



SISEKAITSEAKADEEMIA

OHTLIKUD AINED

Teine, täiendatud trükk

ANDRES TALVARI

Tallinn 2006

Õppevahendi 2. trükk on mõeldud kasutamiseks eelkõige Sisekaitseakadeemia päästeteenistuse erialal õppeaine "Ohtlikud ained" omandamiseks, kuid on kasutatav ka politsei-, piirivalve-, korrektsiooni- ja tolli erialadel.

Paljud õnnetused ja hädaolukorrad on seotud tööstuslike materjalidega, mida kasutatakse kaasaegsele elule iseloomulike mugavuste loomiseks tulenevalt keemia-, nafta- ja radioaktiivsete materjalide tööstusest. On tuhandeid selliseid aineid, millega puutuvad kokku hädaabikutsetele reageerivad pääste-, politsei- või kiirabiüksused. Samuti puutuvad ohtlike ainetega kokku piirivalve- ja tolliteenistus. Ohtlike aineid võime leida ka tavakeskkonnas aurudena või dispergeerituna sissehingatavas õhus, isegi toidus ja vees, mida me igapäevaselt tarbime. Sagedaseks on muutumas lõhkeainete kuritahtlik kasutamine. Ülemaailmne terrorismioht sunnib meid ohtlike ainetega seotud massihävitusrelvade (keemia-, bioloogiline- ja tuumarelv) tundmaõppimisele (omadused, levitamine ja kaitse) vajalikku tähelepanu pöörama. Ohtlikesse ainetesse puutuvad teadmised ja nendele tuginevad oskused on eelkõige vajalikud reageerivate teenistuste liikmeskonnale.

Õppematerjal annab ülevaate ohtlike ainetest füüsikalistest ja keemilistest omadustest, keemilistest reaktsioonidest, mürgiste ainetest iseloomust. Vaatluse all on olulisemad keemilised elemendid, söövitavad ühendid, radioaktiivsed ained, lõhkeained. Seletatakse tulekustutusvahendite omadusi, muuhulgas tuuakse välja ained, mille puhul üht levinumat tulekustutusvahendit, vett, kasutada ei tohi. Orgaaniliste ainetest, sh plastide ja kiudude laia kasutusala tõttu on nendele pööratud suuremat tähelepanu. Tallinna Tehnikaülikool on välja andnud mitmeid selle valdkonna põhjalikke õpikuid, mida on kasutatud käesoleva õppematerjali koostamisel (P. Christjanson "Polümeerteaduse alused"; P. Tint "Kemikaalide ohutu käitlemine"). Õppematerjal on käsitletud ka ohtlike ainetest rahvusvahelist märgistust ja seadusandlust.

Mitmed kirjandusallikad on olemas ka akadeemia raamatukogus ja nende kasutamine on soovitatav vastavateemaliste põhjalikumate referaatide, kursusetööde ja lõputööde kirjutamisel, sest käesolevas õppematerjalis esitatud piirdub päästeteenistuse õppekava mahuga.

ISBN-13: 978-9985-67-143-6

ISBN-10: 9985-67-143-0

© Autoriõigused Andres Talvari ja Sisekaitseakadeemia, 2004

Sisekaitseakadeemia
Kase 61 12012 Tallinn
detsember 2006

SISUKORD

Sissejuhatus	6
1. ÜLDISELT	7
1.1. Tule osatähtsus läbi ajaloo	7
1.2. Miks õppida keemiat	9
1.3. Mõõtmised. Mõõtühikud	9
2. OHTLIKUD AINED (<i>Hazardous Materials</i>)	11
2.1. Ohtlike ainete omadused (<i>Characteristics of Hazardous Materials</i>)	11
2.2. Põlengute liigid	12
2.3. Seadusandlikud aktid	14
2.4. Ohtlike ainete klassid	24
2.5. Keemilisest ainest tingitud ohu tähistamine	27
2.6. Lühiülevaade Ameerika Ühendriikide seadusandlusest	28
2.7. Soojuse ülekanne	30
2.8. Vedelike paisumine	34
2.9. Süttivus	35
2.10. Gaasilise olekuga kaasnevad üldised ohud	36
2.11. Külmutusainetega seotud üldised ohud	39
2.12. Tegurid, mis mõjustavad reaktsioonikiirust	40
2.13. Põlemine ja keemiliste reaktsioonide energeetika	42
2.14. Spontaanne põlemine	42
2.15. Tule tetraeeder	43
2.16. Tule kustutamise keemia	45
3. KEEMILISED REAKTSIOONID	51
3.1. Aine olekud	51
3.2. Molekulidevahelised sidemed	54
3.3. Keemilised reaktsioonid	55
3.4. Reaktsioonid elektrolüütide lahustes	57
3.5. Reaktsioonide ioon-molekulaarsed võrrandid	57
3.6. Happed ja alused	58
3.7. Soolade hüdrolyüs	59
3.8. Oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonid ja oksüdeerijate ohtlikkus	61
4. MÜRGISED (TOKSILISED) AINED	67
4.1. Kuidas toksilised ained sisenevad organismi	67
4.2. Toksiliste ainete klassifikatsioon	68
4.3. Toksilisust mõjutavad tegurid	69
4.4. Toksikomeetria parameetrid	70
4.5. Süsinikoksiidid	73
4.6. Vesiniksüaniid (<i>Hydrogen Cyanide</i>)	74
4.7. Väävlit sisaldavad põlemisgaasid	75
4.8. Lämmastikoksiidid (<i>Oxides of Nitrogen</i>)	76
4.9. Ammoniaak (<i>Ammonia</i>)	78
4.10. Toksilised raskemetallid	79
4.11. Asbestid (<i>Asbestos</i>)	82
4.12. Orgaanilised pestitsiidid (<i>Organic Pesticides</i>)	82
5. RADIOAKTIIVSED MATERJALID JA NENDE BIOLOOGILINE TOIME	84
5.1. Aatomi ehitus	84
5.2. Isotoobid	85
5.3. Isobaarid	86

5.4. Isotoopide püsivus	87
5.5. Tuumareaktsioonide võrrandid	88
5.6. Radoon	90
5.7. Ioniseeriv kiirgus. Inimene kiirgusväljas. Käitumine kiirgushädaolukorras.	91
5.8. Radioaktiivsuse ühikud	93
5.9. Looduslik kiirgus	95
5.10. Levinumad tehiskud radionukliidid	96
5.11. Füüsikalisi andmeid	97
5.12. Tuumakiirguse lühiiseloostus	99
5.13. Ioniseeriva kiirguse bioloogiline toime	101
5.14. Läbiva kiirguse poolt põhjustatud äge kiiritustõbi	103
5.15. Seadusandlus	107
6. OLULISEMATE KEEMILISTE ELEMENTIDE OHTLIKKUS	108
6.1. Hapnik	108
6.2. Vesinik	109
6.3. Fluor	110
6.4. Kloor	110
6.5. Broom	111
6.6. Fosfor	111
6.7. Väävel	112
7. SÖÖBIVAD ÜHENDID	113
7.1. Happed ja alused	113
7.2. Väävelhape (<i>Sulfic Acid</i>)	115
7.3. Lämmastikhape (<i>Nitric Acid</i>)	117
7.4. Vesinikkloriidhape (soolhape) (<i>Hydrochloric Acid</i>)	118
7.5. Perkloorhape (<i>Perchloric Acid</i>)	119
7.6. Vesinikfluoriidhape (<i>Hydrofluoric Acid</i>)	119
7.7. Fosforhape (<i>Phosphoric Acid</i>)	119
7.8. Kloorsulfoonhape (<i>Chlorosulfonic Acid</i>)	120
7.9. Äädikhape (<i>Acetic Acid</i>)	120
7.10. Naatriumhüdroksiid (<i>Sodium Hydroxide</i>)	121
7.11. Kaaliumhüdroksiid (<i>Potassium Hydroxide</i>)	122
8. Veega reageerivate ainete ohtlikud omadused	122
8.1. Leelismetallid	122
8.2. Magneesium, zirkoonium, titaan, alumiinium ja tsink	125
8.3. Metallorgaanilised ühendid (<i>Organometallic Compounds</i>)	128
8.4. Metallihüdriidid (<i>Metallic Hydrides</i>)	130
8.5. Boorhüdriid (<i>Boron Hydrides</i>)	131
8.6. Metalliperoksiidid (<i>Metallic Peroxides</i>)	132
8.7. Metallikarbiidid ja fosfiidid (<i>Metallic Carbides and Phosphides</i>)	132
8.8. Mõned veega reageerivad metallide ja mitte-metallide kloriidid (<i>Water-Reactive Metallic and Nonmetallic Chlorides</i>)	133
8.9. Mõned veega reageerivad orgaanilised ühendid	135
9. ORGAANILISTE AINETE OHTLIKKUS	136
9.1. Orgaanilised ühendid (<i>Organic Compounds</i>)	136
9.2. Alifaatsed süsivesinikud (<i>Aliphatic Hydrocarbons</i>)	137
9.3. Aromaatsed süsivesinikud (areenid) (<i>Aromatic Hydrocarbons</i>)	141
9.4. Funktsionaalsed rühmad	144
9.5. Nafta ja tema saadused	144
9.6. Halogeenitud süsivesinikud	146

9.7. Alkoholid (<i>Alcohols</i>)	148
9.8. Eetrid (<i>Ethers</i>)	151
9.9. Aldehüüdid ja ketoonid (<i>Aldehydes and Ketones</i>).....	153
9.10. Orgaanilised happed (<i>Organic Acids</i>).....	154
9.11. Estrid (<i>Esters</i>).....	155
9.12. Orgaanilised peroksiidid (<i>Peroxo Organic Compounds</i>)	156
9.13. Väävelsüsinik (<i>Carbondisulphide</i>).....	158
9.14. Lahustid (<i>Solvents</i>).....	159
10. TÄHTSAMATE PLASTIDE JA KIUDUDE KEEMIA	160
10.1. Polümeeride koostis.....	162
10.2. Polümeeride nomenklatuur.....	167
10.3. Polümeerisatsioonireaktsioonide liigitus	168
10.4. Polüamiidid.....	174
10.5. Polüuretaanid	175
10.6. Mõned kõrgtehnoloogilised polümeerid.....	175
10.7. Ristseotud polükondensaadid	176
10.8. Näiteid ahelpolümeerisatsioonil saadud polümeeridest.....	178
10.9. Polüvinüülatsetaat ja derivaadid	180
10.10. Akrüülpolümeerid.....	181
10.11. Polümeeride keemilised reaktsioonid	182
10.12. Termilised üleminekud polümeerides.....	183
10.13. Polümeeride reoloogilised omadused	183
10.14. Polümeeride mehaanilised omadused.....	183
10.15. Polümeeride keemilised ja füüsikalised omadused	183
10.16. Sissejuhatus polümeermaterjalidesse.....	186
10.17. Looduslikud polümeerid.....	194
10.18. Lämmastikku sisaldavad polümeerid: polüamiidid ja polüuretaanid	198
10.19. Looduslik ja sünteetiline kumm (kautšuk).....	199
10.20. Sünteetiliste polümeeride põlemise üldised jooned.....	200
11. LÕHKEAINED	202
11.1. Lõhketööde ajaloost.....	202
11.2. Üldmõisted.....	204
11.3. Liitlõhkeained	206
11.4. Plahvatus.....	207
11.5. Keemilised lõhkeained.....	212
11.6. Lõhkeainete omadused ja klassifikatsioon	213
11.7. Tuletõrjes ettetulevad keemilised lõhkeained.....	215
11.8. Keemilised lõhkeained ja USDOT-i määrused.....	216
11.9. Püssirohi (<i>Black Powder</i>)	217
11.10. Nitroglütseriin (<i>Nitroglycerin</i>) $C_2H_4(ONO_2)_3$	218
11.11. Dünaamiit (<i>Dynamite</i>).....	219
11.12. Nitrotselluloos (<i>Nitrocellulose</i>)	220
11.13. Trinitrotolueen (<i>Trinitrotoluene</i>) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	221
11.14. Tsükloniit (<i>Cyclonite</i>).....	222
11.15. Tetrüül (<i>Tetryl</i>)	223
11.16. PETN (<i>PETN</i>).....	224
11.17. Pikriinhape (<i>Picric Acid</i>) $C_6H_2(NO_2)_3OH$	224
11.18. Primaarsed lõhkeained.....	225
KASUTATUD ALLIKAD JA NORMATIIVMATERJALID.....	226

Sissejuhatus

Enne tööstusrevolutsiooni olid hädaolukorrad piiratud eelkõige kontrollimatute loodusnähtustega nagu üleujutused, maavärinad, vulkaanipursked, orkaanid ja tornaadod. Kuigi need nähtused põhjustavad hädaolukordi ka tänapäeval, puutume me nüüd kokku hädaolukordade põhjustega, mis on ainuomased 20ndale sajandile. Üks selline põhjus on seotud tööstuslike materjalidega, mida kasutatakse kaasaegsele elule iseloomulike mugavuste valmistamiseks keemia-, nafta- ja tuumamaterjalidetööstuses.

Võtame, näiteks, ühe keemiatööstuse produkti – vinüülkloriidi. Seda toormaterjali kasutatakse sünteetilise plastmassi, polüvinüülkloriidi valmistamiseks. Vinüülkloriid on väga kergesti süttiv aine, niivõrd süttiv, et tuletõrjeteenistus peab seda tõsiseks põlengu- ja plahvatusohtlikuks. Balloonist vallapääsemise korral kujutab ta suurt ohtu inimeste tervisele ja elule. Suured hulgad seda ainet on tõenäoliselt õhus ta säilitus- ja käsitsemispaikades ning ta satub õhku, kui rongid sõidavad rööbastelt maha või mõnede teiste transpordiõnnetuste puhul.

Vinüülkloriid on üks näide ainetest, mis on tuntuks saanud üldnimetuse all *ohtlikud ained*. On tuhandeid selliseid ohtlikke aineid, millega puutuvad üha rohkem kokku tuletõrjujad ja muu hädaabikutsetele vastav personal. Õnneks puutume iga sellise ainega tüüpiliselt kokku ainult piiratud arvul viisidel. Sellele vaatamata võib ohtlikke aineid leida mitmesugustes kohtades, isegi kodus. Mõned neist on dispergeerituna sissehingatavas õhus; teised on isegi toidus, mida sööme ja vees, mida joome. Õigupoolest võib ohtlikke aineid leida kõikjal.

On olemas ammu kehtivad riiklikud seadused ohtlike ainete õige hoidmise, käsitsemise ja transpordi kohta. Kuigi need seadused on kahtlemata abiks, kujutavad nad vaid esimest sammu rahva ohutuse tagamisel. Sagedamini on see hädaabiüksuse tegevus, kes esimesena õnnetuskohale jõuab, mis otsustab, kui hästi inimeste elu ja tervis kaitstud on. Nende tegevus ei sarnane traditsioonilise tuletõrjekomando omaga selles mõttes, et personal peab tundma õnnetusse kaasatud spetsiifiliste materjalide omadusi *enne*, kui nad ohutult õnnetuspaigale saavad läheneda ja üritada päästetegevust alustada.

1. ÜLDISELT

1.1. Tule osatähtsus läbi ajaloo

Hädaolukorras on tuli sageli põhimureks. Niisiis on põhiküsimuseks see, kuidas me tuld kontrollime. Antud raamat vastab sellele küsimusele mingi konkreetse kütusesüsteemi jaoks sobivates kohtades läbi kogu teose. Ohtlike materjalide tundmaõppimist on sobiv alustada tule osatähtsuse tunnustamisest kogu maailma ajaloos, alustades eelajaloolisest ajast kuni tänapäevani.

Vastavalt kaasaegse geoloogia arusaamadele on Maakera pidevalt formeerunud ligikaudu vähemalt 3.6 miljoni aasta jooksul. Maakera varases ajaloos ei mänginud tuli ilmselt olulist osa. Kuid aja möödudes omandas meie planeet hapniku sisaldava atmosfääri, mis oli tõenäoliselt sarnane sellele, mis on kaasajal. Hapnik tekkis taimedest, peamiselt vetikatest, fotosünteesi tulemusena. Alles siis, kui atmosfäärihapnikku oli juba küllaldaselt, hakkas tuli end looduses ilmutama. See toimus mitmel viisil. Näiteks, vulkaanidest paiskunud kuumal sulalava, mis tekitas põlenguid, ning äikesetormidest tekitatud välkudena, mis tekitasid teisi põlenguid.

