduste poolest on metallid väga erinevad. Nii võib neid erikaalu põhjal jaotada kergeteks (erikaaluga alla 5 g/cm^3) ja rasketeks metallideks, näiteks:

liitium - e = 0,53 g/cm^3,
osmium - e = 22,5 g/cm^3.

Metallide sulamispunkti mõningaid näiteid:

elavhõbe	-38,9°C,
alumiinium	660°C,
raud	1535°C,
plaatina	1773°C,
volfram	3370°C.

Metallid on ka kõvaduselt erinevad. Nii esineb ääremiselt kõvu metalle, nagu näiteks kroom, volfram, mangaan jt., kõrvuti sellistega, mida võib vabalt noaga lõigata, nagu kaalium, naatrium jt.

Keemilistelt omadustelt on kõik tüüpilised metallid tugevad taandajad, s.t. neil on omadus ühineda mittemetallidega,

loovutada neile elektrone ja muutuda seejuures positiivselt laetud ioonideks - katioonideks.

Nii näiteks reaktsioon

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

kulgeb tegelikult järgmiselt:

$$Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+},$$
$$S + 2e \longrightarrow S^{2-},$$
$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS.$$

Raud loovutab kaks elektroni, seega on ta taandaja, ja ise hapendub, väävel aga võtab juurde kaks elektroni, seega on ta hapendaja, ja seejuures ise taandub.

Valentselektronide loovutamise hõlpsuse järgi reastuvad tüüpilisemad metallid eespool (lk. 39) juba mainitud keemilise aktiivsuse ritta ehk pingeritta:

Neutraalsete aatomite keemilise aktiivsuse nõrgenemine $\longrightarrow$.

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Metallideks nimetatakse elemente, mille aatomitel on omadus loovutada elektrone, mittemetallideks aga selliseid elemente, mille aatomid põhiliselt liidavad elektrone.

86. Sulamid

Metallid ei lahustu tavalistes lahustites, näiteks vees, alkoholis jm., kuid nad võivad sulatatult lahustuda üksteises, moodustades sulameid. Seejuures võib mingi metall lahustuda teises piiramatul määral, moodustades homogeense segu. Sellistel segudel on muutuv keemiline koostis ja neid nimetatakse tahketeks lahusteks (näiteks kulla ja hõbeda sulamid). Sagedamini reageerivad kaks (või rohkem) koostismetalli, mille tulemusena moodustuvad nende metallide keemilised ühendid, millega kaasneb ka vastav soojusefekt. Paljud metallid moodustavad teineteisega mitu erineva koostisega ühendit, näiteks AuZn, Au_3Zn_5 NaSn, $NaSn_2$ jt.

Tahketel lahustel on homogeenne koostis seepärast, et nende koostiskomponendid teineteises lahustudes ei muuda teineteise kristallvõre ehitust. Enamik sulameid on siiski heterogeensed, koosnedes nii ühe kui ka teise komponendi kristallidest, mis on segunenud nendevaheliste keemiliste ühendite kristallidega.

Sageli erinevad <u>sulamite omadused</u> koostismetallide omadustest tunduvalt. Nii on sulami sulamistemperatuur tavaliselt madalam kui kõige kergemini sulava sulami koostisse kuuluval metallil. Näiteks on 63% Sn (sulamispunkt 232°) ja 37% Pb (sulamispunkt 327°) sisaldava sulami sulamispunkt 182°C.

4 osa pliid, 2 osa tina, 8 osa vismutit ja 2 osa kaadmiumi sisaldava tuntud Woodi sulami sulamispunkt on 68°C. Järelikult võib sellist sulamit sulatada isegi kuumas vees. Seejuures aga madalaima sulamistemperatuuriga komponent selles sulamis on tina (sulamispunkt 232°).

Ka sulamite <u>värvus</u> erineb sageli koostismetallide omast. Meil käibelolev 10-, 15- ja 20-kopikaline hõbeda värvusega vahetusraha on tegelikult punase värvusega vase ja kollaka värvusega nikli sulam. Muutuvad ka teised omadused. Nii on sulami kõvadus tavaliselt suurem tema komponentide omast. Alumiiniumi kõvadust tõstab vaselisand. Puhas raud on ise pehme, 0,2%-line süsinikusisaldus tõstab aga saadud sulami, terase kõvaduse rauaga võrreldes enam kui kahe kordseks. Raud on kergesti roostetuv. Rauale kroomi ja nikli lisamisel saadakse aga roostevaba teras.

Tähtsamatest sulamitest võiks mainida järgmisi:

1) malm - raua ja süsiniku (1,7 - 5%) sulam, kus lisanditena esinevad veel räni, mangaan, fosfor, väävel jt.; malm on habras, kasutatav valumetallina;

2) teras - raua ja süsiniku (0,1 - 1,7%) sulam, on taotav, tugev ja sitke;

3) duralumiinium - sisaldab 95% alumiiniumi, 4% vaske, 0,5% magneesiumi ja 0,5% mangaani;

4) pronksid - vase ja tina sulamid;

5) messingid - vase ja tsingi sulamid;

6) uushõbe - sisaldab 65% vaske, 20% tsinki ja 15% niklit;

7) joodised - on ette nähtud kahe metallosa ühendamiseks, need jagunevad:

a) pehmejoodised (tina ja plii sulamid sulamistemperatuuriga 182 - 300°C);

b) kõvajoodisteks (vase ja tsingi sulamid sulamistemperatuuriga 800 - 900°C);

8) kõvasulamid - mitmesugused karbiidi, nagu volframkarbiidid, titaankarbiidid jt., neil on teemandile lähedane kõvadus, ühtlasi aga ka suur sitkus, mistõttu neid kasutatakse lõiketerade, klaasinugade, puuride jms. valmistamisel;

9) amalgaam - elavhõbeda ja mõne muu metalli sulam. Amalgaamide moodustumist kasutatakse kulla, hõbeda jt. väärismetallide eraldamiseks nende maakidest. Raud ei amalgaamu.

87. Leelismetallid. Naatrium ja kaalium

Leelismetallide rühma kuuluvad elemendid liitium, naatrium, kaalium, rubiidium, tseesium ja frantsium. Kõik nad asetsevad elementide perioodilisuse süsteemi esimese rühma pea-alarühmas, olles seega kõige aktiivsemate metallide tüüpiliste omadustega. Leelismetallide aktiivsus suureneb liitiumilt frantsiumi suunas. See asjaolu on tingitud nende aatomite ehitusest. Leelismetallide aatomitel on välises elektronkihis ainult üks valentselektron. Et iga leelismetall asetseb eri perioodis, siis elektronkatete arvu suurenemisel suureneb ka aatomite raadius, mis põhjustab sideme nõrgenemise aatomituuma ja valentselektroni vahel ja seega raskemate leelismetallide aatomite suurema keemilise aktiivsuse.

Leelismetallid on keemilistes ühendites alati positiivselt ühevalentsed. Nende suur keemiline aktiivsus on põhjuseks, miks nad looduses esinevad alati ühenditena. Nende hulgast naatrium ja kaalium on ühenditena looduses kõige levinumad.

Kõik leelismetallid oksüdeeruvad väga kergesti ja reageerivad energiliselt veega. Seetõttu ei ole neid võimalik säilitada õhu käes, vaid hoitakse petrooleumis. Leelismetalle saadakse sulatatud veevabade kloriidide või hüdroksiidide elekt-

rollüüsil. Leelismetallid on hõbevalged pehmed metallid, madala sulamis- ja keemispunktiga, nagu nähtub alljärgnevast tabelist:

T a b e l 5

Nimetus	Erikaal	Sulamispunkt °C	Keemispunkt °C
Liitium	0,53	186	1336
Naatrium	0,97	98	880
Kaalium	0,86	63	760

Kõik leelismetallid on head soojus- ja elektrijuhid. Nimetus "leelismetallid" on traditsiooniline ja tulnud sellest, et antud rühma põhiliste esindajate, naatriumi ja kaaliumi hüdroksiide tuntakse leeliste nimetuse all.

Leelismetallide oksiidid, üldvalemiga Me_2O, on tüüpilised aluselised oksiidid, mis veega ühinedes moodustavad leelisi:

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH.$$

$$K_2O + H_2O \longrightarrow 2KOH.$$

Samuti reageerivad leelismetallid ja nende oksiidid energiliselt hapetega, mitmete mittemetallidega, veega jne.:

$$Na_2O + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O.$$

$$K_2O + 2HCl \longrightarrow 2KCl + H_2O.$$

$$2Na + S \longrightarrow Na_2S.$$

$$2K + Cl_2 \longrightarrow 2KCl.$$

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2. \text{ Jne.}$$

Mitte vähem energiliselt ei reageeri ka leelised. Vees lahustudes dissotsieeruvad nende molekulid ioonideks:

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

Hapetega ja happeanhüdriididega reageerides moodustavad nad soolasid:

$$2KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$2NaOH + 2NO_2 \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O.$$

Leelismetallide soolad, peale mõne erandi, lahustuvad hästi vees.

Nii leelismetalle kui ka nende ühendeid, eriti naatriumi ja kaaliumi soolasid, kasutatakse rahvamajanduses laialdaselt. Liitiumiühendeid kasutatakse mõnede temperatuurikindlate määrdeainete valmistamiseks, samuti mõningate optiliste klaaside koostises. Tseesiumi ja rubiidiumi kasutatakse fotoelementide valmistamisel.

Metalliline **naatrium** on hõbevalge pehme metall, mis õhus kergesti oksüdeerub. Hapnikuga moodustab naatrium kaks oksiidi – naatriumoksiidi Na_2O ja naatriumperoksiidi Na_2O_2.

Naatriumoksiid Na_2O moodustub vähese hulga õhu juhtimisel üle naatriumi temperatuuri juures mitte üle 180°C. Naatriumoksiid on valge aine. Aluselise oksiidina reageerib ta veega, hapetega, happeliste oksiididega jt., moodustades veega naatriumhüdroksiidi, teistega aga vastavaid naatriumi soolasid.

Naatriumi põlemisel õhus ja hapnikus moodustub aga kollaka värvusega naatriumperoksiid:

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2.$$

Naatriumperoksiid on tugev hapendaja. Tema reageerimisel veega moodustuvad naatriumhüdroksiid ja vesinikperoksiid:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2NaOH.$$

Naatriumhüdroksiid NaOH on valge kristalne aine sulamistemperatuuriga 328°C. On hügroskoopne tüüpiline alus, reageerides kergesti kõikide hapete ja happeanhüdriididega, samuti mitmete sooladega. Kasutatakse seebitööstuses, tselluloositööstuses, naftatööstuses jm. Saadakse NaCl vesilahuse elektrolüüsil.

Naatriumkloriidi NaCl leidub nii lahustunud olekus merede ja ookeanide vees kui ka suurte lademetena maakoores (Solikamskis jm.). Teda kasutatakse toiduainetetööstuses (keedusool), keemiatööstuses (kloori ja soolhappe valmistamiseks) jm.

Naatriumsulfaati $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ leidub merevees, eriti näiteks Kaspia meres Kara-Bogazi lahes. Teda kasutatakse keemiatööstuses ja meditsiinis glaubriscola nimetuse all.

Naatriumnitraati $NaNO_3$ kasutatakse mineraalväetisena tšiili salpeetri nimetuse all. Teda leidub vaid Tšiilis, kuhjunud lademetena. Leiukoha järgi on ta saanud ka oma nimetuse.