Selleks ajaks, kui Maale ilmusid inimesetaolised olendid, tõenäoliselt 4 kuni 8 miljonit aastat tagasi, toimusid Maal juba aeg-ajalt tulekahjud. Ürgaja inimesed vaatlesid tõenäoliselt selliste põlengute majasteetlikkust ja purustusjõudu, kuid see on asi mille üle võime vaid teoretiseerida.

Tsivilisatsiooni arenedes arenesid ka inimtõu varased liikmed. Kõigepealt omandati tule süütamise suhteliselt lihtsad meetodid, mis ei toonud veel kaasa looduse valitsemist; sädemete tekitamiseks löödi teineteise vastu kive või hõõruti avauste vastu puupulki, kuni puu hõõrdumisest süttis. Hiljem, aja möödudes õppisid meie varased eellased tuld kasutama soojuse saamiseks, toidu valmistamiseks, relvade ja tööriistade tegemiseks, metsloomade eemale peletamiseks ja valguse saamiseks.

Vanadel aegadel peeti tuld pühaks ja võimsaks jõuks, mida sageli kardeti, austati ja jumaldati. Kui draakoneid ärritati, siis uskumuse kohaselt purskasid nad tuld; arvati, et päike on suur tulekera; ning peaaegu kõik varased kultuurid seostasid üleloomuliku jõu tulega. Vanad kreeklased näiteks uskusid, et Prometheus varastas tule taevast ning tõi selle Maa peale. Seda sündmust kujutab Rubensi 1600ndate aastate alguse kuulul maal. Selle halva teo eest seoti Prometheus kaljude külge, kusjuures raisakotkas nokkis ta maksa seni, kuni mõni surelik nõustuks surema tema asemel.

Eelnevast väga erinevalt ei tajutud tuld ka kuni umbes 500. aastani e.m.a., kui Kreeka filosoof Empedokles määratles selle kui ühe põhikoostisaine, millest kõik materjalid on tehtud. Empedokles jälgis hoolega puud, kui see põles, märgates, et seejuures tekivad suits ja leegid. Empedokles märkas ka veeauru kondensatsiooni. Kui puu oli täielikult põlenud, märkas ta, et tuhk oli ainus tahke jääk. Ta järeldas, et seega puit pidi koosnema neljast põhielemendist; maast (tuhk), tulest, õhust ja veest. Empedokles üldistas need vaatlused, määratledes need neli elementi kõikide materjalide koostisosadeks.

See seisukoht, et tuli on kõikide materjalide koostisosa, oli aktsepteeritud kuni 1700ndate aastate alguseni. Siis esitasid kaks Saksa teadlast, Becker ja Stahl, materjalide loomust puudutava alternatiivse teooria. See teooria oli seotud ka põlemisprotsessiga. Nende teadlaste vaadete kohaselt sisaldasid põlevad materjalid põhikomponenti nimega *flogiston*, mis põhjustas põlemist ning vabanes materjalidest põlemisel. Peale põlemise ilmutamise polnud tuel endal erilist rolli selles flogistoniteoorias.

See oli nii seni, kuni 1774. aastal Prantsuse keemik Antoine Laurent Lavoisier uuris uuesti põlemise loomust ja esitas meile uue arusaamise sellest, kuidas materjalid põlevad. Lavoisier oli üks esimesi teadlasi, kes tunnistas hapniku tähtsust põlemisprotsessis. Ta märkis, et kui materjal põleb, siis põleva materjali koostisosad ühinevad hapnikuga; s.o materjal tegelikult ei kao ega hävine, vaid ta omandab uue kuju. Tänu oma fundamentaalsetele põlemiskatsetele teenis Lavoisier ära austuse ja juhtpositsiooni 1700ndate aastate teadlaste hulgas. Isegi tänapäeval aitab Lavoisier poolt avastatud teaduslik informatsioon kontrollida põlemist ning kasutada seda oma huvides.

Kontroll tule üle on etendanud tähtsat osa tsivilisatsiooni arengus ja põhjalikult mõjutanud teaduse ja tehnoloogia arengut. Tänapäeval on tuli ikkagi jäänud peamiseks soojuse, kõrgete temperatuuride ning ka jõu allikaks. Süsteemid, mis kasutavad tuld, on nüüd tsiviliseeritud maailma põhiosades tavalised asjad; Bunseni põleti leegid, kaarleegid, tööstuslikud ning elamutes kasutatavad küttekehad, sisepõlemismootorid, reaktiivmootorid, raketid ning mitmed keemiliselt erinevad põlemissüsteemid, mis kasutavad tahkeid vedelaid ning gaasilisi kütuseid.

Tuli on olnud aga ka üks meie vihasemaid vaenlasi. Tabel 1.1 illustreerib, kuidas kahjutules on kaotatud arvukalt inimesid. Esimene registreeritud hirmus tulekahju toimus Roomas 64. aastal p.Kr. imperaator Nero valitsemisajal. Ajalugu jutustab meile, et Nero oli üldtuntult kuri ja paheline; andnud käsu Rooma mahapõletamiseks, nautis ta ise vaatepilti. Kaasaja kõige tuntum tulekahju Ameerika Ühendriikides on arvatavasti kurikuulus Chicago 1871. aasta tulekahju, mille tõenäoliselt põhjustas Mrs. O'Leary lehm, kes lükkas ümber laterna. Seda laastavat tulekahju mälestatakse iga aasta oktoobris kahjutule preventsiiooni nädala tegevuse kaudu, mis kuulutatakse igal aastal välja USAs ja Kanadas.

Esimene tuletõrjetaktika, ämbribrigaadid, töötati välja palju varem, Ameerika esimesel koloniaalperioodil. Varased asukad andsid vett edasi ämbritega veekogust põlengukohani ja tagasi. Need inimesed olid tõenäoliselt Ameerika esimesed vabatahtlikud tuletõrjujad; kuid esimesed teadaolevad organiseeritud tuletõrje regulaarrühmad organiseeris Benjamin Franklin 1736. aastal. Esimene munitsipaaltuletõrjeosakond moodustati Bostonis 1679. aastal, kuid enamus Ameerika linnu jätkas vabatahtliku tuletõrjeteenistuse kasutamist 1900ndate aastate alguseni.

Alates 1950ndatest aastatest on muutunud ka tule leviku kontrolli moodused. Industriaalühiskonnana kasutame regulaarselt naftat, plastmasse, lõhkeaineid ja raketikütust. Kui põlengusse on haaratud nimetatud materjalid, pole meil mingit lootust kontrollida tule levikut ilma spetsiaalset tuletõrjetaktikat omamata. Selliste taktikate puhul kasutatakse mõnikord ka teisi tulekustutusvahendeid peale vee, näiteks süsihappegaasi, haloonagente ning "alkoholi" ja "proteiini" vahtusid.

Kaasajal on potentsiaalsete tuleohtuprobleemide lahendamiseks kindlates situatsioonides vajalikud arhitektide, teadlaste, inseneride, põlengutehnoloogide, tuletõrjujate, transpordiametnike jt. ühendatud jõupingutused. Selliste jõupingutuste tulemusena on kehtima pandud vastavad koodid ja seadused ohutuse tagamiseks. Moodsates kõrghoonetes on näiteks nüüd nõutud tulekindlate materjalide kasutamine, automaatsprinklerisüsteemide installeerimine ja ligipääsetavate varuväljapääsude ehitamine. Selliste tehniliste ressursside kombinatsioon on selle sajandi viimasel veerandil aidanud säästa elusid ning varandust rohkem, kui kunagi varem.

See ei tähenda, et kõik tuleohutuse probleemid on lahendatud. Õige on just vastupidine! Isegi tule olemus antud süsteemis pole päris selge. Enamgi, pole ka efektiivseid taktikaid võitluseks tulega kõigi võimalikult ettetulevate olukordade jaoks. Kuid tulekontrolli ja ohutuse paranemist inimkonna hüvanguks võib siiski loota vaid juhul, kui jätkatakse teaduslike ning eksperimentaalsete andmete kasutamist.

Tabel 1.1. Mõned katastroofilised põlengud.

Aasta	Koht	Surmajuhtumite arv
64	Rooma	Teadmata
1666	London	Tuhanded
1871	Pesthigo (Wisconsin)(metsatulekahju)	1152
1871	Chicago	250
1892	St.Johns, Newfoundland	600
1903	Chicago (Iroquoisi teater)	600
1904	New Yorki sadam (aurikutulekahju)	1021
1906	San Francisco	452
1922	Izmir (Smürna), Türgi	1000
1929	Cleveland, Ohio (haigla)	124
1942	Boston, Massaschusetts (Coconut Grove ööklubi)	492
1949	Chungking, Hiina	1700
1956	Marcinelle, Belgia (söekaevanduse põleng)	262
1963	Fitchville, ohio (erahaigla)	63
1965	Salt Lake City, Utah (727 lennuõnnetus)	43
1970	Marietta, Ohio (Harmer House erahaigla)	22
1972	Sunshine Mine kaevandusõnnetus	92
1973	Manni saare kuurort	50
1987	San Juan, Puerto Rico (Du Pont Plaza hotel)	97

1.2. Miks õppida keemiat

Tavaliselt oleme igapäevategevusega liiga ülekoormatud, et mõelda selle üle, milline oleks elu keemiata. Kui me peaksime selle üle mõtlema, oleks varsti ilmne, et keemia mõjustab kõike, mida me teeme. Ei möödu ühtki ajamomenti, mille jooksul keemiline aine või keemiline protsess meid ei mõjustaks.

Keemiat peetakse üheks loodusteadustest, s.t ta tegeleb loodusnähtuste uurimisega. Täpsemalt, keemia tegeleb ainete koostise ning nende koostise muutustega. Kuid see ei puuduta üksnes looduslikke ühendeid, vaid samuti sünteesil saadud ühendeid. Tundes ainete koostist ning aru saades neis toimuvatest muutustest, on meil lihtsam kontrollida nende kasutamist meie hüvanguks.

Laiemas mõttes jagatakse keemia kaheks: orgaaniliseks ning anorgaaniliseks keemiaks. Kunagi arvati, et teatud ained esinevad ainult elusorganismides – taimedes ja loomades. Neid aineid nimetati orgaanilisteks aineteks, sest arvati, et nende tekkimiseks oli vajalik elujõud kui selline.

1928. aastal Friedrich Wöhler lükkas siiski selle hüpoteesi ümber, valmistades karbamiidi, ainet mida varem oli eraldatud uriinist, nüüd aga täiesti teistsugustest ainetest, millel polnud vähimatki seost ei taimede ega loomadega. See mõte, et karbamiiditaoliste ainete tekkeks on vajalik elujõud, heideti kõrvale, säilis aga selline keemiaharu nimetus kui orgaaniline keemia. Alates Wöhleri uuringutest hakkas orgaaniline keemia tähendama teadust ühenditest, mis sisaldavad oma keemilises koostises valdavalt süsinikku. Õpetus orgaanilistest ainetest, mis mõjustavad eluprotsesse, on orgaanilise keemia alajaotus, mida nimetatakse *biokeemiaks*.

Õpetust keemilistest elementidest ja ainetest, mis ei sisalda oma koostises valdavalt süsinikku, nimetatakse vastandina *anorgaaniliseks keemiaks*. Neid aineid endid nimetatakse sageli anorgaanilisteks aineteks, sinna hulka kuuluvad alumiinium, raud, väävel, hapnik jpt.

Kas selleks, et olla hea tuletõrjuja, on tõesti vaja õppida orgaanilist ja anorgaanilist keemiat? Õnneks mitte väga üksikasjalikult. Poleks õige jätta muljet, et klassikalise keemia õppimine on eduks tuletõrjuja ametis ja möödapääsmatult vajalik. Mõningad orgaanilise ja anorgaanilise keemia aspektid on siiski otseselt seotud ohtlike ainete tundmaõppimisega ja seega mõjustavad inimese tegevuse efektiivsust tuletõrjujana tänapäeva industrialiseeritud maailmas.

Kaalutle mõningaid põhiküsimusi, nagu on järgmised: Miks vesi pole efektiivne põleva magneesiumi kustutajana? Miks polüuretaanmaterjalide põlemisel tekib punakas-pruun suitsupilv? Miks on lubjakivi efektiivne mahaloksunud väävelhappe neutraliseerija? Mis põhjustab isesüttimist? Ühelegi neist küsimustest ei saa õigesti vastata ilma keemiat kasutamata. Ning mida keskmine tuletõrjuja vajab, pole mitte keemia hiilgav tundmine, vaid pigem arusaamine teatud lihtsatest põhimõtetest. Neid keemia põhimõtteid õpimegi tundma.

1.3. Mõõtmised. Mõõtühikud

Kasutusel on kaks mõõtühikute süsteemi: Rahvusvaheliste mõõtühikute süsteem (SI, 1960), kus on seitse põhiühikut (pikkus, mass, aeg, elektrivoolu tugevus, temperatuur, valgustugevus ja ainehulk) ja nn Inglise mõõtühikute süsteem, mida peale Suurbritannia kasutavad Ameerika Ühendriigid ning mitmed inglise keelt kasutavad riigid. Nendeks ühikuteks on: toll (*inch* – in, 2,54 cm), jalg (*foot* – ft, 12 tolli=30,48 cm), jard (*yard* – yd, 36 tolli=91,44 cm), miil, unts (*ounce* – oz, 23,8 g), nael (*pound* – lb, 543,6 g), tonn, pint (*pint* – pt, 0,57 l), kvart (*quart* – qt, 1,14 l), gallon (*gallon* – gal, 4,54 l; USA-s 3,78 l), kuivainete mõõt bussel (*bushel*, 36,36 l), inglise külimit (*peck*, 9,08 l), teelusikatäis (*teaspoon* – tsp), supilusikatäis (*tablespoon* – tbsp).

Enamik maid maailmas kasutab SI-süsteemi, ka teaduskirjandus kasutab enamasti SI-süsteemi. Selles õppematerjalis on sageli kasutatud mõlemat süsteemi, kuna tuletõrje-päästetöötajad võivad sellega mõnedes maades kokku puutuda. Näiteks temperatuuri puhul on vaja teada üleminekut Fahrenheiti skaalalt Celsiusele ja vastupidi. Ka rõhkude mõõtmisel võivad manomeetrid olla gradueeritud Inglise süsteemis.

Järgnevalt on toodud mõned üleminekud SI-süsteemilt Inglise süsteemile:

1 m = 39,37 in (toll)	2,54 cm = 1 in (toll)
1 kg = 2,2 lb (nael)	454 g = 1 lb (nael)
946 ml = 1 qt (kvart)	

1.3.1. Aine tihedus

Tihedus on aine ruumalaühiku mass: mass/maht. SI-süsteemis on ühikuks kg/m^3 , kasutatakse ka g/cm^3 . Inglise süsteemis lb/gal (nael/gallon). Tiheduse numbrilise väärtuse esitamisel näidatakse ka temperatuur, mille juures määramine toimus. Tavaliselt on selleks temperatuuriks 20°C (68°F). Aine suhtelist tihedust määratakse suhtes vee tihedusega 4°C , mil vee tiheduseks on 1,000.

Gaaside ja aurude puhul on kasutusel ka mõiste “auru tihedus” õhu suhtes (*vapor density*). Kuiva õhu, mis kujutab endast gaaside segu (lämmastik, hapnik, süsihappegaas jt), tihedus on 1,29 g/l või 0,011 lb/gal. Hapnikul on 1 liitri gaasi mass 1,43 g, seega tema tihedus õhu suhtes on $1,43 \text{ g/l} : 1,29 \text{ g/l} = 1,11$

Mõnede vedelike tihedusi 20°C juures (g/cm^3):

Äädikhape	1,05	Etüülatsetaat	0,97
Kloorbenseen	1,11	Lämmastikhape	1,50
Heptaan	0,68	Väävelhape	1,84
Soolhape	1,19		

Mõnede tähtsamate gaaside auru tihedused ($\delta_{\text{hk}} = 1$):

Atsetüleen	0,899	Fluor	1,7	Metaan	0,553
Ammoniaak	0,589	Vesinik	0,07	Lämmastik	0,969
Süsinikdioksiid	1,52	Kloorvesinik	1,26	Hapnik	1,11
Süsinikmonooksiid	0,969	Vesiniktsüaniid	0,938	Osoon	1,66
Kloor	2,46	Vesiniksulfiid	1,18	Propaan	1,52
Väaveldioksiid	2,22				

1.3.2. Energia

Energia avaldusvorme on mitmeid: radiatsioonenergia, keemiline energia, elektrienergia jt. Vaadeldes meid huvitavat keemilist energiat teame, et ka temal on mitmeid avaldusvorme. Näiteks on dünaamidis hulk keemilist energiat, plahvatades realiseerub see valguse, soojuse ja helina. Kõikides ohtlikes ainetes peitub keemiline energia, mis avaldub nende ohtlikkuses.

Energia ühikutena on kasutusel džaul (J , *joule*) SI-süsteemis, USA-s on kasutusel ka Inglise terminiline ühik Btu (*British Thermal Unit*).

1.3.3. Temperatuur

Temperatuuri mõõtmisel on kasutusel Kelvini skaala (absoluutne skaala), Celsiuse skaala (sajakraadine skaala), Fahrenheiti skaala (saja kaheksakümne kraadine skaala) ja Rankine skaala.

Celsiuse 0°C vastab Fahrenheiti 32°F -le ja 100°C vastab 212°F -le, Rankine juhul vastavalt 492°R ja 672°R .

Üleminekuteks saab kasutada valemeid:

$$(^{\circ}\text{F}) = 9/5 t(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad t(^{\circ}\text{C}) = 5/9 t(^{\circ}\text{F}) - 32$$

Absoluutne null on $-273,15^\circ\text{C}$ või $-459,69^\circ\text{F}$, üleminekuvalemid on:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15^\circ\text{C} \quad \text{ja} \quad T(^{\circ}\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459,69^\circ\text{F}$$

1.3.4. Rõhk

SI süsteemis kasutatakse njuuton ruutmeetri kohta (paskal, $\text{Pa} = \text{N m}^{-2} = \text{m}^{-1} \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$), USA-s on mõõtühikuks nael ruuttolli kohta (lb/in^2 nimetusega “psi”). Normaalne atmosfääri rõhk on:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 14,7 \text{ psi} = 101,325 \text{ Pa}$$

Mahutites olevat rõhku mõõdetakse manomeetriga, mis näitab selles oleva rõhu erinevust atmosfääri rõhust (ülerõhk, manomeetrirõhk). Inglise süsteemis lisatakse rõhuühiku nimetusele täht “g” (*gauge pressure*) “psig”, meil on “atü”. Õige rõhk, mida nimetatakse absoluutrõhku (*absolute pressure*) on:

$$P(\text{absoluut, absolute}) = P(\text{manomeetrirõhk, gauge pressure}) + 14,7 \text{ psi} \text{ või } 1 \text{ atm}$$

1.3.4.1. Lahuse aururõhk

Vaatleme mistahes vedeliku auramist. Vedeliku molekulid on kaootilises liikumises mitmesugustes suundades erinevate kiirustega. Need osakesed, mis on pinnal võivad teatud kineetilise energia olemasolul ületada molekulaarsed vastastikused toimejõud ja eralduda vedelikust. Lahtise anuma korral võib kogu vedeliku hulk aurustuda. Kinnises süsteemis koguneb vedeliku kohale üha rohkem vedeliku gaasilises olekus molekule. Ka nende liikumine on kaootiline, vedeliku pinnaga kokkupuutes toimub siin vastupidine protsess, kondenseerumine. Aurustumise esimeses etapis pole kondenseerumine intensiivne ja muutub intensiivsemaks aurustumise kiirenedes. Teatud ajal on need kiirused võrdsed. Sellist olukorda nimetatakse küllastunud auruks ja seda auru rõhku, mis on tasakaalus vedelikuga nimetatakse küllastunud auru rõhuks. Tema suurus ei olene auru hulgast, ta sõltub ainult temperatuurist ja aine iseloomust.

Järgnevalt on esitatud mõnede olulisemate vedelike aururõhud:

Temperatuur		Vesi	Etanool	Benseen
°F	°C	mmHg	mmHg	mmHg
14	-10	2,1	5,6	15
32	0	4,6	12,2	27
50	10	9,2	23,6	45
68	20	17,5	43,9	74
86	30	31,8	78,8	118
122	50	92,5	222,2	271
167	75	289,1	666,1	643
212	100	760,0	1693,3	1360

2. OHTLIKUD AINED (*Hazardous Materials*)

2.1. Ohtlike ainete omadused (*Characteristics of Hazardous Materials*)

Põlenguteaduse perspektiivis vaadeldakse ohtliku ainaena igasugust ainet või ainete segu, mis ebaõige käsitsemise puhul võib olla kahjulik meie heaolule või keskkonnale. Sellest vaatepunktist võib eristada seitset põhitüüpi ohtlikke aineid. Kuigi me iseloomustame siinkohal neid ainerühmi, anname me edaspidi ka ülevaate sellest, kuidas näiteks USA Transpordiministeerium (USDOT) klassifitseerib ohtlikke aineid. Nende süsteem on palju mahukam kui tuletõrjeteenistuse poolt järgitav lähenemisviis. Sellele vaatamata on traditsiooniline lähenemine kasulik sissejuhatusena, tutvumaks nende omadustega, mis põhjustavad mingi ühendi käsitlemise ohtliku ainaena.

Tuletõrjeteaduses märgitakse ohtlike ainetena järgmised seitse aineklassi:

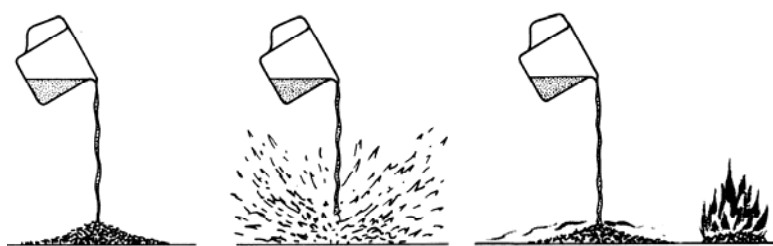
1. *Süttivad materjalid.* Need on igasugused tahked ained, vedelikud, aurud või gaasid, mis süütamisel süttivad kergesti ja põlevad kiiresti. Süttivate materjalide näiteks sellises laias määral on lahustid nagu benseen ja etanool, tolmu nagu jahu ja teatud peendisperseeritud pulbrid nagu alumiinium ja gaasid nagu vesinik ja metaan.
2. *Ise süttivad materjalid.* Need on tahked või vedelad ained, mis süttivad ise ilma süütamist vajamata. See toimub tavaliselt, kuid mitte alati, soojuse ohtliku akumulatsiooni tõttu oksüdatsiooni või mikrobioloogilise tegevuse tulemusel säilitamisel. Selliste ainte näiteks, mis süttivad ise ilma süütamist vajamata on valge fosfor; Ained, mis on isesüttivad soojuse kogunemisel on ka kalajahu ja rohi.
3. *Lõhkeained.* Need ained plahvatavad tavaliselt põrutuse, kuumuse või mõne teise initsieeriva mehhanismi tõttu. Näideteks on dünamiit ja trinitrotolueen (TNT).
4. *Oksüdeerijad.* Need on ained, mis eraldavad või tekitavad hapnikku kas toatemperatuuril või kuumuse toimele. Näideteks on ammonium permanganaat ja bensoüülperoksiid.
5. *Korrodeerivad materjalid.* Need on tahked ained või vedelikud, nagu akuhape, mis põletavad või kahjustavad muul viisil nahakudet kontaktikohas.

6. *Toksilised materjalid.* Laias tähenduses on need mürgid, mis väikestes doosides kas põhjustavad surma või avaldavad kahjulikku mõju tervisele. Tuletõrjetööga on esmajoones seotud süsinikmonoksiid ja tsüaanvesinik.
7. *Radioaktiivsed ained.* Neid aineid iseloomustavad muutused, mis toimuvad nende aatomituumades. Radioaktiivsete ainete näiteks on uraanheksafluoriid.

Need ained pole ohtlikud mitte üksi eraldi, vaid nad võivad veelgi ohtlikumad olla omavahel segatuna. Näiteks süttiv vedelik on ohtlik, kuid ta kujutab veel suuremat ohtu ümbrusele, kui ta on segatud plahvatava, toksilise või radioaktiivse materjaliga.

Lisaks võivad keemilised ained omavahel reageerida, moodustades uusi aineid, mis võivad ohtlikud olla. Järgnevad näited, mis on esitatud joonisel 2.1, kujutavad endast tüüpilist viisi, kuidas kahe või enama aine keemilised segud tekitavad ohtliku materjali.

Ained võivad reageerida, moodustades ohtliku aine. Oletagem, et me segame happe, mis on mõne roostetõrjevahendi või tualetipotipuhastaja koostises, kas pesupleegitaja või basseini desinfiseerijaga. Kohe toimub keemiline reaktsioon, kusjuures tekib kloori gaas. Kloor on sissehingamisel väga mürgine; inimorganism ei talu kloori rohkem kui üks osa miljoni osa õhu kohta.



Joonis 2.1. Kahe aine segamine võib olla ohtlik mitmel viisil: võib eralduda mürgine gaas, segu võib plahvatada või süttida või keemilise reaktsiooni soojus võib põhjustada lähedalolevate materjalide isesüttimist.

Ained võivad reageerida, moodustades süttiva või plahvatusohtliku aine. Selliste ainete tuletõrjujatele olulised näited on veega reageerivad ained. Näiteks metalliline naatrium reageerib veega moodustades isesüttiva vesiniku.

Ained võivad reageerida soojuse eraldumisega. Oksüdeerijad on ohtlike ainete näiteks, mis reageerides süttivate ainetega, põhjustavad isesüttimist. Näiteks, kontsentreeritud lämmastikhapet, mis on oksüdeerija, tuleb peenele saepurule ettevaatlikult valada, sest tekib keemiline reaktsioon, mis eraldab küllaldaselt soojust, põhjustamaks saepuru isesüttimist.

2.2. Põlengute liigid

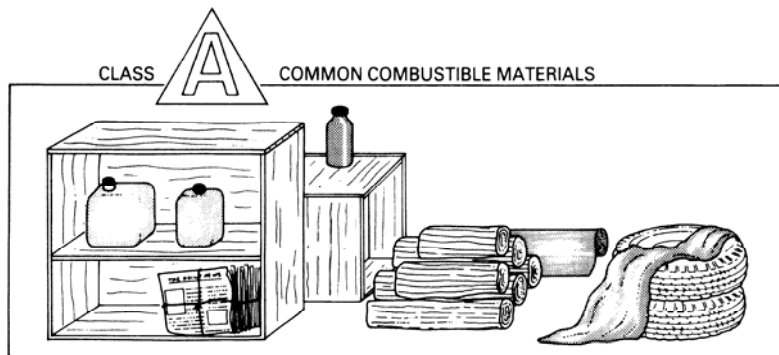
Põlenguid seostatakse sageli ohtlike ainetega seotud intsidentidega ja neid võib jagada nelja rühma: klass A, klass B, klass C ja klass D.

A klassi põlengud. A klassi põlengud tekivad tavalise tselluloosse materjali, nagu puu või paber, ning sarnaste looduslike ning sünteetiliste materjalide, nagu kumm ja plastmassid, põlemisel. Joonis 2.2. illustreerib mõningaid tavalisi põlevaid materjale, mille põlemisel tekivad A klassi põlengud. Neist põlenguist jääb tavaliselt järele hõõgav tuhk; vesi on tavaliselt efektiivne tulekustutusvahend.

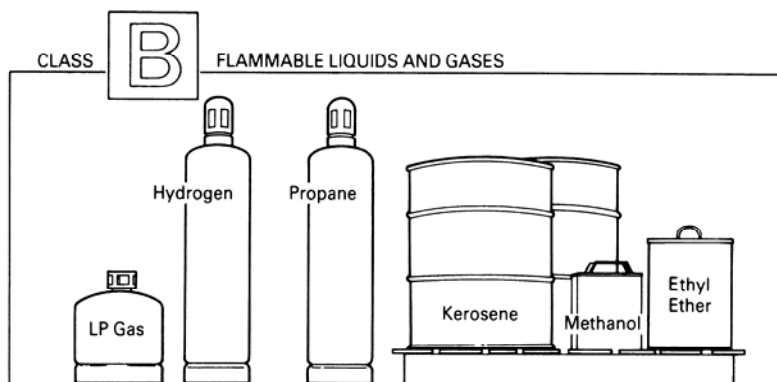
B klassi põlengud. B klassi põlengud tekivad põlevate gaaside ning süttivate ja põlevate vedelike põlemisel, millest mitmeid on kujutatud joonisel 2.3. Süsinikdioksiid, kuivad keemilised tulekustutid või vaht on sobivad B klassi põlengute kustutamisel, mitte aga vesi.

C klassi põlengud. C klassi põlengud tekivad materjalide põlemisel, mis esinevad või pärinevad elektrivõrkudest, selliseid materjale kujutab joonis 2.4. Tavaliste C klassi põlengute kustutamisel on soovitatav süsinikdioksiidi ja kuivade keemiliste tulekustutite kasutamine.

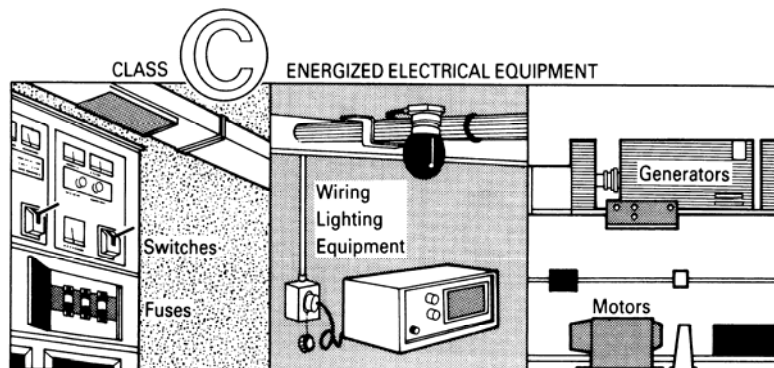
D klassi põlengud. D klassi põlengud tekivad teatud metallide põlemisel, millel on üsna unikaalne keemiline reaktiivsus. Selliste metallide näited on toodud joonisel 2.5, sinna kuuluvad titaan, magnesium, tsirkoonium, alumiinium ja naatrium. D klassi põlenguid kustutatakse sageli spetsiaalsete tulekustutitega, nagu grafiit või naatriumkloriid (tavaline keedusool); vett ei tohi D klassi põlengute kustutamisel kunagi kasutada.



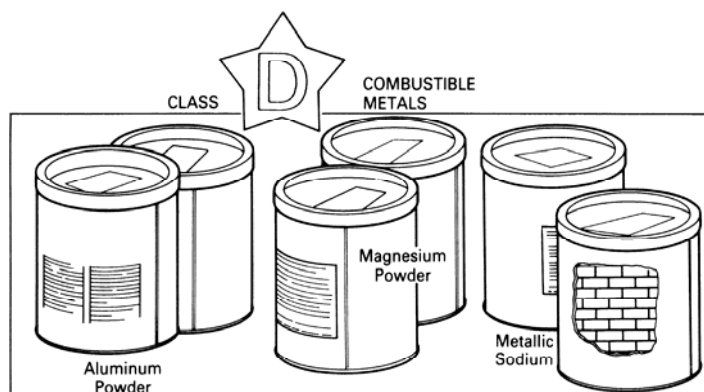
Joonis 2.2. A klassi põlengud tekivad tselluloosse materjali (näiteks puu või puuvill) plastmassid ja kummi põlemisel.



Joonis 2.3. B klassi põlengud tekivad põlevate gaaside ning süttivate ja põlevate vedelike põlemisel.



Joonis 2.4. C klassi põlengud tekivad pingestatud elektriseadmetest



Joonis 2.5. D klassi põlengud tekivad teatud reaktiivsete metallide süttimisel.

2.3. Seadusandlikud aktid

Ohtlikud ained on peamiselt kemikaalid, mis on põhjustanud suuri õnnetusi nii tootmisprotsessis, transportimisel, hoidmisel, kasutamisel jne. Seega on käsitlusobjektiks seadusandluses kemikaalid.

Arvestatavaks alusdokumendiks on Euroopa Liidu direktiiv „Ohtlikest ainetest põhjustatud suurõnnetuste ohu kontrollimine” (*European Union directive 96/82/EC Control of Major-accident Hazards Involving Dangerous Substances; Seveso II*).