Naatriumkarbonaati Na_2CO_3 leidub looduses vähe, seetõttu toodetakse teda põhiliselt sünteetiliselt. Kasutatakse klaasi-, seebi- jt. tööstustes. Vesilahustest kristallub sooda dekahüdraadina $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, mida nimetatakse kristallsoodaks ehk pesusoodaks. Veevaba soola nimetatakse kaltsineeritud soodaks, mida kasutavad tööstused.

Naatriumvesinikkarbonaati $NaHCO_3$ toodetakse sünteetiliselt, teda kasutatakse toiduainetetööstuses söögisooda nimetuse all, meditsiinis jm.

Kaalium on oma füüsikalistelt ja keemilistelt omadustelt väga sarnane naatriumiga, kuid on temast keemiliselt aktiivsem.

Looduses esinevaist kaaliumi ühendeist on tähtsaim kaaliumkloriid KCl. Selle soola suured lademed paiknevad Solikamskis mineraalidena sülviniit KCl, NaCl, karnalliit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ja kainiit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$.

Kaalisoolasid leidub veel Ukrainas ja Saraatovi oblastis. Kaalisoolavarude poolest on Nõukogude Liit esikohal maailmas.

Kaaliumnitraati KNO_3 leidub looduses vähe, mistõttu teda toodetakse põhiliselt kunstlikult. Kaaliumnitraati kasutatakse kaaliumsalpeetri nimetuse all laialdaselt mineraalväetisena.

Kaaliumkarbonaati K_2CO_3 ehk potast sisaldub taimede tuhas. Ka seda ühendit toodetakse kunstlikult ja kasutatakse klaasi, rohelise seebi jt. ainete valmistamisel.

Nagu fosfor ja lämmastik, kuulub ka kaalium taimedele hädavajalike toiteelementide hulka, esinedes põhiliselt taimevartes. Seetõttu toodetakse kaaliumi soolasid suurtes kogustes mineraalväetiste valmistamiseks.

Kaltsiumi ühendid on maakoores väga levinud. Põhiliseks kaltsiumi ühendiks on kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$, mis esineb lubjakivina, kriidina ja marmorina. Hulgaliselt leidub kaltsiumi ka kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ja fosforiidi $Ca_3(PO_4)_2$ kujul.

Metallilist kaltsiumi saadakse sulatatud kaltsiumkloriidi elektrolüüsil.

Kaltsium on hõbevalge, taotav, üsna kõva metall, sulamispunkt 851°C, erikaal 1,54. Kaltsium on väga aktiivne kahevalentne metall. Külma veega reageerib ta aeglaselt, soojast veest aga tõrjub energiliselt välja vesiniku, moodustades kaltsiumhüdroksiidi:

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2.$$

Metalliline kaltsium ühineb energiliselt halogeenide, väävli ja lämmastikuga.

Kaltsiumi kasutatakse keemialaboratooriumides. Tehnikas kasutatakse kaltsiumi ja plii sulamit laagrimetallina.

Kaltsiumoksiid CaO on üks tähtsamaid kaltsiumi ühendeid. See on valge tulekindel aine, sulab alles temperatuuril 3000°C. Kaltsiumoksiidi nimetatakse ka kustutamata lubjaks, sest teda saadakse lubjakivi põletamisel temperatuuril 900 – 1200°C vastavates ahjudes:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad -34{,}6 \text{ kcal}.$$

Kustutamata lubjale vee valamisel toimub reaktsioon:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 15 \text{ kcal}.$$

Seda protsessi nimetatakse lubja kustutamiseks ja saadud produkti kustutatud lubjaks ehk kaltsiumhüdroksiidiks.

Kaltsiumhüdroksiid $Ca(OH)_2$ on valge, vees raskesti lahustuv tugev alus, mille küllastatud vesilahust nimetatakse lubjaveeks. Kustutatud lupja kasutatakse laialdaselt ehitustehnikas. Kustutatud lubja, liiva ja vee segu nimetatakse lubjamördiks, mida kasutatakse sideainena müüritöödel. Sideainena toi-

mib lubi seetõttu, et ta reageerib õhus leiduva süsinikdioksiidiga, moodustades kaltsiumkarbonaadi, mistõttu segu kivistub:

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

Peale selle kasutatakse $Ca(OH)_2$ veel keemiatööstuses sooda, kaltsiumkarbiidi CaC_2, kaltsiumsalpeetri $Ca(NO_3)_2$, kloorlubja ja paljude teiste ainete valmistamisel. Põllumajanduses kasutatakse teda taimekaitsevahendina (muldade lupjamiseks jne.).

Looduslik vesi sisaldab alati mitmesuguseid kaltsiumi (ja magneesiumi) ühendeid. Nende ühendite olemasolu põhjustab vee kareduse. Nii näiteks $Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$ põhjustavad vee mööduva kareduse, sest vee keetmisel nad lagunevad, näiteks:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

ja tekkinud kaltsiumkarbonaat sadestub raskesti lahustuva ühendina.

Jäävaks kareduseks nimetatakse vees lahustunud kaltsium- või magneesiumsulfaatidest ja -kloriididest tingitud karedust, mis vee keetmisel ei lagune.

Mööduv ja jääv karedus kokku moodustavad üldise kareduse. Karedust väljendatakse ühes liitris vees olevate kaltsium- ja magneesiumioonide milligramm-ekvivalentide kogusummana. Kareduse ühikuks on 1 mg-ekv. 1 liitris. Olenevalt soolade hulgast vees, võib vett iseloomustada pehmena (karedus kuni 3 mg-ekv/l), keskmise karedusega (3 - 6 mg-ekv/l) ja karedana (üle 6 mg-ekv/l).

Tööstustes on kare vesi kahjulik, sest tekitab katlakivi. Viimane vähendab soojusülekannet, põhjustades suurenevat kütusekulu, samuti ka katelde torustiku ülekuumenemist ja lõhkemist. Ka pesemiseks ei sobi kare vesi, sest seebi rasvhapete naatriumi- või kaaliumisoolad, mis lahustuvad pehmes vees, muutuvad karedas vees lahustumatuteks kaltsiumisooladeks:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaSO_4 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + Na_2SO_4,$$

naatriumstearaat — kaltsiumstearaat

põhjustades liigset seebikulu pesemisel. Eeltoodu tõttu tuleb looduslikku karedat vett pehmendada, kõrvaldada kaltsiumi- ja magneesiumisoolad. Vett võib pehmendada nn. sooda ja lubja meetodil. Seejuures lubja toimel sadestuvad mööduvat karedust põhjustavad soolad, näiteks:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + H_2O,$$

sooda aga sadestab välja jäävat karedust põhjustavad komponendid:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Viimasel ajal kasutatakse vee pehmendamiseks kationiite, millel on võime vahetada oma koostisse kuuluvaid katioone vees sisalduvate kaltsium- ja magneesiumioonide vastu, eraldades neid sel viisil veest. Kationiiti on kerge regenereerida. Kontsentreeritud keedusoolalahusega käsitledes võib kord juba kasutatud kationiidis magneesium- ja kaltsiumioonid uuesti asendada naatriumioonidega ja sel viisil taastada kationiidi töötamisvõime.

89. Alumiinium

Alumiinium on looduses väga levinud element. Metallidest on alumiinium oma leviku poolest esikohal: tema sisaldus maakoores ulatub 7,45 kaaluprotsendini. Nii kuulub alumiinium savide, põldpao ja paljude teiste silikaatide ning mineraalide koostisse. Tähtsamateks alumiiniumimaakideks on korund Al_2O_3, krüoliit $AlF_3 \cdot 3NaF$, nefeliin $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ja mitmesugused boksiidid, mis sisaldavad alumiiniumoksiidi $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Looduses esinevad kalliskivid rubiin (punane) ja safiir (sinine) koosnevad alumiiniumoksiidist Al_2O_3. Suuremad alumiiniumi leiukohad NSVL-is on Uraalis, Leningradi oblastis ja Kasahstanis.

Metallilist alumiiniumi püüdsid juba 1808. aastal saada Berzelius ja Davy, kuid see õnnestus alles sakslasel Wöhleril 1827.a. alumiiniumkloriidi kuumutamisel metallilise kaaliumiga.

Algul oli alumiinium haruldane ja väga kallis metall. Tänapäeval toodetakse alumiiniumi sulas krüoliidis lahustatud alumiiniumoksiidi elektrolüüsil. Elektrolüüsitakse temperatuuril 1000°C, kusjuures voolutugevus on 35000 amprit ja pinge 4 - 5 volti. Metalliline alumiinium koguneb elektrolüüsivanni põhja, mis on katoodiks, anoodile, milleks kasutatakse elektroodsütt, eraldub hapnik.

Alumiinium on hõbevalge kerge metall, sulamispunkt 660°C, erikaal 2,7. Ta on sitke, hästi taotav ja venitatav, mistõttu temast valmistatakse traati ja valtsitakse õhukesi lehti, näiteks šokolaadi ümbrispaberit jm. Õhus kattub alumiinium õhukese oksiidikihiga, mis kaitseb teda edasise oksüdatsiooni eest.

Alumiinium on tähtis strateegiline materjal. Eriti suur tähtsus on tal lennuki- ja autotööstuses. Seal kasutatakse alumiiniumi peamiselt sulamitena. Teiste metallide vähesed lisandid ei suurenda märgatavalt alumiiniumi erikaalu, küll aga annavad juurde mehaanilist tugevust puhta alumiiniumiga võrreldes.

Alumiiniumi tähtsamaks sulamiks on duralumiinium, mis sisaldab 95% Al, 4% Cu, 0,5% Mn ja 0,5% Mg. Levinud on ka magneesiumi ja alumiiniumi sulam magnaalium, alumiiniumi ja räni sulam silumiin jt.

Alumiinium reageerib nii hapete kui ka leelistega, olles seega amfoteersete omadustega element. Samuti reageerib hapete ja leelistega ka alumiiniumoksiid Al_2O_3 ja alumiiniumhüdroksiid $Al(OH)_3$. Olles keemiliselt küllalt aktiivne element, annab alumiinium ühendeid ka halogeenidega ja väävliga, näiteks:

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2.$$

$$2Al + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3.$$

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3.$$

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2.$$

$$Al_2O_3 + NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O.$$

Alumiiniumoksiid Al_2O_3 esineb looduses mineraal korundina. Viimane on äärmiselt kõva mineraal, jäädes kõvaduselt maha

ainult teemandist, seepärast kasutatakse korundi abrasiivmaterjalina (smürgelkäiad).

Alumiiniumhüdroksiid $Al(OH)_3$ eraldub leeliste toimel alumiiniumi soolade lahustest sültja valge sademena. Alumiiniumhüdroksiid on tüüpiline amfoteerne hüdroksiid, misannab soolasid nii hapetega kui ka leelistega. Neid soolasid nimetatakse aluminaatideks.

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O.$$
$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaAlO_2 + 2H_2O.$$

Alumiiniumkloriid $AlCl_3$ moodustub kloori otsesel reageerimisel alumiiniumiga. Veevaba alumiiniumkloriidi kasutatakse mitmesuguste orgaaniliste sünteeside juures.

Alumiiniumsulfaat-18-hüdraati $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ kasutatakse vee puhastamisel ja mõningate paberisortide valmistamisel.

Alumiiniummaarjast $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ehk lihtsalt maarjast kasutatakse naha parkimisel ja peitsina puuvillase riide värvimisel. Alumiiniumipulbrit segus raudoksiidiga kasutatakse raudteerööbaste keevitamiseks:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3 + 198 \text{ kcal}.$$

Segu süütamisel kulgeb reaktsioon väga ägedalt, kusjuures temperatuur tõuseb kuni 3500°-ni. Selle temperatuuri juures raud sulab, keevitades kokku raudteerööpad.

Analoogiliselt reageerib alumiinium kroom(III)oksiidiga, mangaan(II)oksiidiga jt. oksiididega, võimaldades neid metalle sel viisil toota nende oksiididest. Sellist metallurgilist protsessi metallide tootmisel nende oksiididest alumiiniumi abil nimetatakse aluminotermiaks. Alumiiniumipulbri ja raud(II, III)oksiidi segu nimetatakse termiitsegudeks, mida kasutatakse süütepommides.

90. Raud

Alumiiniumi järel on raud looduses levinumaid metalle, mille sisaldus maakoores ulatub 4,20 kaaluprotsendini. Raud on

samal ajal ka vanemaid tundmaõpitud metalle, mille sulatamist maakidest ja kasutamist õpiti tundma juba aastatuhandeid tagasi.

Raud esineb looduses ühendeina. Puhast rauda sisaldavad vaid Maale langenud meteoriidid. Tähtsamad rauamaagid on magnetrauamaak Fe_3O_4, punane rauamaak Fe_2O_3, pruun rauamaak $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, rauapagu $FeCO_3$ ja püriit FeS_2. Suurimaid rauamaagi leiukohti Nõukogude Liidus on Kurski ja Krivoi-Rogi ümbruses, suured rauamaagi lademed on ka Lääne- ja Ida-Siberis.

Raud on hallikasvalge kõva ja raske metall, erikaal 7,86, sulamispunkt 1539°. Ta on hea soojus- ja elektrijuht, hästi sepistatav ja valtsitav. Puhas raud magnetiseerub tugevasti, mistõttu teda kasutatakse elektrimootorite südamike valmistamiseks. Kuiva õhu käes raud ei korrodeeru, kuid niiskes õhus korrodeerub kiiresti, kusjuures moodustuva $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ kohev kiht ei kaitse rauda edasise korrosiooni eest. Kontsentreeritud väävel- ja lämmastikhappe toimel moodustub raua pinnale õhuke tihe raud(II,III)oksiidi Fe_3O_4 kiht, mis väldib edasise oksüdeerumise. Seetõttu saab kontsentreeritud HNO_3 ja H_2SO_4 transportida raudtsisternides. Raud(II,III)oksiid moodustub ka raua kuumutamisel õhus.

Raua oksiididest on raud(II)oksiid FeO must kristalne, vees lahustumatu aluseline oksiid. Seda saadakse raud(III)oksiidi redutseerimisel vesinikuga või süsinikoksiidiga:

$$Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2FeO + H_2O.$$
$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2FeO + CO_2.$$

Raud(II)oksiid reageerib lahjendatud hapetega, moodustades kahevalentse raua soolasid.

Raud(III)oksiid Fe_2O_3 on pruunikas aluseline oksiid, mis on peamiseks rauamaakide koostisosaks. Seda saadakse raud(III)hüdroksiidi või raud(III)sulfaadi kuumutamisel:

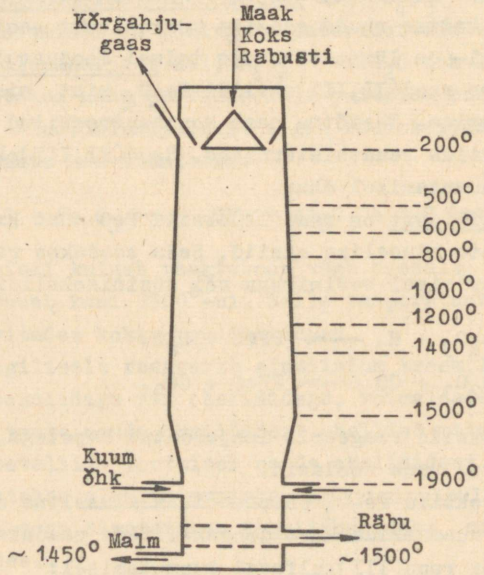
$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Rauamenniku, ookri ja muumia nimetuse all kasutatakse raud(III)oksiidi punase maalripigmendina.

Raud(II,III)oksiidi Fe_3O_4 ehk FeO . Fe_2O_3 saadakse raua põletamisel või veeauru toimel rauasse. Ta on musta värvusega kristalne aine ja seda võib vaadelda kui happe $HFeO_2$ kahevalentse raua soola: $Fe(FeO_2)_2$. See on püsivamaid raudoksiide ja esineb looduses magnetrauamaagina. Raua pinda kattev õhuke Fe_3O_4 kiht kaitseb rauda edasise oksüdatsiooni eest, mistõttu see sageli tahtlikult tekitatakse raua pinnale.

Maakidest toodetakse elementaarset rauda maagi järkjärgulise taandamise teel süsinikoksiidiga CO. Et redutseerimise käigus moodustuv raud lahustab endas süsinikku, ei saada mitte puhast rauda, vaid malmi, mis sisaldab kuni 5% süsinikku.

Malmi toodetakse tulekindlate tellistega vooderdatud kõrgahjudes, mille kõrgus tänapäeval ulatub 25 meetrini ja läbimõõt on üle 6 meetri.



Kõrgahi täidetakse koksi, maagi ja räbustitega ($CaCO_3$ või SiO_2). Alt juhitakse sisse kuum õhk ja koks süüdatakse põlema. Kõrgahjus toimuvad rauamaagi järkjärgulise taandamise reaktsioonid on järgmised:

a) $C + O_2 \longrightarrow CO_2$,
$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$;
b) $3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$,
c) $Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$,
d) $FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$,

} Raua taandamine.

e) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$,
f) $CaO + SIO_2 \longrightarrow CaSiO_3$,

} Räbu moodustumine.

Redutseerunud raud on käsnataoline aine, mis allapoole liikudes küllastub süsinikuga. Juurdetulnud süsinik alandab raua sulamistemperatuuri ja viimane sulab, langedes tilkadena alla koldesse. Nii saadakse malm, mis sisaldab keskmiselt 93% rauda, 5% süsinikku ja 2 - 3% räni.

Malm on küllalt kõva ja hästi valatav, kuid rabe ja löökide all puruneb kergesti. Seetõttu töödeldakse teda põhilises osas teraseks, milles süsinikusisaldus ei ületa 0,3 - 1,7%. Teras on malmiga võrreldes elastsem, kuumalt paremini töödeldav.

Terast saadakse 4 meetodi abil:

a) Bessemeri menetlus,
b) toomasmenetlus,
c) martäänmenetlus,
d) sulatamine elektriahjus.

Nõukogude Liidus kasutatakse põhiliselt martäänmenetlust, vähemal määral ka teisi.

Bessemeri menetluse avastas inglane Bessemer 1855.a. Protsess kulgeb suurtes pirnikujulistes metallretortides, nn. konverterites, mis on seest vooderdatud tulekindla materjali kvartsiga SiO_2. Konverterisse valatakse kuni 15 tonni sulamalmi, millest puhutakse konverteri põhjas olevate avade kaudu läbi õhku. Lisandite oksüdeerumisel esineb kolm iseloomulikku järku:

a) raua, räni ja mangaani hapendumine ning räbu moodustumine; temperatuur tõuseb seejuures kuni 1600°-ni;

b) süsiniku hapendumine; eralduv süsinikoksiid süttib konverteri suudme kohal, moodustades leegisamba;

c) õhu läbipuhumisel tekkinud raud(II)oksiidi taandamine rauaks konverterisse viidavate ferrosulamite (ferrosiliitsium, peegelmalm) abil.

Bessemeri menetluse eeliseks on protsessi lühiajalisus (8 - 10 min.), puuduseks aga asjaolu, et kahjulik lisand fosfor, mis teeb terase hapraks, selle meetodiga ei kõrvaldu.

Fosfor ei kõrvaldu seetõttu, et õhu läbipuhumisel tekkiv P_2O_5 on happeline oksiid. Aluselist oksiidi CaO happelise oksiidi P_2O_5 sidumiseks lisada ei saa, kuna see reageeriks ka voodrimaterjali SiO_2-ga, mistõttu konverteri vooder kiiresti kuluks.

Toomasmenetlus võimaldab teraseks töödelda suure fosforisisaldusega malmi. Selleks võttis inglane Thomas 1878.a. kasutusele aluselise voodriga konverteri, mille vooder oli valmistatud kivisõetõrvaga segatud kaltsium- ja magneesiumoksiidist. See menetlus võimaldab fosfori räbustamiseks kasutada kustutamata lupja ja töödelda seega fosforirikkaid malme.

Protsessi kulgemise ja kestuse poolest sarnaneb toomasmenetlus Bessemeri menetlusega.

Martäänmenetlus on kõige täiuslikum ja levinum terase tootmise menetlus. Siin kulgeb protsess erilistes, nn. regeneratiivleekahjudes ehk martäänahjudes. Ahjude vooderdisena kasutatakse sõltuvalt toorainest kas happelise või aluselise iseloomuga voodrit. Martäänahjul on 2 paari regeneraatoreid, mis on paigutatud ahju külgedele. Martäänahju köetakse generaatorigaasiga. Regeneraatorites toimub küttegaasi ja õhu eelkuumutamine martäänahjust lahkuvate heitgaasidega, ahjus endas ulatub temperatuur kuni 1800°C. Sel temperatuuril sulab malm martäänahjus kergesti ja lisandite väljapõlemine malmist toimub sulamalmi pinnal küttegaasi põletamiseks juurdejuhitud liigõhu hapniku arvel. Et kiirendada lisandite väljapõlemist, lisatakse juurde veel rauamaaki (Fe_2O_3, Fe_3O_4). Martäänahjus toimuvaid protsesse C, S, P ja Si eraldamiseks võib väljendada järgmiste reaktsioonidena:

$$2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO$$ (sulamalmi pinnal liigse hapnikuga).

$$Fe + Fe_3O_4 \longrightarrow 4FeO$$ (juurdelisatud Fe_3O_4 arvel).

$2FeO + Si \longrightarrow 2Fe + SiO_2.$

$SiO_2 + CaO \longrightarrow CaSiO_3.$

$FeO + C \longrightarrow Fe + CO.$

$5FeO + 2P \longrightarrow 5Fe + P_2O_5.$

$P_2O_5 + 3CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2.$

$FeS + CaO \longrightarrow FeO + CaS.$

$FeS + Mn \longrightarrow MnS + Fe.$

$MnS + CaO \longrightarrow MnO + CaS.$

Martäänmenetlus võimaldab sulatada rauajäätmeid ja vanarauda, samuti toota legeeritud teraseid, millele lisatakse juurde mitmeid rauasulameid või puhtaid metalle (nikkel, kroom jt.), et tõsta raua roostekindlust ja tugevust. Protsessi kestus on küllalt pikk 6 - 8 tundi, mis võimaldab protsessi täpselt reguleerida ja saada ettenähtud keemilise koostisega terast.