EL direktiiviga 96/82/EC on ühtlustatud Eesti Vabariigis Kemikaaliseadus (1998) ja selle alusel mitmed õigusaktid (majandusministri 15.03.1999 määrus nr 15 Kemikaaliseadusest tulenevate õigusaktide kinnitamine, RTL 1999, 49, 636):

- Siseministri määrus nr 55, Ohtliku suurõnnetuse ohuga ettevõtte teabelehe, ohutusaruande ja hädaolukorra lahendamise plaanide koostamise ja esitamise kord ning suurõnnetuse ohuga ettevõtete loetelu pidamine, RTL 21.05.2003, 61, 874; 05.07.2005, 79, 1107.
- Majandus- ja kommunikatsiooniministri 14.06.2005 määrus nr 67, Ohtliku kemikaali ohtlikkuse alammäär ja künniskogus, RTL 30.06.2005, 72, 994.
- Sotsiaalministri 26.05.2000 määrus nr 37, Ohtlike kemikaalide identifitseerimise, klassifitseerimise ja märgistamise kord, RTL 2000, 78, 1184.
- Sotsiaalministri määrus nr 63, Ohtlikus ettevõttes ohtlike kemikaalide arvestamise kord, RTL 1998, 372/373, 1609.

Vastavalt kemikaaliseadusele on **kemikaali käitlemine** kemikaali valmistamine, töötlemine, pakendamine, hoidmine, vedamine, müümine, kasutamine ja mistahes muu kemikaaliga seotud tegevus.

Kemikaal, mis oma omaduste tõttu võib kahjustada tervist, keskkonda või vara, on **ohtlik kemikaal**. Kemikaali arvestamisel, identifitseerimisel, klassifitseerimisel, pakendamisel, märgistamisel, transportimisel ning hoidmisel tuleb järgida vastavaid seadusandlikke akte.

Ohtliku kemikaaliga peab olema kaasas eestikeelne **ohutuskaart**, mille on kohustatud koostama kemikaali valmistaja või importija (turule tooja). Ohutuskaart tuleb edastada käitlejale enne kemikaali üleandmist.

Ohutuskaart on aluseks tööohutusjuhendite koostamisel. Ohutuskaart sisaldab järgmist teavet:

- 1) **identifitseerimine** – kemikaali nimetus rahvusvaheliselt tunnustatud loetelu alusel, valmistaja või importija nimi, aadress, telefoninumber;
- 2) **koostis** – kemikaali koostis ja andmed koostisosade kohta, suhtearvudena või % vahemikena nii, et oleks ühelt poolt tagatud ärisaladus, kuid sealjuures avalikustatud võimalikud ohud, koostisosade CAS-, EINECS- või ELINCS-number;
- 3) **ohtlikkus** – ohtlike omaduste kirjeldus, riskilauseid;
- 4) **esmaabi andmise viis** – esmaabi andmise viis kemikaali sissehingamisel, allaneelamisel, nahale või silma sattumisel, soovitusel arsti poole pöördumiseks. Info kui mürgitusnähud võivad ilmuda alles mõne aja möödumisel;
- 5) **tegutsemine tulekahju korral** – tuleohu vältimise abinõud, tulekustutusvahendite valik, kusjuures tuleb kindlasti ära märkida teave, kui mõnda neist ei tohi kasutada, põlemisel tekkivad ohtlikud ühendid;
- 6) **õnnetuse vältimise abinõud** – kemikaalireostuse vältimise abinõud, tegutsemine reostuse korral, tegutsemisjuhised lekke ja mahavalgumise korral, puhastusvahendid jms;
- 7) **käitlemine ja hoiustamine** – esitatakse hoiustamise- ning käitlemiseeskirjad, S-lauseid, mis annavad ohutusjuhised ohutuks hoidmiseks;
- 8) **mõju inimesele, isikukaitsevahendid** – töökeskkonna mõju inimesele, asjakohased isikukaitse vahendid antud kemikaali puhuks, kemikaalide ja nende koostisosade piirnõrmed, hügieenimeetmed;
- 9) **füüsikalised ja keemilised omadused** – välimus, olek, lõhn, tihedus vee ja õhu suhtes, aururõhk, lahustuvus, pH, sulamis- ja keemispunkt, leekpunkt, süttimispunkt, plahvatusohu näitajad, isesüttimistemperatuur;
- 10) **püsivus ja reaktsioonivõime** – aine püsivust ohustavad tingimused, mis võivad esile kutsuda ohtliku reaktsiooni, lagunemisel võivad tekkida ebapüsivad ühendid;

- 11) **terviserisk** – kemikaalide käitlemisel juhtuda võivad tervisekahjustused, teadusuuringutest ja praktikast saadud teave kemikaali kahjustuste ja tervisekahjustuse võimaliku iseloomu kohta;
- 12) **keskkonnarisk** – liikuvus keskkonnas, biolagundavus ja bioakumulatsioon, mõju elusorganismidele;
- 13) **jäätmekäitluse viis** – kemikaalijäätmete ja –pakendite taaskasutamine või kõrvaldamine põletamise, prügilasse ladestamise või mõnel muul jäätmeseadusega lubatud viisil;
- 14) **veonõuded** – riigisisese ja rahvusvahelise veonõuded: klass, ohumärgis ADR-autoveod; RID raudteel; mereveol IMO, õhuveol ICAO/IATA nõuded;
- 15) **reguleerivad õigusaktid** – EL õigusaktid, EV õigusaktid;
- 16) **muu teave** – kasutatud kirjandus, Eesti Kaupade Nomenklatuuri kaubakoodid jms.

Kemikaalide käitlemisega seonduvaid õigusakte on soovitatav vaadata Tehnilise Järelevalve Inspektsiooni koduleheküljel : <http://www.tji.ee> .

Ladustamisel tuleb kinni pidada „Tuleohutuse üldnõuetest” , mille lisas on toodud ka kemikaalide kooshoiu tabel (tabel 2.1).

Tabel 2.1. Kemikaalide kooshoiu tabel.

Ohtlike ainete klass		2.1	2.2	3	4.1	4.2	4.3	5.1	5.2	6.1	8
2.1	Põlevgaas	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+
2.2	Mittepõlev gaas	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-
3	Põlevvedelik	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
4.1	Tahke põlevaine	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
4.2	Isestüttiv tahke aine	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
4.3	Vee toimel põlevaid gaase eraldav tahke aine	-	-	+	-	+	-	+	+	-	+
5.1	Oksüdeeruv aine	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+
5.2	Orgaaniline peroksiid	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
6.1	Mürgine aine	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-
8	Sööbiv aine	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-

Ohutuskaart peab olema varustatud kuupäevaga. Uue, ohutu käitlemise seisukohalt olulise teabe ilmumisel tuleb ohutuskaardil teha täiendusi ja parandusi. Täiendatud ohutuskaart edastatakse kõikidele käitlejatele, kes on saanud kemikaali 12 viimase kuu jooksul.

Valmistaja või importija peab tööstus- või hulgikäitleja soovil edastama ohutuskaardi kogu vajaliku teabega ka sellise valmistise kohta, mis ei ole klassifitseeritud ohtlikuks, kuid mis sisaldab vähemalt ühte ainet, mis on keskkonnaohtlik või millele on määratletud töökeskkonna piirnorm ning mille sisaldus valmistises on võrdne või suurem kui 1% (gaasiliste ainete puhul 0,2%).

Eestikeelset teavet kemikaalide kohta, lisaks teatmikirjandusele, saab leida Kemikaalide Teabekeskuse koduleheküljel: <http://www.ktk.ee> ja Päästeameti koduleheküljel **ohtlike ainete kataloogist**: <http://www.rescue.ee>

Ohtlike ainete kataloogis on mitu otsinguviisi. Järgnevalt on toodud näide BENSIINI kohta.

CAS NR.:	86290-81-5
AINE NIMETUS (IUPAC):	BENSIIN, pliivaba
SÜNONÜÜM:	Motorspirit, unleaded
INGLISEKEENE NIMETUS:	Gasoline
KEEMILINE VALEM:	C ₄ ... C ₁₂ süsivesinike ühend
RISKILAUSE:	45-48-20/21/22-18
OHUTUSLAUSE:	(1/2-)-53-16-23-29-36/37
FÜÜSIKALISED OMADUSED:	Iseloomuliku lõhnaga läbipaistev kergestiaurustuv vedelik. Värvus sõltub margist.
PÕLEVUS:	Kergesti süttiv vedelik.
TIHEDUS VEE SUHTES:	0,7...0,8

AURU TIHEDUS ÕHU SUHTE::	>1
PLAHVATUSPIIRKOND (mahu %):	0,6...8,0
LEEKPUNKT:	<-20°C
PLAHVATUSOHTLIK KONTSENTRATSIOON ÕHUS:	35,4...231 g/m ³
ISESÜTTIMISTEMPERatuur:	220°C
SÜTTIMISOHTLIK TEMPERatuur:	-44...24°C
KEEMISTEMPERatuur:	30 ... 215°C
SULAMISTEMPERatuur:	<-20°C
LAHUSTUVUS:	Vees lahustub <0,150g/l.
LISATEAVE:	Bensiin põlemisel soojeneb sügavuti, moodustades kasvava homotermilise kihi, temp. 80 ... 100°C juures kiirusega 0,7 m/s. Leegi temp. 1200°C. Lahustab rasvu, kummit ja polümeere. Põlemiskiirus 20 ... 30 cm/tunnis.Reageerib kloori, konts.hapnikuga.
MÜRGISUS:	Mürgine, sõltub ka margist.
MÕJU AVALDUS:	Mürgisus sõltub plii ja benseeni sisaldusest.Tekitab peavalu, iiveldust, halba enesetunnet.Suures koguses narkootilise toimega, põhjustab teadvuse kadu ja hingamishäireid.
OHU KLASS:	3.1
IMDG KOODI LK.:	3141
OHU SÜMBOL:	F+, T
OHU TUNNUSNUMBER:	33
ÜRO (UN) NR.:	1203
NFPA KOOD:	130
MEREREOSTUSOHT:	True
VÕIMALIKUD OHUD:	OHT TERVISELE: MÜRGINE Mürgine sissehingamisel või naha kaudu absorbeerununa. Aurud võivad põhjustada uimasust või lämmatada. Kokkupuude võib tekitada silmade ärrituse või naha põletuse. Tules võivad tekkida ärritava toimega ja/või mürgised gaasid. TULI VÕI PLAHVATUS: Põlev või kergesti süttiv aine. Võib süttida kuumusest, leegist või sädemest. Aurud võivad kanduda süüteallikani ja leek võib lüüa aurude kaudu tagasi. Mahutid võivad tulekahjukuumuses lõhkeda. Auru plahvatuse oht ruumides, väljas ning kanalisatsioonis. Kanalisatsiooni sattudes tekitab süttimis- või plahvatusohu. Arvestada võimalusega, et aineid võidakse transportida kuumalt. Kustutusvee ülejääk või lahjendusvesi võivad saastata keskkonda.
TEGUTSEMINE:	Hoidke liigsed inimesed õnnetuskohast eemal, sulgege ala ja keelake sinna sisenemine. Hoiduge pealetuule ja vältige madalamaid kohti. Suruõhu hingamisaparaat ja tuletõrjuja-päästja kaitserietus kaitsevad vaid osaliselt. Kui tules on raudtee- või suur autotsistern, siis sulgege ala vähemalt 800 meetri raadiuses. Helistage saatedokumentides toodud hädaabi numbril ja Päästeameti operatiivkorrapidajale. Vee saastumisest informeerige keskkonnakaitset. TULI VÄIKE TULI: Kuiv pulber, CO ₂ , pihustatud vesi või vaht. SUUR TULI: Pihustatud vesi või vaht. Eemaldage mahutid tulest kui see on tehtav ohutult. Jahutage mahutite seinu veega kuni tule täieliku kustutamiseni.Hoidke eemale mahutite otstest.Suurel tulekahjul ladude piirkonnas kasutage mehitamata joatoruhoidjaid ja/või lafettjugasid. Kui see pole võimalik, taanduge ja laske tuel põleda.Taanduge, kui kaitseventiilist väljuva gaasijoa poolt tekitatud heli kõrgus tõuseb või mahuti sein tule käes muudab oma värvust. MAHAVALGUMINE VÕI LEKE

	<p>Eemaldage õnnetuse piirkonnast kõik süüteallikad nagu põletid, lahtine tuli, suitsetamine jms.</p> <p>Sulgege leke juhul, kui saate teha seda ohutult. Pihustatud vesi võib küll vähendada aurasid, kuid ei suuda takistada süttimist kinnises ruumis.</p> <p>VÄIKE LEKE: Korjake kokku liiva või mõne muu mittepõleva absorbendiga ja hoidke suletud metallnõus kuni kahjutuks tegemiseni.</p> <p>SUUR LEKE: Hoidke augus kuni edaspidise kahjutuks tegemiseni.</p> <p>ESMAABI</p> <p>Viige kannatanu õnnetuspiirkonnast ohutusse kaugusesse, värsk õhu kätte. Kutsuge kiirabi! Kui kannatanu ei hingata, alustage viivitamatult elustamise ABC-ga (kunstlik hingamine, kaudne südamemassaaž). Kunstlik hingamine viia läbi ainult kaitsevahenditega (kunstliku hingamise mask). Juhul kui hingamine on raskendatud, kontrollige hingamisteede avatust ning andke kannatanule hapnikku. Kokkupuutel ainega uhtuge kannatanu kohta, eriti silmi, 15 minutit voolava vee all. Peske nahka vee ja seebiga.</p> <p>Eemaldage kohapeal ja isoleerige saastatud riided ja jalanõud.</p>
EmS nr.:	3-07
MFAG nr.:	311
OLEK:	vedelik
Hazchem kood:	3 (Y)E

2.3.1. Kemikaalide identifitseerimine, klassifitseerimine ja märgistamine

Aluseks on Direktiiv 67/548 EEC, 88/379 EEC, 79/831 EEC, 92/32 EEC.

Kemikaalide identifitseerimise, klassifitseerimise ja märgistamise eesmärgiks on fikseerida kemikaali ohtlikkus, et oleks võimalik kasutusele võtta konkreetset kaitseabinõud (ILO konventsioon nr 170 ja soovitus nr 177).

Identifitseerimise kriteeriumiks on:

- kemikaali olemust, koostist ja struktuuri kõige täpsemalt iseloomustav, üheselt mõistetav ja rahvusvaheliselt tunnustatud nimetus
- CAS *No-Chemical Abstracts Service Number* on igale kemikaalile omistatav tunnusnumber, mis on rahvusvaheliselt identne kemikaali nimetusega
- EEC No on kemikaali registreerimisnumber Euroopa Liidu turul (EINECS, *European Inventory of Existing Commercial Substances*)
- UN No on ohtliku kemikaali transpordi tunnusnumber ÜRO registris
- ECSC on rahvusvaheline kemikaalikaart (*International Chemical Safety Card*)

Märgistamine:

- teatab kasutajale kemikaali ohtlikkusest;
- väldib ainete segi ajamist ja aine valesti kasutamist;
- aitab rakendada kaitseabinõusid;
- tutvustab ainet ja aitab otsustada, millist ainet osta;
- on aluseks produktide ladustamisel;
- nõustab abi andjat õnnetuse korral;
- annab soovitusi jäätmemajanduse korraldamiseks ja keskkonnakaitseks.

Ohtlikud kemikaalid jagunevad tule- ja plahvatusohtlikeks ning tervise- ja keskkonnohtlikeks.

Tule- ja plahvatusohtlikud kemikaalid on:

- plahvatusohtlikud (E);
- oksüdeerivad (O);
- eriti tuleohtlikud (F+);

- väga tuleohtlikud (F);
- tuleohtlikud (ohusümbolit ei kasutata, määratleb riskilause R10).