Terast toodetakse ka kaarleek- või induktsioonelektriahjudes. Elektriahju vooder on kas happelisest või aluselisest tulekindlast materjalist. Malmis olevad lisandid hapenduvad ahju lisatava rauamaagi hapniku toimel.

Rahvamajanduse tähtsamaid harusid on metallurgia, mis annab aluse masinaehitusele ja seega kogu rasketööstusele. Eriti oluline on musta metallurgia arendamine, mis toodab malmi, terast ja eriteraseid.

1913. aastal oli tsaari-Venemaa malmi ja terase tootmise alal üks mahajäänumaid maid maailmas, tootes sel aastal ainult 4,2 miljonit tonni terast ja malmi. Juba nõukogude võimu esimestel aastatel algas metallurgia kiire areng, mis üha kasvavas tempos jätkub tänaseni. Perspektiivplaanis on ette nähtud terase tootmise suurenemine lähema 20 aasta jooksul kuni 250 miljoni tonnini aastas.

91. Metallide korrosioon ja võitlus selle vastu

Korrosiooniks nimetatakse igasugust metalli keemilist hävimist ümbritseva keskkonna toimel.

Kõige tavalisem on metallide korrodeerumine gaaside, nimelt õhuhapniku või atmosfääri muude gaaside ja aurude toimel. Selle kokkupuute tulemusena moodustuvad metalli pinnal mitmesugused oksiidid, sulfiidid, karbonaadid jm., mis katavad metalli pinna tiheda kihina ja kaitsevad seda edasise korrosiooni eest. Ohtlikum korrosioon tekib juhul, kui metallid puutuvad kokku veeaurude ja veega ning viimases lahustunud ainetega. Siis võib esialgne korrosioonikiht nendega reageerides paljastada metalli edasiseks korrosiooniks.

Oksiidide või teiste metalli pinda katvate ühendite kiht kaitseb metalli ainult sel juhul, kui see on küllalt tihe ja kompaktne ning lahustumatu, näiteks alumiiniumil. Mitte alati ei ole see nii. Näiteks ei kata tekkiv rooste rauda edasise oksüdatsiooni eest, sest ta on kohev, habras ja ainult nõrgalt seotud raua pinnaga, mistõttu raua roostetamisel tekivad hiiglasuured metallikaod. Seepärast pööratakse suurt tähelepanu korrosiooniohtlike pindade kaitsele ja korrosioonikadude kaotamisele. Korrosiooni vastu kaitseks kasutatakse mitmesuguseid meetodeid. Lihtsamaid on metalli pindade katmine õlivärvi, laki-, emaili- või mõne korrosioonikindla metalli kihiga. Viimasel juhul on soovitav metalli pind katta teise, temast keemiliselt aktiivsema metalli kihiga (näiteks raud tsingikihiga). Aktiivsema metalliga kaetult kulgeb kattekihi purunemisel mõlema metalli vahel elektrokeemiline reaktsioon: aktiivsem metall, näiteks tsink, korrodeerub - lahustub — ja raua pinnalt eraldub vesinik. Seega ei korrodeeru raud seni, kuni raua pinnal on säilinud veel tsinki.

Mõnikord kaetakse rauda ka vähem aktiivsete metallidega (tina, vask, nikkel), kuid sel juhul on kihi purunemine tunduvalt hädaohtlikum, sest siis korrodeerub raud veelgi kiiremini kui katmatult. Seda kasutatakse juhtudel, kui rauast toodetele tahetakse anda meeldivat välimust (näit. nikliga katmisel) või kui raudplekist nõusid kasutatakse toiduainete

säilitamiseks (kaetakse tinaga). Kasutatakse ka protektorite meetodit. Meetod seisneb kaitstava metalli kontakti viimises aktiivsema metalliga. Nii paigutatakse sageli aurukateldesse tsinkplaadid, mis on kontaktis katla metalliga - rauaga - ja kaitsevad viimast korrosiooni eest.

JUHENDEID ÜLESANNETE LAHENDAMISEKS

Et keemilistest reaktsioonidest võtavad osa aatomid ja molekulid ning suhe nende vahel on lihtne ja täisarvuline, siis on otstarbekohane arvutusi teha grammaatomite ja moolide (gramm-molekulide) abil.

1. Arvutused gaasidega

A. Gaasi kaalu ja mahu arvutamine

Arvutuse aluseks on alljärgnevad võrrandid:

$$\text{grammaatomite arv} = \frac{\text{elemendi kaal grammides}}{\text{elemendi aatomkaal}}, \qquad (1)$$

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{ühendi kaal grammides}}{\text{ühendi molekulkaal}}. \qquad (2)$$

Kuna gaasi mooliruumala normaaltingimustel on 22,4 liitrit, siis gaaside puhul

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{gaasi maht liitrites}}{22,4}. \qquad (3)$$

Enamikel juhtudel tuleb ülesannete lahendamist alustada moolide arvu leidmisest. Aine kaalu arvutamiseks korrutatakse

aine moolide arv tema molekulkaaluga; gaasi mahu leidmiseks korrutatakse moolide arv 22,4-ga.

N ä i d e 1. Arvutada 28 liitrist lämmastikust ja 84 liitrist vesinikust koosneva gaasi kaal.

Alguses leiame lämmastiku moolide arvu, jagades lämmastiku mahu mooliruumalaga (valemist 3):

$$\frac{28}{22,4} \text{ mooli lämmastikku.}$$

Lämmastiku kaalu leidmiseks korrutame moolide arvu lämmastiku molekulkaaluga (valemist 2):

$$\frac{28 \cdot 28}{22,4} = 35 \text{ g} \quad - \quad \text{lämmastiku kaal.}$$

Analoogiliselt arvutame vesiniku kaalu:

$$\frac{84}{22,4} \cdot H_2 = \frac{84}{22,4} \cdot 2 = 7,5 \text{ g.}$$

Segu kaalu leidmiseks liidame üksikute gaaside kaalud:

$$35 + 7,5 = 42,5 \text{ g.}$$

N ä i d e 2. Kui suure ruumala võtab enda alla 4 grammist hapnikust ja 14 grammist lämmastikust koosnev gaas?

Arvutame hapniku moolide arvu ja korrutades selle 22,4-ga, saame hapniku mahu. Analoogiliselt leiame lämmastiku mahu. Leitud mahtude summa annab vastuse.

Veelgi lihtsam on summeerida hapniku ja lämmastiku moolide arvud ning saadud summa korrutamisel 22,4-ga saamegi vastuse.

Hapniku moolide arv valemist (2) on

$$\frac{4}{O_2} = \frac{4}{32} = 0,125 \text{ mooli ja}$$

lämmastiku moolide arv vastavalt

$$\frac{14}{N_2} = \frac{14}{28} = 0,5 \text{ mooli.}$$

oldine moolide arv on 0,125 + 0,5 = 0,625 mooli ja sellele vastav ruumala

$$0{,}625 \cdot 22{,}4 = 13{,}89 \text{ liitrit.}$$

B. Gaasi tiheduse, molekulkaalu, lihtsama ja tõelise molekulivalemi arvutamine

Gaasi tiheduseks nimetatakse gaasi ühe liitri kaalu grammides. Gaasi molekulkaalu arvutamiseks tuleb gaasi tihedus korrutada 22,4-ga.

Gaasi molekulkaal = gaasi tihedus · 22,4. (4)

N ä i d e 3. Arvutada gaasi molekulkaal, kui 0,25 liitrit gaasi kaalub 0,1786 grammi.

Lahendus: Kui 0,25 liitrit gaasi kaalub 0,1786 grammi, siis 1 liitri gaasi kaal on neli korda suurem ja gaasi molekulkaal valemist (4) on:

$$0{,}1786 \cdot 4 \cdot 22{,}4 = 16.$$

Sageli antakse gaasi tihedus mingi teise gaasi suhtes. Enamasti antakse gaasi tihedus kas vesiniku või õhu suhtes.

Gaasi tiheduseks vesiniku suhtes (d_H) nimetatakse mingi kindla ruumala gaasi kaalu suhet sama ruumala vesiniku kaalusse.

$$d_H = \frac{p}{p_{H_2}},$$

kus p - uuritava gaasi kindla ruumala kaal ja

p_{H_2} - samasuguse ruumala vesiniku kaal.

Kui kindlaks ruumalaks võtta 22,4 liitrit, siis sellele vastav gaasi kaal võrdub gaasi molekulkaaluga M ja vesiniku kaal vesiniku molekulkaaluga, s.o. 2-ga, ning saame:

$$d_H = \frac{M}{2}, \quad \text{millest}$$

$$M = 2 \cdot d_H. \qquad (5)$$

Analoogiliselt väljendatakse ka gaasi suhtelist tihedust õhu suhtes $d_{õ}$. Õhu keskmine molekulkaal on 29, gaaside molekulkaalu leidmiseks suhtelise tiheduse kaudu õhu suhtes kehtib valem:

$$M = 29 \cdot d_{õ}. \qquad (6)$$

N ä i d e 4. Aine sisaldab 24,26% süsinikku, 4,12% vesinikku ja 71,62% kloori. Leida aine molekulivalem, kui tema tihedus vesiniku suhtes on 49,5.

Lahendus. Kui on antud ühendi protsentuaalne koostis, on kõige otstarbekohasem lähtuda 100 grammist ühendist. Et protsent on osa sajast, siis sajas grammis ühendis on 24,26 g süsinikku, 4,12 g vesinikku ja 71,62 g kloori.

Järgnevas leiame ühendi koostises olevate elementide gramm-aatomite arvud.

$$\frac{24,26}{C} = \frac{24,26}{12} = 2,02 \text{ g-aatomit süsinikku,}$$

$$\frac{4,12}{H} = \frac{4,12}{1} = 4,12 \text{ g-aatomit vesinikku ja}$$

$$\frac{71,62}{Cl} = \frac{71,62}{35,5} = 2,02 \text{ g-aatomit kloori.}$$

Grammaatomite suhtelised hulgad 100 g ühendis vastavad ka aatomite suhtelistele hulkadele antud ühendis. Jagades kõikide koostiselementide leitud g-aatomite arvud 2,02-ga, saame ühendi lihtsamaks molekulivalemiks CH_2Cl. Ühendi tõelise molekulivalemi leidmiseks on vaja teada aine molekulkaalu. Uuritava aine molekulkaal valemist (5) on:

$$M = 2 \cdot d_H = 2 \cdot 49,5 = 99,$$

mis on lihtsama molekulivalemi "molekulkaalust" CH_2Cl = 12 + + 2 + 35,5 = 49,5 kaks korda suurem. Ühendi tõeliseks molekulivalemiks osutub seega $C_2H_4Cl_2$.

C. Põlemisvõrrandite koostamine ja lahendamine

Põlemisvõrrandis on lähteaineks põletatav aine ja hapnik ning põlemisproduktiks sõltuvalt põletatavast ainest CO_2, H_2O ja SO_2. Põlemisvõrrandis koefitsiendid leiame algebralise meetodi abil, jälgides, et elemente oleks võrrandi mõlemal poolel ühepalju. Et reaktsiooni koefitsiendid väljendavad reageerivate ainete moolsuhteid ja gaaside mooliruumalad on võrdsed, siis reaktsiooni koefitsiendid näitavad siin otseselt reageerivate gaaside mahulisi suhteid.

N ä i d e 5. Kui palju hapnikku on vaja 10 liitri eteeni C_2H_4 põletamiseks?