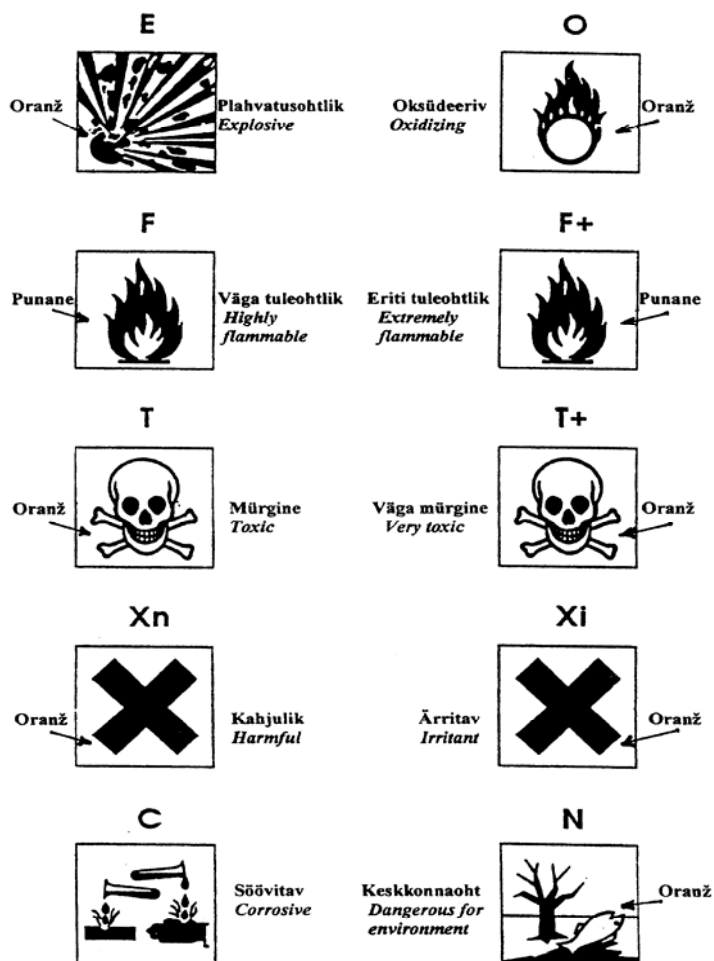
Tervise- ja keskkonnohtlikud kemikaalid on:

- mürgised (T);
- väga mürgised (T+);
- kahjulikud (Xn);
- ärritavad ja sensibiliseerivad (Xi);
- sööbivad (C);
- keskkonnohtlikud (N);
- kantserogeensed (T või Xn);
- mutageensed (T või Xn);
- teratogeensed/reproduktiivset funktsiooni kahjustavad (T või Xn).

Väliskeskkonnale mõjuvad kemikaalid võivad olla:

- elusorganismidele mürgised;
- keskkonnas püsivad;
- bioakumuleeruvad (aja jooksul ainekogus elusorganismis kasvab).

2.3.2. Ohtlike kemikaalide sümbolid (joonis 2.6)



Joonis 2.6. Ohtliku kemikaali märgistus.

Terviseohtlike kemikaalide märgistus:

T Mürgine (*toxic*)

Kui kemikaali sissehingamisel, allaneelamisel või naha kaudu imendumisel võib tekkida tõsine tervisekahjustus või järgneda surm.

T+ Väga mürgine (*very toxic*)

Kemikaal, mis sissehingatuna, allaneelatuna või naha kaudu toimimuna põhjustab eriti ägedaid või pikaajalisi tervisekahjustusi ja isegi surma.

Xn Kahjulik (*harmful*)

Mitte nii kahjulik kui kemikaal tähisega T. Kemikaali sissehingamisel, allaneelamisel või läbi naha imendumisel võib tekkida tervisekahjustus. Seda võib kasutada ka teist tüüpi riskide väljendamiseks näiteks allergiliste reaktsioonide puhul.

Xi Ärritav (*irritant*)

Mitte nii kahjulik kui kemikaal tähisega C.

Kemikaal põhjustab naha või ülemiste hingamis-teede ärritust.

C Sööbiv (*corrosive*)

Kahjustab eluskudet, millele satub. Mõne aine pritsmed võivad põhjustada nahal raskeid põletusi.

Keskkonnohtlike kemikaalide märgistus:

E Plahvatusohtlik (*explosive*)

Kemikaal võib plahvatada hõõrdumise tagajärjel või kokku puutudes tulega.

F Väga tuleohtlik (*highly flammable*)

Kemikaal võib süttida kokku puutudes toatemperatuuril õhuga.

Tahke aine, mis võib kergesti süttida pärast otsest kontakti süüteallikaga ja mis jätkab põlemist ka pärast süüteallika eemaldamist. Gaasid võivad süttida toatemperatuuril.

F+ Eriti tuleohtlik (*extremely flammable*)

Vedelikud, mille leekpunkt ja keemistemperatuur on erakordselt madalad.

O Oksüdeeriv (*oxidizing*)

Kemikaali reaktsioon teiste ainetega, eriti tuleohtlikega, toimub eksotermiliselt.

N Keskkonnale ohtlik (*dangerous for the environment*)

Kahjustab väliskeskkonda (floora, fauna).

Kui kasutatakse rohkem kui üht ohusümbolit, siis

- sümbolid T ja T+ teevad sümbolid C, Xn ja XI kohustuslikuks;
- sümbol C teeb sümbolid Xn ja XI kohustuslikuks;
- sümbol E teeb sümbolid F ja O kohustuslikuks.

2.3.3. Ohtlike kemikaalide märgistus (R-laused – Risc phrases)(valik)

R1	Kuivalt plahvatusohtlik	R35	Tekitab raskeid põletushaavu
R2	Plahvatusoht löögi, hõõrdumise, sädeme või lahtise tule korral	R36	Ärritab silma limaskesti
R3	Eriti plahvatusohtlik löögi, hõõrdumise või lahtise tule korral	R37	Ärritab hingamiselundeid
R4	Moodustab väga plahvatusohtlikke metallilisi ühendeid	R38	Ärritab nahka
R5	Plahvatusohtlik kuumutamisel	R39	Väga tõsiste pöördumatute tagajärgede oht
R6	Plahvatusohtlik ilma õhuta või õhuga kokkupuutel	R40	Pöördumatute tagajärgede oht
R7	Võib põhjustada tulekahju	R41	Tõsiste silmakahjustuste oht
R8	Kokkupuutel põleva ainega võib põhjustada tulekahju	R42	Sissehingamisel võib põhjustada ülitundlikkust
R9	Plahvatusohtlik segunedes põleva ainega	R43	Kokkupuutel nahaga võib põhjustada ülitundlikkust
R10	Tuleohtlik	R44	Plahvatusoht vähesel kuumutamisel
R11	Väga tuleohtlik	R45	Kantserogeenne
R12	Eriti tuleohtlik	R46	Võib põhjustada geneetilisi kahjustusi
R13	Eriti tuleohtlik vedelgaas	R47	Võib kahjustada loodet
R14	Reageerib tormiliselt veega	R48	Pikaajalisel lahtisel seismisel võib põhjustada tõsiseid tervisehäireid
R15	Veega kokkupuutel eralduvad eriti tuleohtlikud ained	R49	Sissehingamisel võib põhjustada vähki
R16	Plahvatusohtlik segus oksüdeerivate ainetega	R50	Väga toksiline veeorganismidele
R17	Isesüttimisohu õhuga kokkupuutel	R51	Mürgine veeorganismidele
R18	Kasutamisel võib moodustada tule- ja plahvatusohtlikke auru-õhu segusid	R52	Kahjulik veeorganismidele
R19	Võib moodustada plahvatusohtlikke peroksiide	R53	Võib kahjustada pikaajaliselt veekeskkonda
R20	Kahjulik sissehingamisel	R54	Mürgine taimedele
R21	Kahjulik kokkupuutel nahaga	R55	Mürgine loomadele

R22	Kahjulik seedekulglasse sattudes	R56	Mürgine mullaorganismidele
R23	Mürgine sissehingamisel	R57	Mürgine mesilastele
R24	Mürgine nahaga kokkupuutel	R58	Võib kahjustada pikaajaliselt looduskeskkonda
R25	Mürgine allaneelamisel	R59	Ohtlik osoonikihile
R26	Väga mürgine sissehingamisel	R60	Võib kahjustada sigivust
R27	Väga mürgine nahaga kokkupuutel	R61	Võib kahjustada loodet
R28	Väga mürgine seedekulglasse sattumisel	R62	Võimalik sigivuse kahjustamise oht
R29	Kokkupuutel veega eralduvad mürgised gaasid	R63	Võimalik loote kahjustamise oht
R30	Kasutamisel võib muutuda väga tuleohtlikuks	R64	Võib olla kahjulik rinnapiima kaudu
R31	Kokkupuutel hapetega eralduvad mürgised gaasid	R65	Kahjulik allaneelamisel, võib põhjustada kopsukahjustusi
R32	Kokkupuutel hapetega eralduvad väga mürgised gaasid	R66	Korduv toime võib põhjustada naha kuivust või lõhenemist
R33	Kumulatsioonioht	R67	Aurud võivad põhjustada uimasust ja peapööritust
R34	Tekitab põletushaavu	R68	<i>Ametlik tõlge puudub</i>

Riski ühendlauseid (valik)

R14/15	Reageerib tormiliselt veega, eraldades tuleohtlikke gaase	R26/27	Väga mürgine sissehingamisel ja sattumisel nahale
R15/29	Kokkupuutel veega tekkivad mürgised tuleohtlikud gaasid	R26/28	Väga mürgine sissehingamisel ja allaneelamisel
R20/21	Kahjulik sissehingamisel ja kokkupuutes nahaga	R26/27/28	Väga mürgine sissehingamisel, sattumisel nahale ja allaneelamisel
R20/22	Kahjulik sissehingamisel ja allaneelamisel	R27/28	Väga mürgine sattumisel nahale ja allaneelamisel
R20/21/22	Kahjulik sissehingamisel, allaneelamisel ja kokkupuutes nahaga	R36/37	Ärritab silmi ja hingamisteid
R21/22	Kahjulik kokkupuutes nahaga ja allaneelamisel	R36/38	Ärritab silmi ja nahka
R23/24	Mürgine sissehingamisel ja sattumisel nahale	R36/37/38	Ärritab silmi, hingamisteid, nahka
R23/25	Mürgine sissehingamisel ja allaneelamisel	R37/38	Ärritab hingamisteid ja nahka
R23/24/25	Mürgine sissehingamisel, allaneelamisel ja sattumisel nahale	R42/43	Sissehingamisel ja sattumisel nahale võib põhjustada ülitundlikkust
R24/25	Mürgine sattumisel nahale ja allaneelamisel	R48/20	Tõsise tervisekahjustuse oht pikaajalisel sissehingamisel

2.3.4 Kemikaalide ohutu hoidmise märgistus (Ohutuslauseid – *Safety phrases*) (valik)

S1	Hoida lukustatult	S34	Vältida lööke ja hõõrdumist
S2	Hoida lastele kättesaamatus kohas	S35	Aine ja selle konteineri likvideerimisel jälgida ettevaatusabinõusid
S3	Hoida jahedas ruumis	S36	Kanda kaitseriietust
S4	Hoida eemal elutsoonist	S37	Kanda kaitsekindaid
S5	Hoida vedeliku all (vedeliku määrab tootja)	S38	Mitteküllaldase ventilatsiooni korral kanda respiraatorit
S6	Hoida inertgaasis (inertgaasi määrab tootja)	S39	Kanda silmade/näokaitset
S7	Hoida konteiner tihedalt suletuna	S40	Antud materjalide saastunud põranda vm puhastamiseks kasutada ainet, mida soovib tootja

S8	Hoida konteiner kuivana	S41	Tulekahju ja /või plahvatuse korral vältida suitsu sissehingamist
S9	Hoida konteinerit hästi ventileeritud ruumis	S42	Suitsu/aerosooli eraldumise korral kanda respiraatorit
S10	Hoida sisu niiskena	S33	Võtta tarvitusele abinõud staatilise elektri vastu
S11	Vältida kokkupuudet õhuga	S43	
S12	Mitte hoida konteinerit kinnitatult	S44	Halva enesetunde korral pöördu arsti poole (võimaluse korral näita kemikaali märgistust)
S13	Hoida eemal toiduainetest ja loomasöödast	S45	Õnnetusjuhtumi või halva enesetunde korral pöördu koheselt arsti poole
S14	Hoida eemal tuleohtlikest ainetest	S46	Allaneelamisel pöördu koheselt arsti poole ja näita konteinerit ja märgistust
S15	Hoida eemal soojusallikast	S47	Hoida temperatuuril mitte üle ... (tootja poolt määratud)
S16	Hoida eemal hõõguvatest esemetest. Mitte suitsetada!	S48	Hoida niiskelt koos ... (materjaliga, mille määrab tootja)
S17	Hoida eemal põlevatest materjalidest	S49	Hoida ainult originaalkonteineris
S18	Konteinerit käsitseda ettevaatlikult	S50	Mitte kokku segada ... (ainega, mille määrab tootja)
S19		S51	Kasutada ainult hea ventilatsiooniga ruumides
S20	Kasutamise juures mitte süüa ega juua	S52	Ei soovitata sisetöödeks ja suurte pindade katmiseks
S21	Kasutamise juures mitte suitsetada	S53	Vältida lahtiselt hoidmist, enne kasutamist teadvustada ohud
S22	Tolmu mitte sisse hingata	S54	
S23	Mitte sisse hingata gaasi/suitsu/aerosooli	S55	
S24	Vältida aine sattumist nahale	S56	Mitte lasta voolata kanalisatsiooni ega looduskeskkonda, viia ainult selleks ettenähtud ohtlike jäätmete kogumiskohta
S25	Vältida aine sattumist silma	S57	Kasutada ajakohast konteinerit, et vältida looduskeskkonna reostumist
S26	Aine silma sattumisel loputada silma rohke veega ja pöörduda arsti poole	S58	Likvideerida kui ohtlikud jäätmed
S27	Võtta kohe seljast kõik määratud riided	S59	Pöörduda valmistaja/vahendaja poole vajaliku info saamiseks
S28	Nahale sattumisel pesta kohe rohke veega	S60	See materjal ja konteiner tuleb likvideerida kui ohtlikud jäätmed
S29	Mitte kallata kanalisatsioonitorustikku	S61	Vältida looduskeskkonda sattumist. Järgida juhiseid, näiteks ohutuskaardi nõudeid
S30	Ainele on keelatud lisada vett	S62	Pöörduda tingimata arsti poole
S31	Hoida eemal plahvatusohtlikest materjalidest	S63	Kemikaali sissehingamisel minna värske õhu kätte ja heita pikali
S32		S64	Allaneelamisel loputa suud veega (kui isik on teadvusel)

S-kombinatsioonid. Ohutuse üldlauseid

S1/2	Hoida suletult ja vältida laste kätte sattumist	S20/21	Kasutamise ajal mitte süüa, juua ega suitsetada
S3/7	Konteinerit hoida suletult jahedas kohas	S24/25	Vältida sattumist nahale ja silma
S3/9	Hoida jahedas ja hästi ventileeritud ruumis	S36/37	Kanda kaitseriideid ja kaitsekindaid
S3/7/9	Hoida suletud jahedas ja hästi ventileeritud ruumis	S36/39	Kanda kaitseriideid ja silmade/näo kaitsevahendeid

S3/9/14	Hoida jahedas hästi ventileeritud ruumis eemal ... (valmistaja poolt määratud materjalid)	S37/39	Kanda kaitseriideid ja silmade /näo kaitsevahendeid
S3/9/49	Hoida ainult originaalpakendis jahedas hästi ventileeritud ruumis ja eemal ... (valmistaja poolt määratud kokkusobimatud materjalid)	S36/37/39	Kanda kaitseriideid, kaitsekindaid ja silmade/näo kaitsevahendeid
S3/4	Hoida jahedas ruumis eemal... (valmistaja poolt määratud kokkusobimatud materjalid)	S47/49	Hoida ainult originaalpakendis toatemperatuuril, mille on määranud valmistaja
S7/8	Hoida konteiner tihedalt suletuna ja kuivas ruumis	S29/56	Vältida konteineri tühjendamist kanalisatsiooni, kasutada ainult selleks kohaldatud ohtlike jäätmete kogumiskohta.
S7/9	Hoida konteiner tihedalt suletuna ja hästi ventileeritud ruumis	<i>Ohutuse üldlauseid on veelgi</i>	

Ettevõtte ohtlikuse arvestamisel loetakse erandina tuleohtlikeks kemikaalideks ka vedelad naftasaadused ja kütteõli (põlevad vedelikud), mille leekpunkt jääb vahemikku 55-100°C ja mida ei ole klassifitseeritud keskkonnoohtlikuks.

2.3.5. Ettevõtte ohtlikkuse määramine

Ohtlikke kemikaale käitleva ettevõtte tegevus peab olema võimalikult ohutu nii oma töötajatele kui ka ümbruskonnale, ohutuse eest vastutab ettevõtja. Kemikaaliseaduse alusel liigitatakse ettevõtte, milles on eriti suurtes kogustes ohtlikke aineid, A- ja B-kategooria suurõnnetuse ohuga ettevõteteks (A-kategooria ettevõtte on suuremad kui B-kategooria ettevõtte). Nõuded suurõnnetuse ohuga ettevõtetele tulenevad Seveso II direktiivist (96/82/EÜ ja 2003/105/EÜ), mis on Eestis üle võetud Kemikaaliseaduse ja selle alamaktidega.