Lahendus. Kirjutanud välja reaktsioonivõrrandi

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O,$$

näeme, et ühe mooli eteeni põletamiseks kulub 3 mooli hapnikku. Et gaaside mooliruumalad on võrdsed, kulub järelikult ka hapnikku mahuliselt 3 korda rohkem, kui oli antud eteeni, seega 30 liitrit.

N ä i d e 6. Kas piisab 16 grammist hapnikust 6 grammi vesiniku täielikuks põletamiseks veeks?

Lahendus: Reaktsioonivõrrandist

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

näeme, et 2 mooli vesiniku põletamiseks on vaja 1 mool hapnikku.

Tegelikult on olemas $\frac{6}{2} = 3$ mooli vesinikku, milleks reaktsioonivõrrandi kohaselt oleks vaja 1,5 mooli ehk $1{,}5 \cdot 32 = 48$ g hapnikku. Seega olemasolevast hapnikuhulgast ei piisa antud hulga vesiniku põletamiseks.

N ä i d e 7. Kui suur ruumala õhku kulub 1 m^3 veegaasi põletamiseks, mille koostis mahuprotsentides on: H_2 – 49%, CO – 44%, N_2 – 4%, CO_2 – 3%? Hapnikusisaldus õhus on mahuliselt $\frac{1}{5}$.

Kirjutame välja vajalikud reaktsioonivõrrandid:

a) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$,

b) $2CO + O_2 = 2CO_2$.

Võrrandist (a) näeme, et 2 mooli vesiniku põlemiseks on vaja 1 mool hapnikku, seega 490 l vesiniku põlemiseks on vaja 245 l hapnikku.

Võrrandist (b) näeme, et ka 2 mooli süsinikoksiidi põlemiseks on vaja 1 mool hapnikku ning 440 l CO põlemiseks vajaliku hapniku maht on 220 l.

Seega kogu vajaliku hapniku maht on 245 + 220 = 465 liitrit. Kuna hapniku mahuline sisaldus õhus on $\frac{1}{5}$, siis vajaliku õhu maht 1 m^3 veegaasi põlemiseks on 5 · 465 = 2325 liitrit ehk 2,325 kuupmeetrit.

D. Avogadro arvu kasutamisnäiteid

Avogadro arv $6{,}02 \cdot 10^{23}$ on molekulide arv ühes moolis. Moolide arvu saame leida võrrandi järgi:

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{molekulide arv}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}. \qquad (7)$$

N ä i d e 8. Kui suure ruumala võtab enda alla $19 \cdot 10^{21}$ gaasi molekuli normaaltingimustel?

Lahendus. Võrrandi (7) abil leiame gaasi moolide arvu ja korrutades seda 22,4-ga, saame gaasi mahu

$$\frac{19 \cdot 10^{21}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \cdot 22{,}4 = 0{,}703 \text{ liitrit},$$

N ä i d e 9. Mitu molekuli on 10 milliliitris gaasis?

Lahendus. Jagades gaasi mahu liitrites, see on 0,01 liitrit, mooli mahuga, leiame moolide arvu, mida Avogadro arvuga korrutades saame molekulide arvu:

$$\frac{0{,}01}{22{,}4} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 2{,}7 \cdot 10^{20} \text{ molekuli}.$$

Ülesandeid iseseisvaks lahendamiseks

1. Millise mahu võtavad enda alla normaaltingimustel: 60 g O_2, 8 g NO_2 ja 130 g CO_2? (Vastus: 42 l, 3,9 l, 66,2 l.)
2. Berthollet' sool $KClO_3$ laguneb kuumutamisel kaaliumkloriidiks ja hapnikuks. Mitu liitrit hapnikku võib normaaltingimustel saada ühest moolist Berthollet' soolast? (Vastus: 33,6 l)
3. Mitu gramm-molekuli sisaldab endas 1 m^3 ükskõik millist gaasi? (Vastus: 44,7.)
4. Leida ühe liitri õhu kaal normaaltingimustel, arvestades tema koostisse mahuliselt 78% lämmastikku, 21% hapnikku ja 1% argooni. (Vastus: 1,293 g.)
5. 5 liitrit lämmastikku on segatud 1 liitri hapnikuga. Mitu lämmastiku molekuli tuleb selles segus 1 hapniku molekuli kohta? (Vastus: 5.)
6. 1-s ruumalas piirituses lahustub normaaltingimustel 18 ruumala väävelvesinikku H_2S. Kui palju on see grammides 1 liitri piirituse kohta? (Vastus: 27,3.)
7. 15 liitrit CO ja CO_2 segu kaalub normaaltingimustel 27,18 g. Kui palju kumbagi gaasi oli segus? (Vastus: 11,7 l CO_2, 3,3 l CO.)
8. Kui suur on gaasi molekulkaal, kui 1 liiter seda gaasi kaalub normaaltingimustel 2,86 g? (Vastus: 64.)
9. Arvutage, missugused leotletud gaasid - CO, C_2H_4, CO_2, C_2H_6, CH_4 - on õhust raskemad ja missugused kergemad? (Vastus: õhust kergemad on CO, C_2H_4, CH_4.)
10. Missugune on süsinikoksiidi CO tihedus a) hapniku suhtes, b) vesiniku suhtes, c)lämmastiku suhtes. (Vastus: 0,875, 14, 1.)
11. Kui palju kaalub liiter vesinikbromiidi HBr normaaltingimustel? Missugune on tema tihedus õhu suhtes? (Vastus: 3,62 g, 2,8.)
12. Gaasi tihedus vesiniku suhtes on 17. Kui palju kaalub 1 liiter seda gaasi normaaltingimustel ja kui suur on tema tihedus õhu suhtes? (Vastus: 1,52 g, 1,17.)

13. Kas veeaur on kergem või raskem õhust? Mitu korda?
(Vastus: 1,61 korda kergem.)
14. Gaasi tihedus õhu suhtes on 1,52. Kui suure mahu võtab normaaltingimustel enda alla 5,5 g seda gaasi?
(Vastus: 2,8 l.)
15. Leidke valgustusgaasi tihedus õhu suhtes, kui selle koostis mahuliselt on: 48% H_2, 35% CH_4, 8% CO, 4% C_2H_4, 2% CO_2 ja 3% N_2. (Vastus: 0,4.)
16. Eteeni tihedus hapniku suhtes on 0,875. Leidke eteeni molekulkaal. (Vastus: 28.)
17. Leidke aine lihtsaim molekulivalem, kui ta sisaldab 43,4% Na, 11,3% C ja 45,3% O. (Vastus: Na_2CO_3.)
18. Mingi soola kristallhüdraat sisaldab 18,6% Na, 25,8% S, 19,4% O ja 36,2% H_2O. Leidke kristallhüdraadi valem.
(Vastus: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.)
19. Milline on lihtsaim silikaadi valem, mis sisaldab 40% MgO ja 60% SiO_2? (Vastus: $MgO \cdot SiO_2$.)
20. Leidke aine molekulivalem, milles on 93,75% C ja 6,25% H, kui aine aurude tihedus õhu suhtes on 4,41.
(Vastus: $C_{10}H_8$.)
21. Gaasilises olekus on teatud ühendi tihedus vesiniku suhtes 45. Ühendi koostis on järgmine: 26,7% süsinikku, 2,24% vesinikku ja 71,09% hapnikku. Leida ühendi molekulivalem.
(Vastus: $C_2H_2O_4$.)
22. Leidke lihtsaim valem ühendile, mis sisaldab 84,83% uraani ja 15,17% hapnikku. (Vastus: U_3O_8.)
23. Kui suur on hapnikust kaks korda kergema gaasi molekulkaal? (Vastus: 16.)
24. 1,3 g aine põlemisel tekib 4,4 g süsihappegaasi ja 0,9 g vett. Selle aine aurude tihedus vesiniku suhtes on 39. Leidke tema molekulivalem. (Vastus: C_6H_6.)
25. 0,70 g aine põlemisel tekib 0,05 gramm-molekuli süsihappegaasi ja 0,05 gramm-molekuli vett. 0,19 g selle aine aurude maht normaaltingimustel on 32 ml. Leidke selle aine molekulivalem. (Vastus: C_5H_{10}.)
26. Kas jätkub 10 liitrist hapnikust 14 g CO täielikuks põlemiseks? (Vastus: jätkub.)

27. Mitu liitrit etüüni C_2H_2 põletati, kui saadi 10 liitrit süsinikdioksiidi? Mitu liitrit hapnikku kulutati etüüni põletamiseks? (Vastus: 5 l C_2H_2, 12,5 l O_2.)
28. Mitu kuupmeetrit hapnikku kulub 1 m^3 gaasi põletamiseks, mis koosneb 50% vesinikust ja 50% süsinikoksiidist? (Vastus: 0,5 m^3.)
29. Saraatovi looduslikul gaasil on mahuliselt järgmine koostis: CH_4 - 94,6%, C_2H_6 - 1,0%, C_3H_8 - 0,5%, N_2 - 3,3%. Arvutage, kui palju õhku on tarvis 1 m^3 nimetatud gaasi põletamiseks, kui hapniku mahuline sisaldus õhus on 21%. (Vastus: 1,973 m^3 O_2, 8,578 m^3 õhku.)
30. Looduslik gaas sisaldab mahuliselt 92% metaani CH_4, 4% etaani C_2H_6 ja 4% mittepõlevaid gaase. Arvutage, kui palju süsinikdioksiidi (mahuliselt) ja veeauru (kaaluliselt) tekib 1 m^3 loodusliku gaasi põlemisel. (Vastus: 1000 l CO_2, 1575 g H_2O.)

2. Lahuste kontsentratsioonide arvutamine

A. Lahuste kontsentratsioon protsentides

N ä i d e 10. Teatud koguse naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 100 g 36%-list soolhapet. Kui palju 18%-list soolhapet on vaja selle lahuse neutraliseerimiseks?

Lahendus. 100 g 36%-lises soolhappes on 36 g vesinikkloriidi. Sama kogus vesinikkloriidi peab olema ka 18%-lises soolhappes. Seega 36 g moodustab 18% vajalikust soolhappe kaalust ja siit saame 18%-lise soolhappe kaalu:

$$\frac{36 \cdot 100}{18} = 200 \text{ g}.$$

Iga ülesande lahendamisel saadud vastuse õigsust tuleb kontrollida. Antud juhul on lähtutud kindlast kogusest naatriumhüdroksiidist, järelikult peab selle neutraliseerimiseks kuluma lahjemat soolhapet rohkem. Et antud ülesandes 18%-line

hape on 36%-lisest kaks korda lahjem, peab esimest kuluma kaks korda rohkem kui teist. Kontrollist järeldub, et vastus on õige.

Näidis- või analoogilisi ülesandeid lahendatakse mehaanilise lahenduskäigu järgi, kusjuures kasutatakse proportsioonisuhteid. Antud näite puhul proportsioonisuhe

$$\begin{array}{l} 36\%\text{-list} - 100\ g, \\ 18\%\text{-list} - x\ g, \end{array}$$

$$x = \frac{18 \cdot 100}{36} = 50\ g$$

annab vale vastuse, sest väiksema kontsentratsiooniga hapet kulub vähem. Viga seisneb siin selles, et seos ei ole mitte võrdeline vaid pöördvõrdeline.