Ettevõtte ohtlikkus sõltub käideldavatest ohtlikest kemikaalidest ja nende kogusest.

Ettevõtte, kus käideldakse ainult:

- sööbivaid, kahjulikke või ärritavaid kemikaale või
- põlevaid vedelikke, (v.a naftasaadused MKM 14.06.2005. a määruse nr 67 tähenduses) leekpunktiga üle 55°C
- rasket kütteõli leekpunktiga üle 100°C (juhul kui ei ole klassifitseeritud keskkonnoohtlikuks)

ei kuulu kunagi suurõnnetuse ohuga ettevõtete hulka, vaid selline ettevõtte liigitatakse ohtlikuks ettevõtteks.

Kantserogeenseid, mutageenseid ja teratogeenseid/reproduktiivseid funktsioone (tabel 2.2) kahjustavaid kemikaale (tähistatud ohusümboliga T ja riskilausetega R45, R46, R60 või R61) ei loeta suurõnnetuse ohuga ettevõtte ohtlikkuse arvutamisel mürgiste kemikaalide hulka.

Tabel 2.2. Tegurid, mis mõjutavad inimese reproduktsiooni.

Aine või tegur	Mõju mehele	Mõju naisele
Anestesioloogilised ained	Viljakuse vähenemine	Raseduse katkemine, väärarengud
Benseen	Viljakuse vähenemine, kromosoomikahjustused	Kromosoomikahjustused
Süsinikdisulfiid	Viljakuse vähenemine	Raseduse katkemine
2-kloro-1,3-butadien	Viljakuse vähenemine, spermakahjustused	Raseduse katkemine
1-kloro-2,3-epoksüpropan	Kromosoomikahjustused	Kromosoomikahjustused
1,2-dibromoetaan	Viljakuse vähenemine	Kromosoomikahjustused
Epoksüetaan	Kromosoomikahjustused	Kromosoomikahjustused, raseduse katkemine
Glutaaraldehüüd	Kromosoomikahjustused	Raseduse katkemine

Ioniseeriv kiirgus	Kromosoomikahjustused	Kromosoomikahjustused, raseduse katkemine, väärarengud
Plii (seatina)	Viljakuse alanemine, spermakahjustused	Viljakuse alanemine, raseduse katkemine
Elavhõbe		Väärarengud, raseduse katkemine
Orgaanilised lahustid	Viljakuse vähenemine	Kromosoomikahjustused, väärarengud, raseduse katkemine
Kloroeteen	Kromosoomikahjustused	

Ettevõtte ohtlikkuse kategooria peab arvutama ettevõtja.

Näide: Ettevõttes käideldakse järgmisi ohtlikke kemikaale:

1. Broom (T+; C) Br ₂	2 t	6. 1,2,4 triasool-3-üülamiin (N, R51/53)	50
2. Vääveldioksiid (T) SO ₂	5 t	7. Ammoniaak (T, R10) NH ₃	2 t
3. Naatriumhüdroksiid (C) NaOH	20 t	8. Atsetüleen (F+) C ₂ H ₂	5 t
4. Kloor (T) Cl ₂	2 t	9. Atsetoon (F) (CH ₃) ₂ CO	10 t
5. Toluene (F, Xn) CH ₃ C ₆ H ₅	100 t		

Kuna enamiku kemikaalide kogus ületab ohtlikkuse alammäära, siis ohtlik on ettevõtte kindlasti. Kas aga võib olla ta suurõnnetuse ohuga ettevõtte?

Terviseohtlike kemikaalide (broom, vääveldioksiid, kloor, ammoniaak) suhtarvude summa:

$$\Sigma q_i/Q_{KB} = 2/20 + 5/50 + 2/10 + 2/50 = 0,44 < 1$$

Suhtarvude summa **keskkonnaohtlikele** kemikaalidele (1,2,4-triasool-3-üülamiin):

$$\Sigma q_i / Q_{KB} = 50/200 = 0,25 < 1$$

Seega, lähtuvalt tervise- ja keskkonnaohtlikest kemikaalidest ei ole ettevõtte suurõnnetuse ohuga seotud.

Tule- ja plahvatusohtlike kemikaalide (toluene, atsetoon, atsetüleen) suhtarvude summa:

$$\Sigma q_i/Q_{KB} = 100/5000 + 10/5000 + 5/5 = 1,022 > 1$$

$$\Sigma q_i/Q_{KA} = 100/50\ 000 + 10/50\ 000 + 5/50 = 0,1022 < 1$$

Seega, lähtuvalt tule- ja plahvatusohtlikest kemikaalidest on tegemist B-kategooria suurõnnetuse ohuga ettevõttega.

Ettevõtte ohtlikkuse määramisel tuleb arvesse võtta kõikide ettevõtetes **samaaegselt käideldavate** ohtlike kemikaalide **maksimaalsed võimalikud kogused tonnides**.

Näide: Ettevõttes kasutatakse kemikaalimahutit mahutavusega 10 tonni, mille täituvus momendil ei ületa 5 tonni. Ohtlikkuse määramisel tuleb lähtuda siiski mahuti mahust s.o 10 tonnist.

Samaaegselt käideldavad kemikaalid – millised oma asukoha (seadmed, hoiukohad jm) tõttu ettevõttes oleksid võimaliku õnnetuse korral kaasatud.

2.3.5.1. Ohutusaruanne ja riskianalüüs

Siseministri 12. mai 2003. määrus nr 55 (uus: 2005. aastast, RTL 2005, 79,1107) määratleb ohtliku suurõnnetuse ohuga ettevõtte jaoks teabelehe, ohutusaruande ja hädaolukorra lahendamise plaani koostamise korra ning **kohustab ettevõtjat** teavitama oma tegevusest teabelehega Tehnilise Järevalve Inspektsiooni ja asukohajärgset päästeasutust.

Ohutusaruanne peab näitama, et ettevõtte on hinnanud oma tegevusest tulenevat suurõnnetuse ohtu ning võtnud tarvitusele piisavad meetmed õnnetuse vältimiseks või selle ulatuse piiramiseks.

Ohutusaruande ja hädaolukorra lahendamise plaani koostamise aluseks on riskianalüüs (vt Hädaolukorraks valmisoleku seadust (2000) ja siseministri 26.06.2001 määrust nr 78, Maakonna ning valla ja linna riskianalüüsi meetodika, RTL 2001, 82,112; 202, 78, 1203).

Riskianalüüs kemikaaliseaduse tähenduses on süstemaatiline ettevõtte esinevate ohtude määramine, õnnetuse toimumise tõenäosuse ja selle tagajärgede hindamine. **Riskianalüüs on pidev protsess** – seega ei saa seda teha üks kord ja lõplikult. Iga riski sisaldav tegevus peab kajastuma riskianalüüsis: Riskianalüüsi tugevuse tagab erialase ettevalmistusega, analüüsivat protsessi või seadet tundvate spetsialistide koostöö.

Riskianalüüsi osad on:

1. Esialgne riskianalüüs määratleb ettevõtte need alajaotused, mis kujutavad endast potentsiaalseid (suur)õnnetusohu allikaid seal käideldavate kemikaalide ja protsesside tõttu ning millele on vaja teha detailne riskianalüüs.

2. Ohuallikate identifitseerimine, mis on riskianalüüsi tähtsaim osa.

Ohuallikad, s.o tingimused ja sündmused, mis võivad ohustada ettevõtte tööd, peab määramise igas tootmisprotsessi etapis (käivitamine, protsessi kulgemine, protsessi lõpetamine, laadimne/tühjendamine jne).

Ohuallikaid tuleb seostada alljärgnevaga:

- Protsess/toiming – inimlik eksitus tööprotsessis, kontrollimisel või hooldusel, rikked, füüsikaliste ja keemiliste parameetrite väljumine etteantud piiridest, varustamise vead jne.
- Välised sündmused – ettevõtte naabruses toimuv sündmus (Domino efekti võimalikkus), loodusõnnetus jne.
- Ohud turvalisusele – terrorism jne.
- Muud põhjused - ehitus-ja planeerimisvead, protsessi mitesobivus antud eesmärgiks, hooldusvead, tööle lubamise süsteemi puudulikkus, töötaja kvalifikatsioon, väljaõpe, tervislik seisund vms.

3. Õnnetuse tagajärgede hindamine – see annab olulist informatsiooni selleks, et võtta kasutusele õnnetust ennetavaid ja leevendavaid meetmeid.

4. Ennetamis-, kontroll- ja leevendamismeetodid.

Tuleb lähtuda printsibist, et oht olgu nii väike kui võimalik. Esitada põhjused, miks üks või teine meetod on valitud, mis on selle eelised.

Meetmed peavad võimaldama vältida protsesse ja toiminguid, mis viivad õnnetuseni ning vähendada miinimumini õnnetuse mõju inimesele ja loodusele.

Riskianalüüs on vajalik selleks, et näidata õnnetuse toimumise võimalikkust ning näidata, et kasutusele on võetud kõik inimese, vara ja looduse kaitseks tarvilikud meetmed.

2.3.5.2. Veel seadusandlikke akte selles valdkonnas

Rahvusvahelistest konventsioonidest on Eesti Vabariigis rakendatavad:

- Piiriülese toimega tööstusõnnetuste konventsioon (RT II 2000, 6, 34).
- Tööstuslike suurõnnetuste ärahoidmise konventsioon (RT II 2000, 17, 105).

Eesti vabariigi seadusandlikud aktid: Otstarbekas on kehtivaid seadusandlikke akte vaadata eelpoolmainitud asutuste (Kemikaalide Teabekeskus, Tehnilise Järelevalve Inspektsioon, Päästeamet) ning ka Majandus- ja Kommunikatsiooni Ministeeriumi, Siseministrreiumi, Sotsiaalministeeriumi ja OÜ Tehnokontrollikeskuse kodulehekülgedelt.

2.4. Ohtlike ainete klassid

Mõisted :

- ohtlik aine – aine, mis oma omaduste tõttu võib kahjustada tervist, keskkonda või vara
- kemikaal – mistahes aine või valmistis. Sõnad „kemikaal” ja „ohtlik aine” ei ole sama tähendusega
- ohtlik kaup – on nii pakendis kui ka ilma pakendita (gaasina, vedel- või puistelastina) veetav ohtlik aine.

Ohtlik aine võib olla:

- tuleohtlik

- mürgine
- sööbiv
- reaktiivne (kergesti reageeriv)
- plahvatusohtlik radioaktiivne
- termiliselt ebapüsiv
- nakkusohtlik

Ohtlike veoste märgistamine toimub vastavalt MKM 14.12.2001. a. määrusele nr 118 Ohtlike veoste autoveo eeskiri. Allpool toodud märke kasutatakse veostel ohtlike ainete suuremate koguste transportimisel (lisaks ohtliku veose tunnusmärgile).

Ohtlike ainete erinevad tähistussüsteemid :

- Ohusümbolid ohtlike kemikaalide pakenditel
- ÜRO ohtlike ainete klassifikatsioon
- Ohtlike ainete ÜRO numbrid
- Ohtliku veose tunnusmärk

Ohtlikud ained on ÜRO ohtlike ainete klassifikatsiooni järgi jaotatud üheksasse ohuklassi. Aluseks on võetud elementide, ühendite ja toodete sarnased ohtlikud omadused. Ohuklassidel on ka alamklassid, mis täpsustavad ohu või selle suurust. Ohtliku aine klassi sisemise alaliigituse põhimõte on:

- *a* – väga suure sisemise ohu või riskiga;
- *b* – arvestatava ohu või riskiga;
- *c* – vähem ohtlikud.

1. klass. Lõhkeained

Tähiseks on oranž romb stiliseeritud plahvatuse kujutisega nurgas. Lõhkeaine klassi kuuluvad:

- plahvatusohtlikud ained ja nendest valmistatud lõhkeained (trotüül, dünamiit jt);
- plahvatusohtlikku ainet sisaldavad tooted (sütikud, süütenõõrid, padrunid jt);
- pürotehnilised tooted ja plahvatusohtlikud tooted, mis ei kuulu a. ja b. alaklassi.

Lõhkeained ja nendest valmistatud tooted jaotuvad ohtlikkuse järgi kuueks alaklassiks:

- 1) massiplahvatusohtlikud, s.o ühest lõhkekehast plahvatavad kõik läheduses olevad lõhkekehad;
- 2) killuohtlikud, mitte massiplahvatusohtlikud;
- 3) tuleohtlikud, vähene plahvatus- ning killuoht;
- 4) ained, mis ei kujuta suurt plahvatusohtu;
- 5) raskesti initsieeritavad lõhkeained;
- 6) väga raskesti initsieeritavad lõhkeained, mis vajavad plahvatuse esilekutsumiseks vahelaengut.

2. klass. Gaasid

Siia kuuluvad gaasid, mille aururõhk 50°C juures on >300 kPa (3,0 at) või on täielikult gaasilises olekus 20°C ja 101,325 kPa juures.

Gaase säilitatakse ja transporditakse:

- rõhu all olevad gaasid, s.o need, mis rõhu all 20°C juures on gaasilises olekus;
- rõhu all veeldatud gaasid, s.o need, mis rõhu all 20°C juures on vedelas olekus;
- rõhu all lahustunud gaasid;
- jahutamisega veeldatud gaasid;

Omadustelt jagunevad gaasid:

- põlevgaasid, mis põlevad vähemalt 12% segus õhuga;
- inertsed gaasid on gaasid, mis ei põle;
- toksilised gaasid, mis on terviseohtlikud.

3. klass. Põlevvedelikud ja vedelike segud ning tahkete ainete lahused või suspensioonid põlevvedelikega

Põlevvedelikud jagunevad vastavalt leekpunktile:

- madala leekpunktiga < 18°C;
- keskmise leekpunktiga 18-23°C;
- kõrge leekpunktiga 23-61°C.

4. klass. Kergesti süttivad tahked ained

Alajaotuse järgi:

4.1 klassi kuuluvad põlevad tahked ained, mis on süüdatavad välisest süüteallikast (säde, leek, hõõrdumine), siia kuuluvad ka nn isereaktiivsed ained, mis normaalsel või kõrgemal temperatuuril võivad eksotermiliselt laguneda, samuti desensibileerivad lõhkeained, mis on sel eesmärgil immutatud kas alkoholi või veega.

Pärast desensibilaatori eemaldumist loetakse need ained lõhkeainete klassi kuuluvaks.

4.2 klassi moodustavad isesüttivad vedelad ja tahked ained, mis võivad tavalisel temperatuuril ja õhuhapniku juuresolekul spontaanselt kuumeneda kuni süttimiseni. Kui nad kuumenevad väikestes kogustes 5 min jooksul süttimiseni, siis nimetatakse neid pürofoorseteks.

4.3 klassi kuuluvad vedelad ja tahked ained, mis veega reageerides muutuvad isesüttivateks või eraldavad ohtlikes hulkades põlevgaase.

5. klass. Oksüdeerivad ained

5.1 klassi ained sisaldavad hapnikku, mis ägedalt reageerib põlevainega. Nad on nii tule- kui plahvatusohtlikud.

5.2 klassi kuuluvad orgaanilised peroksiidid, mis lagunevad eksotermiliselt nii normaalsel kui ka kõrgendatud temperatuuril hõõrdumisel või löögist ja kokku puutudes teiste ainetega (happed, amiinid, raskemetallid). Mõned peroksiidid lagunevad plahvatusohtlikult ja seda eriti kinnises pakendis. Osa orgaanilistest peroksiididest on sööbiva toimega.

6. klass. Toksilised ained

6.1 klassi kuuluvad ained põhjustavad organismi sattudes (seedetrakt, hingamisteed, nahakontakt) tervisekahjustust või isegi surma. Toksilised ained võivad olla kõikides agregaatolekutes ja avaldada toimet ka keskkonnale tervikuna. Ained, mis kahjustavad merekeskkonda, nimetatakse meresaastrahvateks (*marine pollutant*) ja tähistatakse "P" või "PP".

6.2 klassi kuuluvad infektsiooni põhjustavad materjalid, mis võivad sisaldada baktereid, viiruseid, seeni või nende mutante ja võivad põhjustada inimeste ning loomade nakatumist.