Õige vastus saadakse proportsioonisuhete kasutamisel nii:

$$\begin{array}{l} 18\% - 36\ g, \\ 100\% - x\ g, \end{array}$$

$$x = \frac{36 \cdot 100}{18} = 200\ g.$$

N ä i d e 11. Kui palju tuleb võtta 40%-list lahust ja vett, et saada 500 g antud aine 15%-list lahust?

Lahendus. 500 g 15%-lises lahuses on

$$\frac{500 \cdot 15}{100} = 75\ g \text{ ainet.}$$

Sama kogus ainet, s.t. 75 g, peab sisalduma ka 40%-lises lahuses. Seega 75 g moodustab 40% kogu võetavast lahusehulgast ja vajalik hulk 40%-list lahust on

$$\frac{75 \cdot 100}{40} = 187{,}5\ g.$$

Et lahuse kogukaal on 500 g, siis vajalik juurdelisatava vee kogus on 500 - 187,5 = 312,5 g.

N ä i d e 12. Mitu milliliitrit 70%-list väävelhapet (erikaal 1,615) on tarvis võtta 600 ml 10%-lise väävelhappe lahuse valmistamiseks (erikaal 1,07)?

Lahendus. Arvutame 600 ml väävelhappe lahuse kaalu.

$$600 \cdot 1{,}07 = 642 \text{ g}.$$

Et tegemist on 10%-lise lahusega, siis väävelhappesisaldus selles on

$$\frac{642 \cdot 10}{100} = 64{,}2 \text{ g}.$$

Sama kogus väävelhapet peab sisalduma ka 70%-lises lahuses, mille kaal on:

$$\frac{64{,}2 \cdot 100}{70} = 90{,}17 \text{ g}.$$

Ülesandes nõutud lahuse mahu leidmiseks jagame lahuse kaalu erikaaluga:

$$\frac{90{,}17}{1{,}615} = \underline{56{,}8 \text{ ml}}.$$

B. Molaarse ja normaalse kontsentratsiooni leidmine

N ä i d e 13. 500 g 20%-list soolhapet lahjendati veega 1 liitrini. Leida saadud lahuse molaarne kontsentratsioon.

Lahendus. 500 g 20%-lises soolhappes sisaldub

$$\frac{500 \cdot 20}{100} = 100 \text{ g vesinikkloriidi}.$$

Vesinikkloriidi molekulkaal on

$$35{,}5 + 1 = 36{,}5.$$

Jagades vesinikkloriidi kaalu tema molekulkaaluga, saame moolide arvu

$$\frac{100}{36{,}5} = 2{,}74 \text{ mooli HCl}.$$

Et lahus oli lahjendatud ühe liitrini, siis leitud moolide arv vastab ka soolhappe molaarsusele.

N ä i d e 14. Mitu grammi 63%-list lämmastikhapet on vaja võtta 300 ml 0,1 n lämmastikhappe saamiseks?

Lahendus. Lämmastikhape HNO_3 on ühealuseline hape, see-

tõttu lämmastikhappe ekvivalentkaal võrdub tema molekulkaaluga. Lämmastikhappe molekulkaal on 1 + 14 + 48 = 63. Seega 1 n lämmastikhappe lahus sisaldab 63 g HNO_3 1-s liitris lahuses, 0,1 n lämmastikhape aga vastavalt 6,3 g HNO_3. 300 ml 0,1 n lahuses on HNO_3 seega 0,3 · 6,3 = 1,89 g. Sama kogus HNO_3 peab sisalduma ka vajalikus koguses 63%-lises lämmastikhappes.

Seega vajalik lahuse hulk on

$$\frac{1{,}89 \cdot 100}{63} = 3 \text{ grammi } 63\%\text{-list } HNO_3.$$

N ä i d e 15. Mitu grammi naatriumkarbonaati on vaja võtta 2 liitri 0,5 n soodalahuse valmistamiseks?

Lahendus. Leiame naatriumkarbonaadi Na_2CO_3 ekvivalentkaalu, Et naatriumi valents on 1, tema aatomite arv soolas aga 2, siis soola ekvivalentkaal on 2 korda väiksem tema molekulkaalust.

$$\frac{M}{2} = \frac{(2 \cdot 23) + 12 + 48}{2} = \frac{106}{2} = 53.$$

Kahe liitri 1 n lahuse valmistamiseks kuluks 53 + 53 = 106 g Na_2CO_3 · 0,5 n lahuse valmistamiseks on nõutav kogus 2 korda väiksem, seega 53 g.

N ä i d e 16. Mitu gramm-ekvivalenti väävelhapet on kahes liitris 3 m lahuses?

Lahendus: Et H_2SO_4 on kahealuseline hape, siis tema normaalne kontsentratsioon on kaks korda suurem molaarsest kontsentratsioonist. Kolmemolaarne H_2SO_4 on seega kuuenormaalne, ja et lahust on kaks liitrit, siis selles on 12 grammekvivalenti H_2SO_4.

Ülesandeid iseseisvaks lahendamiseks

31. 28,6 grammist $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ja 71,4 grammist veest on valmistatud lahus. Kui suur on Na_2CO_3 protsentuaalne kontsentratsioon lahuses? (Vastus: 10,6%.)

32. 70 grammile 12%-lisele lahusele lisati 30 grammi vett. Missugune on saadud lahuse protsentuaalne kontsentratsioon?
(Vastus: 8,4%.)

33. 12%-lise kaaliumnitraadi lahuse kuivaksaurutamisel saadakse 170 grammi KNO_3. Kui palju oli enne aurutamist vett lahuses? (Vastus: 1247 g.)

34. Mitme protsendiline on lahus, mis on saadud 200 ml 25%-lise (erikaaluga 1,3) ja 100 ml 15%-lise (erikaal 1,2) lahuse segamisel? (Vastus: 21,8%.)

35. Puhastatud piiritus sisaldab 4% vett. Kui palju vett on 1 liitris piirituses, kui võtta piirituse erikaaluks 0,8.
(Vastus: 32 g.)

36. Salmiaagi küllastatud vesilahus sisaldab temperatuuril 50° 33,3% salmiaaki. Leida mitu grammi salmiaaki lahustub antud temperatuuril 100 g vees? (Vastus: 50 g.)

37. Missugustes kaalulistes suhetes tuleb võtta naatriumhüdroksiidi ja vett lahuse valmistamiseks, mis sisaldaks 1 molekuli NaOH kohta 5 molekuli vett?
(Vastus: 4 : 9.)

38. Kui suur on järgmiste kristallhüdraatide veesisaldus protsentides: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ja $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?
(Vastus: 55,8%, 36,0%.)

39. Baariumkloriidi kristallhüdraat sisaldab 14,8% kristallvett. Määrata selle kristallhüdraadi valem.
(Vastus: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.)

40. Meditsiinis kasutatakse haavade desinfitseerimiseks jooditinktuuri, mis on 10%-line joodilahus piirituses. Arvutage:
1) kui palju on joodi 15 g jooditinktuuris,
2) mitu milliliitrit piiritust ja mitu grammi joodi on tarvis võtta 500 g jooditinktuuri valmistamiseks (piirituse erikaaluks võtta 0,8).
(Vastus: 1,5 g, 50 g I_2 ja 563 ml piiritust.)

41. Määrata järgmiste ühendite grammekvivalendid: a) NaOH, b) $Ca(OH)_2$, c) H_3PO_4, d) $Al_2(SO_4)_3$.
(Vastus: 40, 37, 32, 67, 57.)

42. Mitu grammekvivalenti väävelhapet on 3 l 5-molaarses lahuses? (Vastus: 30.)

43. Mitu grammi lämmastikhapet sisaldub 200 ml 0,1-molaarses lahuses? (Vastus: 1,26 g.)

44. Milline on 20%-lise soolhappe molaarsus, mille erikaal on 1,10? (Vastus: 6,03 m.)

45. Mitu milliliitrit 2-normaalset väävelhappelahust on vaja võtta 500 ml 0,2-molaarse lahuse valmistamiseks? (Vastus: 100 ml.)

46. Mitu milliliitrit 38%-list soolhappelahust (erikaal 1,18) on vaja võtta 1 l 2 n lahuse valmistamiseks? (Vastus: 158 ml.)

47. Arvutage 38%-lise soolhappe normaalsus, kui tema erikaal on 1,18. (Vastus: 12,25 n.)

48. 500 milliliitris lahuses on 11,7 g naatriumkloriidi. Määrata lahuse molaarne ja normaalne kontsentratsioon. (Vastus: 0,4.)

49. 100 ml 96%-lisele väävelhappele (erikaal 1,84) lisati 400 ml vett. Väljendage saadud lahuse kontsentratsioon protsentides. (Vastus: 30,2%.)

3. Reaktsioonist osavõtvate ja tekkivate ainehulkade arvutamine

Selles osas on toodud näidisülesannete lahendusi ja -ülesandeid, milles reaktsioonidest võtavad osa nii gaasilised ained, lahused kui ka tahked ained. Et keemilised protsessid ei kulge tavaliselt kunagi täielikult ühes suunas, siis selle osa ülesannetes esinevad mõisted saagis, kasutegur ja ühe reaktsioonist osavõtva aine liig.

N ä i d e 17. Kui palju raud(II)sulfiidi moodustub 8 grammi raua ja 8 grammi väävli segu kuumutamisel?

Lahendus. Reaktsioonivõrrandist

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

näeme, et 1 mooli raud(II)sulfiidi moodustamisel 1 g-aatom rauda ühineb 1 g-aatomi väävliga. Raua ja väävli aatomkaalud on aga erinevad, mistõttu erinevad ka nende g-aatomite arvud võrdses kaalutises. Nii on 8 grammis segus: $\frac{8}{Fe} = \frac{8}{56} = 0{,}143$ g-aatomit rauda ja $\frac{8}{S} = \frac{8}{32} = 0{,}25$ g-aatomit väävlit.

Arvutusest järeldub, et väävli aatomeid on segus ülehulgas ja osa jääb reageerimata. Et 1 g-aatom rauda moodustab reaktsiooniproduktina 1 mooli raud(II)sulfiidi, siis 0,143 g-aatomit rauda peab samuti moodustama 0,143 mooli raud(II)-sulfiidi ehk $0{,}143 \cdot 88 = 12{,}57$ g FeS.

N ä i d e 18. Mitu grammi naatriumkloriidi saadakse 20 g 36,5%-lise soolhappelahuse reageerimisel 20 g 40%-lise naatriumhüdroksiidilahusega? Missugune on saadud keedusoolalahuse kontsentratsioon?

Lahendus: Kirjutanud välja reaktsioonivõrrandi

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O,$$

näeme, et 1 mool vesinikkloriidi reageerib 1 mooli naatriumhüdroksiidiga, moodustades 1 mooli naatriumkloriidi. Lähteainete hulgad on: vesinikkloriidi $\frac{20 \cdot 36{,}5}{100} = 7{,}3$ grammi ehk $\frac{7{,}3}{36{,}5} = 0{,}2$ mooli ja naatriumhüdroksiidi $\frac{20 \cdot 40}{100} = 8$ grammi ehk $\frac{8}{40} = 0{,}2$ mooli. Arvutustest nähtub, et mõlemat lähteainet on 0,2 mooli ja seega ühe komponendi ülehulka ei ole. Ka naatriumkloriidi saadakse reaktsioonivõrrandi kohaselt 0,2 mooli ehk

$$0{,}2 \cdot NaCl = 0{,}2 \cdot 58{,}5 = 11{,}7 \text{ grammi.}$$

Et soolhape ja naatriumhüdroksiid reageerisid jäägitult, siis lahuses peale naatriumkloriidi ja vee muid komponente ei ole.

Lahuse kogukaal = 20 + 20 = 40 g.

Lahuses olev NaCl hulk = 11,7 g.

Seega keedusoola protsentuaalne kontsentratsioon lahuses on

$$\frac{11{,}7 \cdot 100}{40} = 29{,}5\%.$$

N ä i d e 19. 18,5 g kaltsiumhüdroksiidi lisati 40 g-le 25%-lisele soolhappelahusele. Missugune on saadud lahuse reaktsioon - aluseline, happeline või neutraalne?

Lahendus. Reaktsioonivõrrandist

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

näeme, et antud juhul 1 mool kaltsiumhüdroksiidi reageerib 2 mooli vesinikkloriidiga.

Lähteainete hulgad on:

kaltsiumhüdroksiidi $\frac{18,5}{74} = 0,25$ mooli,

vesinikkloriidi $\frac{40 \cdot 25}{100} = 10$ g; $\frac{10}{36,5} = 0,27$ mooli.

0,25 mooli kaltsiumhüdroksiidi täielikuks neutraliseerimiseks kuluks $2 \cdot 0,25 = 0,5$ mooli vesinikkloriidi. Et vesinikkloriidi nii palju ei ole, on saadud lahuse reaktsioon aluseline.

N ä i d e 20. 2,0 grammile kaltsiumkarbonaadile lisati soolhapet. Eraldunud süsinikdioksiid juhiti baariumhüdroksiidi lahusesse. Arvutada tekkinud baariumkarbonaadi kaal.

Lahendus. Vastavad reaktsioonid on:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O.$$

Reaktsioonivõrrandist järeldub, et ühe mooli kaltsiumkarbonaadi reageerimisel soolhappega eraldub üks mool süsinikdioksiidi ja ühe mooli süsinikdioksiidi reageerimisel baariumhüdroksiidiga tekib samuti üks mool baariumkarbonaati.

Võetud oli $\frac{2}{CaCO_3} = \frac{2}{100} = 0,02$ mooli $CaCO_3$ ja moodustub $0,02 \cdot BaCO_3 = 0,02 \cdot 197 = 3,94$ g $BaCO_3$.

Nagu lahendusest järeldub, on täiesti ülearune arvutada süsinikdioksiidi kaalulist hulka.

N ä i d e 21. 6,5 g tsingi ja väävelhappe vahelisest reaktsioonist eralduv vesinik juhiti üle kuumutatud vask(II)-oksiidi. Arvutada, kui palju tekkis seejuures vett.

Lahendus. Vastavad reaktsioonid on:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2.$$
$$H_2 + CuO \longrightarrow Cu + H_2O.$$

Reaktsioonivõrrandist järeldub, et 1 g-aatomi tsingi reageerimisel eraldub 1 mool vesinikku. Viimase reageerimisel vask(II)oksiidiga tekib samuti 1 mool vett.

Võetud oli $\frac{6,5}{Zn} = \frac{6,5}{65} = 0,1$ g-aatomit tsinki

ja moodustub samuti 0,1 mooli vett. Leiame vee kaalulise hulga, korrutades leitud moolide arvu vee molekulkaaluga.

$$0,1 \cdot 18 = 1,8 \text{ g } H_2O.$$

N ä i d e 22. Lahusele, milles on 49 g väävelhapet, lisatakse 20 g naatriumhüdroksiidi. Missugune sool ja kui palju seda jääb pärast lahuse kuivaksaurutamist järele?

Lahendus. Naatriumhüdroksiidi ja väävelhappe vahel on võimalikud kaks eri reaktsiooni:

$$NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$$
$$\text{ja } 2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Võrreldes neid reaktsioone omavahel, näeme, et esimeses reaktsioonis reageerib 1 mool naatriumhüdroksiidi 1 mooli väävelhappega, kusjuures moodustub 1 mool naatriumvesiniksulfaati. Teises reaktsioonis aga reageerib 2 mooli naatriumhüdroksiidi 1 mooli väävelhappega, kusjuures moodustub 1 mool naatriumsulfaati. Missugune sool tekib, oleneb võetud naatriumhüdroksiidi ja väävelhappe moolsuhetest.

Võetud oli $\frac{20}{40} = 0,5$ mooli NaOH ja $\frac{49}{98} = 0,5$ mooli H_2SO_4.

Seega on hüdroksiidi ja hapet vahekorras 1 : 1, mis vastab esimesele reaktsioonivõrrandile. Naatriumvesiniksulfaati moodustub samuti 0,5 mooli ehk $0,5 \cdot NaHSO_4 = 0,5 \cdot 120 = 60$ g.

N ä i d e 23. 1 gramm raudkloriidi annab reageerimisel hõbenitraadi ülehulgaga 2,65 grammi hõbekloriidi. Kas võetud

raudkloriid on raud(II)kloriid või raud(III)kloriid?

Lahendus. Kirjutanud välja mõlemad võimalikud reaktsioonivõrrandid

$$FeCl_2 + 2AgNO_3 \longrightarrow 2AgCl + Fe(NO_3)_2$$

ja $$FeCl_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow 3AgCl + Fe(NO_3)_3,$$

näeme, et esimese võrrandi kohaselt 1 mool raud(II)kloriidi, reageerides kahe mooli hõbenitraadiga, moodustab 2 mooli hõbekloriidi, seega moolide suhe $FeCl_2 : AgCl$ on 1 : 2. Teise võrrandi kohaselt saame aga moolide suhteks 1 : 3. Oletades lähteaineks $FeCl_2$, leiame moolide arvud:

$$\frac{1}{FeCl_2} = \frac{1}{127} = 0{,}008 \text{ mooli } FeCl_2$$

ja $$\frac{2{,}65}{AgCl} = \frac{2{,}65}{143{,}5} = 0{,}018 \text{ mooli } AgCl,$$

siit suhe 0,008 : 0,018 ehk 1 : 2,3.

Oletades, et lähteaineks on raud(III)kloriid, saame

$$\frac{1}{FeCl_3} = \frac{1}{162{,}5} = 0{,}006 \text{ mooli } FeCl_3$$

ja 0,018 mooli AgCl (nagu eespool arvutatud).

Suhe moolides on siin 1 : 3, nagu see esineb võrrandis 2. Seega oli võetud raud(III)kloriid ($FeCl_3$).

N ä i d e 24. Leida naatriumsulfaadi Na_2SO_4 protsentuaalne koostis elementide suhtes.

Lahendus. Na_2SO_4 molekulkaal on $2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 142$.

$$Na\ \% = \frac{2 \cdot 23 \cdot 100}{142} = \frac{46 \cdot 100}{142} = 32{,}4,$$

$$S\ \% = \frac{32 \cdot 100}{142} = 22{,}5$$

ja $$O\ \% = \frac{4 \cdot 16 \cdot 100}{142} = \frac{64 \cdot 100}{142} = 45{,}1,$$

kokku 100,0%.

N ä i d e 25. Mingi viievalentse elemendi oksiid sisaldab 56,33% hapnikku. Leida elemendi aatomkaal.

Lahendus. Tähistades tundmatu elemendi sümboliga E, võime kirjutada tema oksiidi valemi E_2O_5. Oksiidis elemendi protsentuaalne sisaldus on 100 - 56,33 = 43,67%.

Kirjutame järgmised proportsioonid:

56,33% oksiidi molekulkaalust on 5 · 16 = 80 g.

43,67% oksiidi molekulkaalust on 2 · E g.

Siit

$$2E = \frac{43,67 \cdot 80}{56,33},$$

$$E = \frac{43,67 \cdot 80}{2 \cdot 56,33} = 31.$$

Aatomkaalule 31 vastab element fosfor. Seega uuritav oksiid on P_2O_5 difosforpentoksiid.

N ä i d e 26. Püriidi põletamisahjus põletatakse iga päev 50 tonni maaki, mis sisaldab 42,4% püriiti. Arvutage saadava väävelhappe kaal, kui protsessi saagis on 97,4%.

Lahendus. Püriidi valemist FeS_2 ja väävelhappe valemist H_2SO_4 järeldub, et ühest moolist püriidist lähtumisel tekib kaks mooli väävelhapet.

50-s tonnis maagis on

$$\frac{50 \cdot 42,2}{100} = 21,2 \text{ tonni püriiti}$$

ehk $$\frac{21,2}{FeS_2} = \frac{21,2}{120} = 0,177 \text{ tonn-mooli } FeS_2.$$

Sellest kogusest võib saada

$$0,177 \cdot 2 = 0,354 \text{ tonn-mooli } H_2SO_4$$

ehk $0,354 \cdot 98,1 = 34,7$ tonni H_2SO_4, kui protsess toimub kadudeta.

Tegelikult saadakse

$$\frac{34,7 \cdot 97,4}{100} = 33,8 \text{ tonni } H_2SO_4,$$ juhul kui protsess toimub 97,4%-lise saagisega.

Ülesandeid iseseisvaks lahendamiseks

50. Magneesiumi lahustamisel väävelhappes moodustub 36 g magneesiumsulfaati $MgSO_4$. Kui palju võetakse magneesiumi. Kui palju kulub väävelhapet tema lahustamiseks?
(Vastus: 7,2 g Mg, 29,4 g H_2SO_4.)

51. Kui palju kaaliumhüdroksiidi KOH vajatakse 70 g väävelhappe muutmiseks kaaliumvesiniksulfaadiks? kaaliumsulfaadiks?
(Vastus: 40 g, 80 g.)

52. Kui palju tsinki ja 20%-list väävelhapet tuleb võtta 56 l vesiniku saamiseks normaaltingimustel?
(Vastus: 162,5 g Zn, 1225 g H_2SO_4 lahust.)

53. Mitu liitrit hapnikku kulub normaaltingimustel 100 g etanooli C_2H_5OH põletamiseks? (Vastus: 146 l.)

54. Segatakse 7,3 grammi vesinikkloriidi HCl ja 4 grammi ammoniaaki NH_3. Kui palju moodustub ammooniumkloriidi NH_4Cl? Mis aine jääb järele ja kui palju?
(Vastus: 10,7 g.)

55. 34 g hõbenitraati $AgNO_3$ sisaldav lahus segatakse lahusega, mis sisaldab niisama palju naatriumkloriidi NaCl. Kas kogu hõbenitraat reageerib? Kui palju tekib hõbekloriidi?
(Vastus: 28,7 g.)

56. Lahusele, mis sisaldab 0,2 mooli raud(III)kloriidi $FeCl_3$, lisati 0,24 mooli naatriumhüdroksiidi NaOH. Mitu mooli raud(III)hüdroksiidi tekkis reaktsiooni tulemusena? Missugused ained jäid lahusesse ja kui palju?
(Vastus: 0,08 mooli $Fe(OH)_3$.)

57. Kui palju soodat Na_2CO_3 ja kaltsiumkloriidi $CaCl_2$ on vaja võtta 200 g kaltsiumkarbonaadi valmistamiseks?
(Vastus: 212 g Na_2CO_3, 222 g $CaCl_2$.)