7. klass. Radioaktiivsed ained

Need on ioniseerivat kiirgust emiteerivad ained. Ioniseeriv kiirgus on eriti ohtlik seetõttu, et me seda meelega ei tajuta. Peale ioniseeriva kiirguse emiteerimise võivad radioaktiivsed materjalid olla ka tule- ja plahvatusohtlikud, toksilised, sööbiva toimega. Mõned radioaktiivsed materjalid võivad reageerida ka õhuhapniku või õhus oleva niiskusega, nagu näiteks uraanheksafluoriid (UF₆).

8. klass. Korrodeeruvad ained

Nad esinevad nii tahkes, vedelas kui ka gaasilises olekus. Paljud sellesse aineklassi kuuluvad ained on ka keskkonnoohtlikud.

9. klass. Ained, mis ei kuulu eelnevasse ohtlike ainete klassidesse

2.5. Keemilisest ainest tingitud ohu tähistamine

Kemikaali ohtlikkust identifitseeritakse ka numbrikombinatsiooniga, milles igal numbril on vastav tähendus vastavalt ohtlike ainete klassile:

- 1 – gaasi emissioon rõhu või keemilise reaktsiooni tõttu;
- 2 – tuleohtlike vedelike süttimisoht;
- 3 – tahkete põlevainete isekuumenemis- või süttimisoht;
- 4 – aine oksüdeerivast omadusest tulenevad ohud;
- 5 – mürgistus- või infektsioonioht;
- 6 – radioaktiivse kiirguse oht;
- 7 – sööbiva toime oht;
- 8 – spontaanse ägeda reaktsiooni oht.

Spontaanse ägeda reaktsiooni all on mõeldud aine omadustest tingitud võimalikke plahvatus-, lagunemis-, või polümerisatsiooniohte, millega kaasneb soojuse teke või kergestisüttivate ja/või mürgiste gaaside eraldumine.

Aine ohtlikkust tähistavate numbrite dubleerimine viitab sellele vastava ohu intensiivsusele. Kui ainest tingitud ohtu saab väljendada ühe numbriga, siis järgneb sellele numbrile null. Teine number, kui on kaks numbrit ja kolmas, kui on kolm numbrit, viitavad aine teistele ohtlikele omadustele. Kui numbrikombinatsioonile eelneb täht “x”, siis tähendab see, et aine reageerib ohtlikult veega.

Reale numbrikombinatsioonidele on antud kokkuleppeliselt eritähendused:

- 20 – inertgaas
- 22 – veeldatud gaas
- 23 – kergestisüttiv gaas
- 223 – kergestisüttiv vedelgaas
- 323 – süttiv vedelik, mis reageerides veega eraldab põlevgaase
- 33 – ülisüttiv vedelik, leekpunktiga < 23°C
- 333 – pürofoorne vedelik
- x362 – süttiv, mürgine vedelik, mis veega reageerides eraldab põlevgaase
- 44 – kõrgendatud temperatuuril sulas olekus olev põlev aine
- 539 – põlev orgaaniline peroksiid
- 55 – tugev oksüdeerija
- 60 – mürgine aine
- 606 – infektsiooni põhjustav aine
- 72 – radioaktiivne aine
- 723 – radioaktiivne põlev aine
- 842 – sööbiv tahke aine, mis eraldab veega reageerides põlevgaase
- x886 – väga sööbiv aine, mis reageerib ohtlikult veega
- 90 – mitmesugused ohtlikud ained.

Ohtlike ainete ÜRO numbrid

Ohtlike ainete ÜRO numbrid näitavad ohtlikule ainele või ainegrupile omistatud tähist ÜRO registris. ÜRO numbrite eelis on see, et nende abil välditakse ainete pikkade keemiliste nimetuste kirjutamist (number on nime asemel). Puuduseks on aga see, et sageli ei ole numbril järgi aine üheselt identifitseeritav, st üks ÜRO number võib tähistada tervet ainegruppi. ÜRO numbreid kasutatakse näiteks ohtlike veoste märgistusel ning keemiaõnnetusele reageerimisel vajaliku informatsiooni saamiseks. Ohtliku aine või eseme ÜRO numbrite nimekiri on toodud MKM 14.12.2001.a.määruse nr 118 lisas 1. ÜRO numbrite järgi saab teha otsingut ohtlike ainete andmebaasist (kataloogist).

Aine ohtu identifitseeriv number koos igale ohtlikule ainele antud ÜRO-numbriga kantakse mustas kirjas oranžile ohtliku veose märgile 30x40 cm, kus on kaks rida numbreid. Ülemised numbrid kujutavad endast ohtu (näitab ohuklassi), alumised – ohtliku aine tunnust. Kui ülemise rea esimene ja teine number on samad, siis näitab see antud ohu olulist suurenemist. Näiteks bensiini ohunumber 33 näitab suuremat tuleohtu

kui diislikütuse ohunumber 30. Viimane number ülemiseks real (teine või kolmas) näitab aine teisi ohte, kusjuures numbritel on samad tähendused nagu ohuklassi numbritelgi.

Märgilt saab välja lugeda ainult suuremaid ohte, see ei tähenda veel seda, et teisi pole !

Alumine number näitab antud aine või ainegrupi ÜRO numbrit (UN nr)

Veokitel, mis veavad pakendis ohtlikke aineid on ohumärk üldjuhul ilma numbriteta.

Näited ohtlikest veostest ja tunnusmärkidest (ülemine nr / alumine nr)

33 / 1203 – bensiin (väga kergest süttiv vedelik)

30 / 1202 – diislikütus (kergestisüttiv vedelik)

23 / 1978 – propaan (kergestisüttiv gaas)

268 / 1005 – ammoniaak (mürgine ja sööbiv gaas)

268 / 1017 – kloor (väga mürgine ja sööbiv gaas)

225 / 1073 – hapnik (sügavalt jahutatud, oksüdeerivate omadustega)

33 / 1090 – atsetoon (väga kergesti süttiv vedelik)

336 / 1230 – metanool (väga kergesti süttiv vedelik)

x423 / 1428 – naatrium (tahke aine, reageerib ohtlikult veega, eraldab kergestisüttiva gaasi)

80 / 1789 – soolhape ehk kloorvesinikhape (sööbiv aine)

80 / 1824 – naatriumhüdroksiid, lahus (sööbiv aine)

X886 / 1831 – väävelhape, suitsev, eraldub SO₃ (väga sööbiv aine, mürgine, veega kokkupuutumisel toimub äge eksotermiline lahustumisprotsess)

80 / 1832 – väävelhape, lahus, kasutatud (sööbiv aine)

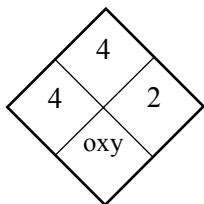
22 / veeldatud lämmastik (jahutamise ja veeldatud gaas, lammatava toimega)

885 / 2031 – lämmastikhape, kontsentreeritud (väga sööbiv aine, tugev oksüdeerija)

2.6. Lühiülevaade Ameerika Ühendriikide seadusandlusest

Ohtliku ainega seotud õnnetuse korral on äärmiselt oluline ohtlikkuse kiire määramine. Sellel eesmärgil on välja töötatud NFPA (*National Fire Protection Association, Boston, Massachusetts, USA*) poolt nn ohu ruut, mis kujutab neljaosalist ruutu, milles igal osal on eri värv, mis väljendab erinevaid ohte (joonis 2.10).

Sinine – terviseoht (vasakpoolne ruut), punane – tuleoht (ülemine ruut), kollane – aine reaktiivsus, stabiilsus (parempoolne ruut) ja valge – täiendava info jaoks (alumine ruut). Ohu suurust hinnatakse numbritega 0–4, kusjuures suurem number tähendab suuremat ohtu. Ameerika Ühendriikides on rohkem kui 30 põhilist föderaalset seadust, mis käsitlevad kontrolli ohtlike ainete üle alates nende tootmisest, transpordist, kasutamisest kuni jäätmete ladustamiseni. NFPA kood on märgitud ka ohtlike ainete kataloogist saadava ohtliku aine kaardil.



Joonis 2.10. Mingi ainega seotud potentsiaalseid ohte võib kindlaks teha, kasutades värvinumbri koodisüsteemi esitatud rombikujulisel diagrammil. Ohu suurust väljendavad numbrid nullist (oht puudub) neljani (maksimaalne oht). Antud ainet iseloomustab number 4 vasakul, mis näitab, et ekspositsiooni korral võib järgneda surm või raske haigus; ülemine 4 näitab, et aine aurustub toatemperatuuril ja süütamisel põleb; ja 2 paremal näitab, et materjal on normaaltingimustel ebastabiilne, kuid ei plahvata.

2.6.1. Majapidamistoodete sisu ja märgistamine

Viis seadust mõjustavad tarbijatele kodumajapidamises kasutamiseks müüdavate toodete sisu identifitseerimist. *Föderaalne ohtlike ainete akt* määratleb ohtlike ainete märgistamise nõuded teatud ainetele, mida tõenäoliselt võib leida majapidamistoodete koostises; neid aineid nimetatakse ohtlikeks aineteks. Tervisekaitse ametil on õigus täielikult keelata see ohtlik aine majapidamissaaduse koostises juhul,

kui “ainel on selline ohuaste või loomus, et pole võimalik adekvaatset ohumärgistust kirjutada ja ühiskonna tervis ning ohutus on tagatud vaid selliste toodete kõrvaldamisega siseturult”. Selle järgi on ohtlik aine selline aine, mis on väga toksiline, toksiline, korrodeeriv, ärritava toimega, tugev allergeen, eriti kergesti süttiv, süttiv, põlev või rõhku tekitav “juhul, kui selline aine võib põhjustada suurt kahju või rasket haigust igasuguse tavalise või mõistlikkuse piires oletatava kasutamise puhul”. Ohu astet rõhutatakse selliste terminitega nagu “eriti kergesti süttiv” “süttiva” asemel.

Ohtlike aineid sisaldavad tooted peavad olema märgistatud kindla suurusega siltidega, mis tagaks küllaldase esialgse informatsiooni, nagu OHT, ETTEVAATUST või MÜRK. See silt peab sisaldama teavet ka tootesse kätkevad põhiohtudest nagu “Põlev” või “Aurud mürgised”; ning ta peab ära märkima need abinõud, mis on vajalikud ohu vältimiseks toote kasutamisel, nagu näiteks “Kasuta ainult ventileeritavas piirkonnas”. Ta peab ka loetlema kasutatud ohtlike ingredientide nimetused, tegutsemisreeglid esmaabi andmisel, valmistajafirma nime ja asukoha, edasimüügi- või pakendajafirma ning keelu “Hoidke eemal laste käeulatusest” või mõne teise ekvivalentse hoiatuse. Joonisel 2.11 on õige märgistuse illustratsioon puhastusvedeliku aerosooli pakendil, mis on ette nähtud kasutamiseks koduköögis.

OHT; Kaitse kuumuse ja tule eest; Ära torka sisse auku; hoiatustemperatuuridel alla 50 °C.
HOIA EEMAL LASTE KÄEULATUSEST.
SISALDAB NAFTA DESTILLAATE.
ALLA NEELATES KAHJULIK VÕI SURMAV.
Alla neelates ei tohi esile kutsuda oksendamist. Kutsuge kohe arst.
Pihustage ainult hästi ventileeritavas ruumis.
Hoiduge aurude kestvast sissehingamisest.
Sattumisel silma, peske suure hulga veega.

Joonis 2.11. Potentsiaalsed ohud puhastusvedeliku aerosooli kasutamisel koduses majapidamises.

2.6.2. NFPA 704 – USA potentsiaalsete ohtude identifitseerimise süsteem

Kuidas hädaolukorras antud ainega seotud potentsiaalseid ohte ära tunda? Üks viis on 704 süsteemi markeeringu teatud märkide äratundmine ohtlike ainete säilitusreservuaaridel ja teistes kohtades. See süsteem arendati välja Riikliku Tuletõrjeassotsiatsiooni (NFPA) poolt. Paljud tootjad, keemiatööstusettevõtted, haiglad ja kõik ohtlike ainete säilitajad kasutavad nüüd seda süsteemi. Seda kasutatakse ka NFPA märkimist väärivas publikatsioonis pealkirjaga *Ohtlike ainete tulekaitse juhend*. See käsiraamat on eriti kasulik materjalide teatud ohtlike omaduste kindlakstegemisel, milliseid tuleb hädaolukordades arvestada. 704 süsteem teeb kindlaks kolme ohu suhtelise astme, mis on antud materjaliga seotud; oht tervisele, põlevus ja keemiline reaktiivsus. See teostatakse ühe numbriga kasutamise nullist neljani iga omaduse jaoks. Vastavad numbrid on asetatud rombikujulise diagrammi ülemisse kolme ruutu, nii nagu on näidatud joonisel 2.10. NFPA soovib igale omadusele vastava värvikoodi kasutamist; terviseohu jaoks sinist, tuleohu jaoks punast ja kollast keemilise reaktiivuse tähistamiseks alustades vasakpoolsest ruudust ja liikudes kellaosuti suunas. Numbrite tähendus vastavate omaduste jaoks on esitatud tabelis 2.3. Märkigem, et antud omaduse intensiivsus kasvab nullist neljani. Number 0 tähendab, et ohtu pole, number neli tähistab suurimat võimalikku ohtu.

704 süsteemis kasutatakse ka nelja erisümbolit, mis paigutatakse vajaduse korral alumisse ruutu, mis on värvitu; radiatsiooniohu sümbolit, mis sarnaneb propelleriga, mis näitab, et antud materjal on radioaktiivne; tähte W, mille tsentrist on joon läbi tõmmatud (\overline{W}), mis hoiatab kokkupuute eest veega; tähti OXY, mis näitab, et materjal on oksüdeerija; ning tähte P, mis osutab, et materjal võib autopoolümeriseeruda.

Tänapäeval leiame materjalide ohutuslehel sageli selliseid NFPA tähistusi ühe informatsioonikomponendina. Väga sageli on ohtlike ainete kinnised reservuaarid märgistatud 704 rombidega. Kuid kas tööstust võib alati usaldada selles, et nad ilma eranditeta varustavad oma tooted vajaliku informatsiooniga ilma, et oleks vaja päästejõudude sekkumist?

Ohtlike ainete edaspidises käsitluses on aine juures vastav 704 romb.

TABEL 2.3. NFPA tervise, süttivuse ja reaktiivsuse signaalkoodid.

Tervisekahjulikkuse määratlemine		Süttivuse määratlemine		Reaktiivsuse (stabiilsuse) määratlemine	
Ohukoodi värv; SININE		Ohukoodi värv; PUNANE		Ohukoodi värv; KOLLANE	
Signaal	Võimaliku kahjustuse liik	Signaal	Materjalide võime põleda	Signaal	Energia eraldamise võime
4	Materjalid, mis väga lühikese ekspositsiooni jooksul põhjustavad surma või raskeid kahjustusi, isegi, kui osutatakse kiiret meditsiinilist abi	4	Materjalid, mis kiiresti või täielikult aurustuvad atmosfäärirõhul ja toatemperatuuril või, mis kiiresti dispergeeruvad ja põlevad	4	Materjalid, mis ise võivad plahvatada või plahvatusel laguneda või reageerida toatemperatuuril
3	Materjalid, mis lühikese ekspositsiooni korral põhjustavad raskeid ajutise või alalise kahjustuse isegi, kui osutatakse kiiret meditsiinilist abi	3	Vedelikud või tahkised, mida saab süüdata peaaegu kõigis ümbritseva temperatuuri tingimustes	3	Materjalid, mis on ebastabiilsed ja võivad plahvatada või reageerida plahvatusel tekkega, kuid selleks on vaja tugevat allikat-tekijat, või mida tuleb kuumutada rõhu all või, mis reageerivad veega plahvatusel tekkega.
2	Materjalid, mis suurtes kontsentratsioonides või pikaajalisel ekspositsioonil võivad põhjustada ajutise tervisehäire või alalise kahjustuse, kui ei osutata kiiret meditsiinilist abi	2	Materjalid, mida tuleb plahvatusel tekkeks mõõdukalt kuumutada või eksponeerida kõrgetele temperatuuridele.	2	Materjalid, mis ise on tavaliselt ebastabiilsed ja millega toimuvad aegedad keemilised muundused, kuid mis ei plahvata. Samuti materjalid, mis reageerivad aegedalt veega või võivad moodustada potentsiaalselt plahvatavaid segusid veega.
1	Materjalid, millele ekspositsiooni korral võivad tekkida ärritused või tühised tervisehäired, isegi kui meditsiinilist abi ei osutata.	1	Materjalid, mida süütamiseks tuleb kuumutada	1	Materjalid, mis ise on stabiilsed, kuid, mis kõrgetel temperatuuridel ja rõhkudel võivad muutuda ebastabiilseks või materjalid, mis reageerivad veega, kuid vähese energia vabanemisega ja mitte aegedalt.
0	Materjalid, mis põlemisel ei kujuta suuremat ohtu, kui tavaline põlev materjal	0	Materjalid, mis ei põle	0	Materjalid, mis on stabiilsed isegi põlengutingimustes ja mis ei reageeri veega

Head käsiraamatud on ka USA Transpordiministeeriumi perioodilised väljaanded “*Emergency Response Guidebook*”.