58. 50 g väävelhappelahuse neutraliseerimiseks kulub 2 g naatriumhüdroksiidi NaOH. Mitme protsendiline on väävelhappelahus? (Vastus: 4,9%.)

59. 0,8 g tsingitolmu reageerimisel väävelhappega eraldub 224 ml vesinikku. Mitu protsenti Zn sisaldab tsingitolm?
(Vastus: 81,25%.)

60. Gaasi, mida saadakse 26,4 grammi ammooniumsulfaadi kuumutamisel naatriumhüdroksiidi ülehulgas, absorbeerib lahus, mis sisaldab 39,2 g ortofosforhapet H_3PO_4. Missugune sool ja kui palju seda seejuures tekib?
(Vastus: 46 g $NH_4H_2PO_4$.)

61. 100 g lubjakivi kuumutamisel saadakse 40 g süsihappegaasi. Mitu protsenti kaltsiumkarbonaati sisaldab lubjakivi?
(Vastus: 90,8%.)

62. Väävelhappe toimel naatriumkloriidisse tekib 73 g vesinikkloriidi. Seejuures jääb kolbi reageerimata veel 33 g NaCl. Mitu protsenti võetud naatriumkloriidist selle katse puhul reageeris? (Vastus: 78%.)

63. Arvutage, kui palju 1 n naatriumhüdroksiidi lahust ja 1 n alumiiniumsulfaadi lahust on vaja võtta 7,8 g alumiiniumhüdroksiidi saamiseks? (Vastus: 300 ml kumbagi.)

64. Mitu protsenti süsinikku on terases, kui 10 g terase põletamisel hapniku voolus eraldub 0,3 g süsinikdioksiidi?
(Vastus: 0,82%.)

65. 15 l ammoniaagi (NH_3) juhtimisel lahusesse, mis sisaldab 31,5 g lämmastikhapet, saadakse 38 g ammooniumnitraati NH_4NO_3. Mitu protsenti moodustab see teoreetiliselt saadavast kogusest? (Vastus: 95%.)

66. Mitu grammi saadakse ammooniumsulfaati $(NH_4)_2SO_4$, kui lahusesse, mis sisaldab 49 g väävelhapet, juhtida 11,2 l ammoniaaki? (Vastus: 33 g.)

67. Karborundi saadakse liiva ja söe kuumutamisel elektriahjus reaktsioonivõrrandi $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ kohaselt. Arvutage tekkinud karborundi hulk, kui reaktsioonis eraldub 11,2 l süsinikoksiidi? (Vastus: 10 g.)

68.Ränikarbiid sisaldab 70% Si ja 30% C. Leidkeränikarbiidi valem. (Vastus: SiC.)

69. 100 g Baskuntšaki järve soolas sisaldub keskmiselt 97 g NaCl, 0,18 g $MgCl_2$ ja 2,82 g teisi lisandeid. Mitu tonni magneesiumi ja naatriumi võib saada 200 t sellest soolast?
(Vastus: 76,2 t Na, 0,091 t Mg.)

70. Arvutage järgmiste ühendite protsentuaalne koostis elementide suhtes: sooda Na_2CO_3, Berthollet' sool $KClO_3$, malah-

hiit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ja kaltsiumtsüaanamiid $CaCN_2$.
(Vastus: Na – 43,4%, C – 11,32%,
O – 45,28% Na_2CO_3-s.)

71. Teatud rauamaak sisaldab keskmiselt 90% magnetiiti Fe_3O_4 (10% on rauavabu lisandeid). Kui palju rauda on selle maagi ühes tonnis? Kui suures maagikoguses on üks tonn rauda? (Vastus: 651,7 kg, 1,534 t.)

72. Maak sisaldab 90% FeS_2 ja 10% FeAsS. Mitu protsenti väävlit on 1 kg maagis? Kui suurest kogusest maagist saab 1 kg rauda? (Vastus: 49,57% S, 2,2 kg.)

73. 16 ml CO ja CO_2 segu põlemisel hapniku ülehulgas väheneb segu ruumala 2 ml võrra. Kui suur on CO protsentuaalne sisaldus segus? (Vastus: 25%.)

74. Kolmevalentse elemendi oksiid sisaldab 47,1% hapnikku. Leida elemendi aatomkaal. Mis element see on?
(Vastus: 27, Al.)

75. 0,7 g mingi kahevalentse metalli reageerimisel happega eraldus 280 ml vesinikku (normaaltingimustel). Milline on elemendi aatomkaal? Mis element see on?
(Vastus: 56, Fe.)

76. Mitu grammi vett eraldub 664 g glaubrisoola $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ kuumutamisel? (Vastus: 371 g.)

77. 4,88 g veevaba $MgSO_4$ annab 10 g kristallhüdraati. Mitu molekuli kristallvett sisaldab see kristallhüdraat?
(Vastus: 7.)

78. Menniku (Pb_3O_4) kuumutamisel tekivad hapnik ja plii(II)oksiid PbO. 6,85 g menniku kuumutamisel jääb jääki 6,73 g. Kui palju hapnikku saadakse ja missugune protsent mennikust laguneb? (Vastus: 0,12 g O_2, 75%.)

79. Vee toimel 100 g naatriumamalgaamile (naatriumi sulam elavhõbedaga) tekkis 0,13 g vesinikku. Missugune oli selle amalgaami protsentuaalne koostis elementide suhtes?
(Vastus: 3% Na.)

S i s u k o r d

		Lk.
	Eessõna	3
I.	Keemia põhimõisted	4
	1. Sissejuhatus	4
	2. Füüsikalised ja keemilised nähtused	5
	3. Segud ja keemilised ühendid	6
	4. Atomistlik-molekulaarse teooria alused	7
	5. Liht- ja liitained. Elemendi mõiste	7
	6. Allotroopia	9
	7. Aatomkaal. Molekulkaal	9
	8. Gramm-aatom. Gramm-molekul	10
	9. Metallid ja mittemetallid	10
II.	Keemia põhiseadused	11
	10. Aine massi jäävuse seadus	11
	11. Koostise püsivuse seadus	11
	12. Avogadro seadus	12
III.	Valents. Keemilised valemid ja võrrandid	13
	13. Valents	13
	14. Keemilised valemid	15
	15. Keemilised võrrandid	16
	16. Keemiliste reaktsioonide tähtsamad tüübid	18
	17. Eksotermilised ja endotermilised reaktsioonid	18
IV.	Anorgaaniliste ainete klassifikatsioon	19
	18. Oksiidid	19
	19. Alused	22
	20. Happed	24
	21. Soolad	26
V.	Vesi. Lahused	29
	22. Vesi looduses. Vee koostis	29

23. Vee füüsikalised ja keemilised omadused 30
24. Lahuste üldiseloomustus 31
25. Gaasiliste, vedelate ja tahkete ainete lahustuvus vees 32
26. Lahuste kontsentratsiooni väljendamise viisid 34
27. Soojuslikud nähtused lahustumisel 35
28. Tahkete ainete eraldamine lahustest . . . 36
VI. Elektrolüütiline dissotsiatsioon vesilahustes 36
29. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsioon vees. Katioonid ja anioonid 36
30. Hapete, aluste ja soolade vahelised reaktsioonid vesilahustes. Ioonvõrrandid . . . 39
VII. D.I. Mendelejevi perioodilisusseadus ja elementide perioodiline süsteem 42
31. Elementide süstematiseerimise katsetest. Perioodilisusseaduse avastamine 42
32. Perioodilisusseadus D.I. Mendelejevi formuleeringus 43
33. D.I. Mendelejevi elementide perioodilisuse süsteem 45
34. Perioodilisusseaduse tähtsus 48
VIII. Radioaktiivsus ja aatomi ehitus 52
35. Radioaktiivsus ja radioaktiivne lagunemine 52
36. Aatomi ehituse põhimõisted: aatomituum, elektronid 54
37. Valentsi mõiste selgitamine aatomi ehituse seisukohalt 58
38. Aatomi ehitus ja perioodilisusseadus . . 61
39. Isotoopide mõiste 62
IX. Vesinik 63
40. Vesinik looduses 63
41. Vesiniku saamine 64
42. Vesiniku füüsikalised ja keemilised omadused 65
43. Vesinik kui taandaja 67
44. Vesiniku kasutamine 68
X. Halogeenid 69
45. Halogeenide üldiseloomustus 69
46. Kloor. Kloori looduslikud ühendid 71
47. Kloori saamine, omadused ja kasutamine . 71

48. Vesinikkloriid ja soolhape. Soolhappe saamine, omadused ja tema soolad 73
49. Kloorlubi, tema omadused ja kasutamine. . 76
XI. Hapnik 77
50. Hapnik looduses. Hapniku saamine 77
51. Hapniku omadused ja kasutamine 78
52. Hapniku allotroopia. Osoon (trihapnik). . 79
XII. Väävel 80
53. Väävli esinemine looduses, tema saamine ja omadused 80
54. Vesiniksulfiid, tema saamine ja omadused 81
55. Vääveldioksiid ja väävlishape. Vääveltrioksiid 83
56. Väävelhappe tööstuslik tootmine, omadused ja kasutamine 84
57. Väävelhappe soolad 89
58. Katalüsaatorite mõiste 90
XIII. Lämmastik 91
59. Lämmastik looduses, tema saamine ja omadused 91
60. Ammoniaak. Ammoniaagi saamine ja omadused. Ammooniumi soolad 93
61. Lämmastikoksiid, lämmastikdioksiid ja lämmastikhape 96
62. Lämmastikhappe soolad. Lämmastikväetised 103
XIV. Fosfor 104
63. Looduslikud fosfori ühendid. Fosfori saamine, omadused ja kasutamine 104
64. Fosfori oksiidid. Ortofosforhape ja tema soolad 106
65. Fosforväetised. Väetisainete tööstuse arendamine Nõukogude Liidus 107
XV. Süsinik 110
66. Süsinik looduses. Teemant, grafiit ja süsikui süsiniku allotroopsed teisendid . . . 110
67. Tahke, vedel ja gaasikütus 112
68. Süsinikdioksiid, süsihape ja tema soolad 115
69. Süsinikoksiid. Generaatori- ja veegaas. . 117
XVI. Orgaaniline keemia 118
70. Orgaaniliste ühendite struktuuriteooria ja klassifikatsioon 118

71. Küllastunud süsivesinikud (alkaanid). Metaani homoloogiline rida 122
72. Küllastumata süsivesinikud. Eteen. Etüün 124
73. Aromaatsed süsivesinikud. Benseen 127
74. Nafta ja naftasaadused 129
75. Alkoholid. Fenool 131
76. Aldehüüdid. Formaldehüüd 134
77. Orgaanilised happed. Äädikhape 136
78. Glütseriin. Rasvad. Seep 138
79. Süsivesikud 139
80. Kõrgmolekulaarsed ühendid 141
XVII. Räni 146
81. Räni looduslikud ühendid. Räni saamine ja omadused 146
82. Ränioksiid, ränihape ja selle soolad . . 147
83. Klaas 148
84. Tsement 149
XVIII. Metallid 150
85. Metallide üldised omadused 150
86. Sulamid 152
87. Leelismetallid. Naatrium ja kaalium . . . 154
88. Kaltsium 158
89. Alumiinium 160
90. Raud 162
91. Metallide korrosioon ja võitlus selle vastu 168
Juhendeid ülesannete lahendamiseks . . . 169

Hind 34 kop.