2.7. Soojuse ülekanne

Soojust defineeritakse energia vormina, mille tekitab molekulide liikumine, mis on väikesed aineosakesed, millest enamik aineid koosneb. Soojus avaldub kolme nähtusena: (a) temperatuuri muutusena; (b) aine füüsikalise oleku muutusena või (c) aine keemilise identiteedi muutusena. Kui need protsessid toimuvad, siis soojust kas absorbeeritakse või eraldub soojus. Protsesse, kus soojus absorbeerub, nimetatakse *endotermilisteks*; protsesse, kus soojust eraldub ümbritsevasse keskkonda, nimetatakse *eksotermilisteks protsessideks*.

Keemiliste reaktsioonide tulemusena ained kaotavad oma identiteedi. Üks aine muundub teiseks. Keemilise reaktsiooniga kaasnevat soojusenergiat nimetatakse *reaktsioonisoojuseks*. Kui aine põleb, nimetatakse reaktsioonisoojust *põlemissoojuseks*. Kui aine lahustub, nimetatakse reaktsioonisoojust *lahustumissoojuseks*.

Õige soojuse kontroll on paljudes tootmisprotsessides suure tähtsusega. Põlemisprotsessidel, nagu söe, bensiini, kütteõlide, puidu, loodusliku gaasi jpm. põlemine, eralduva soojuse kasutamine on tohtu tööstusliku tähtsusega.

Põlemisel ja teistel keemilistel reaktsioonidel eralduva soojuse õige kontroll on äärmiselt tähtis ka põlengu kontrollimisel. Põlengud jätkuvad iseeneslike nähtustena ainult juhul, kui eksotermilisel põlemisreaktsioonil on eraldunud küllaldaselt soojust nii, et see asendab põlevat tikku või mõnda muud süüteallikat. Samamoodi, põlenguid ei saa kustutada enne, kui kasutatakse mõnda vahendit soojuse vähendamiseks või eemaldamiseks.

Ühendriikides kasutatakse tavaliselt kahesuguseid soojuse mõõtmise ühikuid: Briti soojusühikut (Btu) ja kalorit (cal). Üks Briti soojusühik kujutab endast soojushulka, mis on vajalik ühe naela vee temperatuuri tõstmiseks ühe Fahrenheit'i kraadi võrra, mis on spetsifitseeritud vee maksimaalse tiheduse jaoks (4°C ehk 39°F). Kalorit defineeritakse soojushulgana, mis on vajalik ühe grammi vee temperatuuri tõstmiseks ühe Celsiuse kraadi võrra 14,5° kuni 15,5°ni. Üks kalor on samasuur energiahulk, kui 4,184 džauli. Üks Briti soojusühik võrdub ligikaudu 252 kaloriga.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal}$$

Soojust kantakse üle ühelt materjalilt teisele või ühest kohast teise kohta kolmel sõltumatu viisil: juhtivuse, konvektsiooni ja kiirguse teel. Need viisid on väga olulised tule leviku mõistmiseks.

2.7.1. Juhtivus

Hõbelusika vars kuumas kohvis kuumeneb kiiresti, kuigi varre puudutatav osa kohviga otseselt kokku ei puutu. Soojuse ülekannet kahe või enama objekti vahel – kohvilt lusikale ja lusikalt sõrmedele, nimetatakse *juhtivuseks*.

Iga materjal juhib mingil määral soojust, kuid ainete omadus soojust juhtida erineb suurel määral. Kõige paremini juhivad soojust metallid nagu hõbe, vask, raud ja alumiinium. mittemetallid nagu klaas ja õhk ei juhi hästi soojust.

2.7.2. Konvektsioon

Soojus võib üle kanduda aine ühest kohast teise või ka kahe või enama aine vahel nende koostisosade segunemise tulemusena. See juhtub näiteks siis, kui me lisame külma koort kuumale kohvile või kui soojendame pliidi suppi. Segunemise tulemusena toimuvat soojuse ülekannet aine sees või erinevate ainete vahel nimetatakse konvektsiooniks.

Konvektsioon on vastutav sooja õhu tsirkulatsiooni eest soojusallikalt suhteliselt külma ruumi. Võib-olla olete kuulnud, et soojus tõuseb ülespoole. Tegelikult tähendab see seda, et soe õhk tõuseb ülespoole. Kuna õhk pärineb soojaventiilist, tõuseb ta üles lae poole, sest ta tihedus on väiksem kui külmal õhul. Jahe õhk laskub sooja õhu kohale ning, olles soojenenud, tõuseb samuti lae poole. Soe ja külm õhk vahetavad sel viisil kohti, tekitades ruumis õhuvoolu. Konvektsiooninähtus esineb seetõttu, et ainele mõjub gravitatsioon. Kui gravitatsioon võrdub nulliga nagu näiteks avakosmoses, ei saa konvektsiooni esineda ilma, et seda kunstlikult esile kutsutaks. Kui tuli põleb Maal, transporditakse põlemisproduktid konvektsiooni tõttu leegist eemale ja nad hajuvad ümbritsevas atmosfääris; nullgravitatsiooni puhul jäävad põlemisproduktid põlemistsooni, kus nad varsti leegi kustutavad.

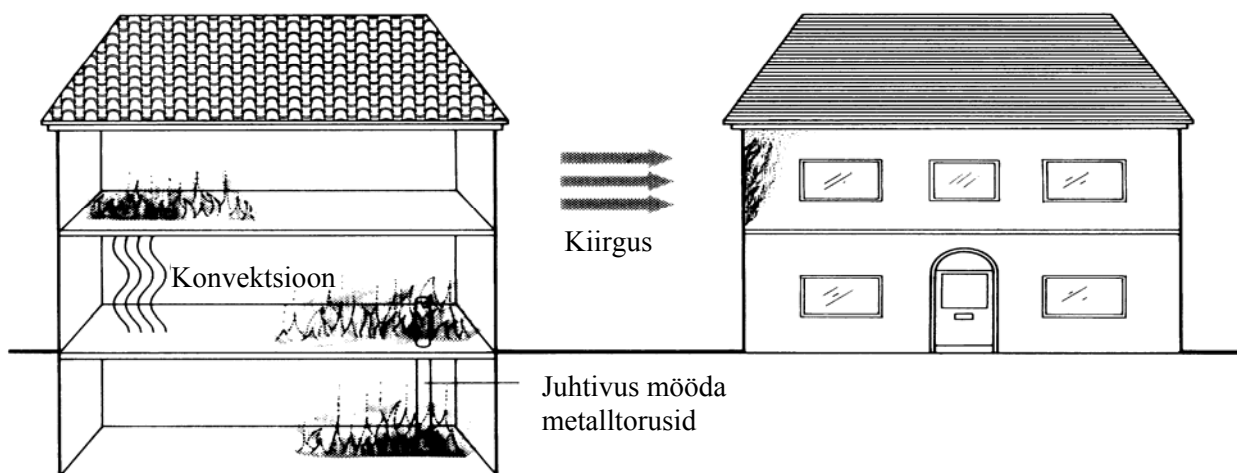
2.7.3. Kiirgus

Kujutage ette laes rippumas 200 W elektrikipni. Lülitades valguse välja ja hoides käsi pirmi *all*, tunnete soojust. See soojuse ülekande pinnilt meie kätele ei saa toimuda konvektsiooni tõttu, sest soojad õhumassid tõusevad ülespoole. See ei saa toimuda ka juhtivuse tõttu, sest õhk pirmi ja meie käte vahel on mittemetall ja seega halb soojusjuht. Kolmas viis soojuse ülekandeks on *kiirgus*. Erinevalt juhtivusest ja konvektsioonist võib kiirgus esineda ka siis, kui puudub materiaalne kontakt objektide vahel. See mehhanism on vastutav Maa soojendamise eest Päikese abil, kusjuures soojus liigub läbi maailmaruumi.

Kõrgetel temperatuuridel kiirgavad kõik kehad soojust. Kui keha temperatuur on üle 500°C, muutub kiirgus nähtavaks. Põlevad leegid, hõõgav süsi ja sulametall on selliste materjalide näiteks, mis on nii kuumad, et kiirgavad nähtavat kiirgust. Kuumad kehad kiirgavad ka alla 500°C temperatuuril, kuid see on infrapunane kiirgus, mida me ei näe.

Nagu näitab joonis 2.12, aitavad juhtivus, konvektsioon ja kiirgus kaasa vabalt põlevate tulede püsimisele ja levikule; kuid põhimõtteliselt on vastutavad konvektsioon ja kiirgus. Konvektsioon aitab loomulikult kaasa külma ja kuumade õhu segunemisele kogu põlemisruumis. Kui kuum õhk tõuseb ülespoole, kantakse soojus üle põlemisele kaasatud materjalile. Kui see materjal kuumeneb küllaldaselt, siis ta süttib. Samal ajal voolab põlemispiirkonda kuumade õhu asemel jahe õhk. See liikumine on turbulentsne ja seda mõjustab oluliselt külmade ja kuumade gaaside tiheduste erinevus. Kiirgus mõjustab tule levikut soojuse ülekande teel, sageli lateraalselt s.o tuli kandub põlemistsoonist üle ümbritsevale materjalile.

Soojuse ülekanne võib mõjustada ka tuletõrjebraigaadi tegevust. Sissehingatav kuum õhk põhjustab väsimust, takistades rutiinsete füüsiliste kohustuste läbiviimist. Sissehingatav kuum õhk vähendab ka inimese võimet vastu võtta õigeid otsuseid. Mõnikord võib sissehingatav kuum õhk põhjustada ka kopsukahjustusi, omada pikaajalisi tervistkahjustavaid mõjusid või põhjustada isegi surma.



Joonis 2.12. Juhtivus, konveksioon ja kiirgus aitavad kaasa tule levikule. Vasakul asetsevas hoones on põleng kandunud juhtivuse teel mööda metalltorustikku keldrist esimesele korrusele. Konveksiooni teel on põleng kandunud teisele korrusele ja radiatsiooni teel kõrval paremal asetsevasse hoonesse.

2.7.4. Soojuse arvutamine

Kaks või enam ainet erinevad üksteisest soojushulga poolest, mis on vajalik sama suure massi antud ainete teatud kindlaks temperatuuri tõusuks. Seda soojushulka nimetatakse mingi aine soojusmahtuvuseks ehk soojuse sisalduseks. Teda väljendatakse järgmistes ühikutes Btu/nael^oF või cal/g^oC. Mõnede tavaliste vedelike soojusmahtuvused on esitatud tabelis 2.3.

Tabel 2.3. Mõnede tavaliste vedelike soojusmahtuvused.

Vedelik	Soojusmahtuvus (cal/g ^o C või Btu/nael ^o F)
Atsetoon	0.506
Benseen	0.406
Tetrakloorsüsinik	0.201
Kloroform	0.234
Dietüüleeter	0.547
Etüülalkohol	0.581
Metüülalkohol	0.600
Tärpentiin	0.411
Vesi (0° kuni 100 °C)	1.000
Vesi (alla 0° ja üle 100 °C)	0.5

Soojusmahtuvuse väärtused sõltuvad temperatuurist. Vee soojusmahtuvus on näiteks 1.00 Btu/nael^oF 32°F ja 212°F vahel, kuna alla 32 °F ja üle 212°F on see 0.5 Btu/nael^oF.

Mingi aine soojusmahtuvuse suhe vee soojusmahtuvusse samal temperatuuril on dimensioonitu number ning seda nimetatakse selle aine **erisoojuseks** (*specific heat*). Enamiku tavaliste ainete erisoojused on ühest väiksemad.

Soojust võib mingile ainele üle kanda nii, et see põhjustab muutusi selle aine füüsilises olekus või nii, et tõuseb vaid selle aine temperatuur. Soojust, mis ülekandmisel muudab aine temperatuuri, kuid ei põhjusta

füüsikalise oleku muutust, nimetatakse mõnikord **tajutavaks soojuseks** (*sensible heat*). See on määratletud järgmise võrrandiga:

$$Q = m \times C \times \Delta T$$

Q on soojushulk, m on aine mass, C on soojusmahtuvus ja ΔT (delta T) on alg- ja lõpptemperatuuride vahe. Oletagem, et me tahame määrata 100 g vase tundlikku soojushulka, kui seda kuumutada 30° kuni 100° kui vase soojusmahtuvus on antud.

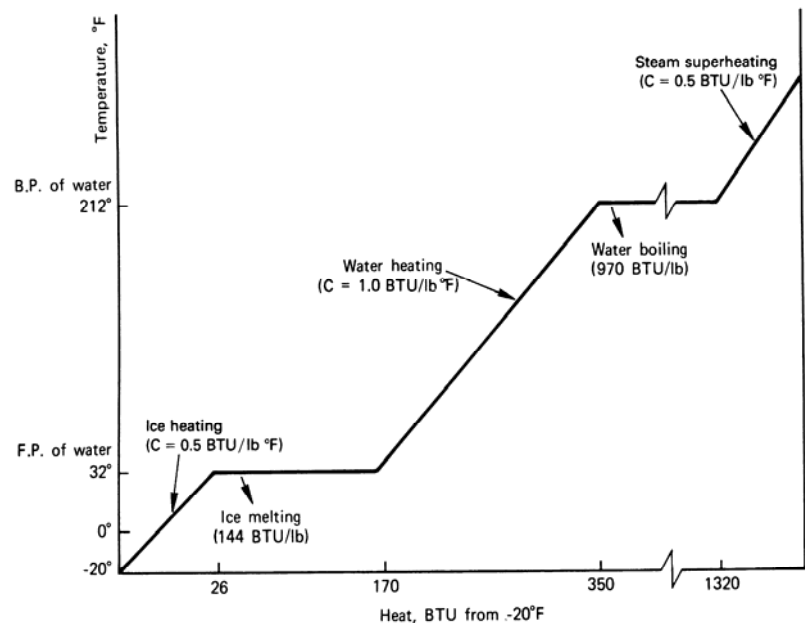
$$\Delta T = 100^\circ - 30^\circ = 70^\circ\text{C}$$

$$Q = 100 \text{ g} \times 0,093 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \times 70^\circ\text{C} = 651 \text{ cal}$$

Aine füüsikalise oleku muutus esineb temperatuuri muutuseta. Kui suhteliselt soe vesi eksponeerida külmale talvetemperatuurile, langeb vee temperatuur kuni 0°C. Kuid seejärel temperatuur ei muutu seni, kuni kogu veemass on jäätunud. Seda temperatuuri nimetatakse vee **külmumistemperatuuriks** (*freezing point*). Soojushulka, mis on vajalik mingi aine massiühiku muutmisel tahkeks selle külmumistemperatuuril nimetatakse **varjatud sulamissoojuseks** (*latent heat of fusion*). Peale külmumist 0°C juures temperatuur väheneb kuni ümbritseva keskkonna temperatuurini. Vee külmumisele tahkeks jääks kaasneb 144 Btu/naela või 80 cal/g vabanemine. **Sulamine** (*melting*) on külmumise vastandprotsess, seega jää sulamisel absorbeeritakse keskkonnast sama suur soojushulk.

Samamoodi võime võtta veemassi ja kuumutada selle 100°C. Kuid siis jääb temperatuur konstantseks, kuni vedel vesi muutub auruks. See on temperatuur, mille juures vee aururõhk võrdub atmosfäärirõhuga 1 atm. Seda nimetatakse vee **keemistemperatuuriks** (*boiling point*). Soojushulka, mis kulub vedelikule auruks muutmisel selle keemistemperatuuril, nimetatakse **varjatud aurustumissoojuseks** (*latent heat of vaporization*). Vee aurustumissoojus on suhteliselt kõrge võrreldes teiste vedelikega, 970 Btu/nael või 540 cal/g. Keemise vastandprotsess on **kondensatsioon** (*condensation*). Seega, auru kondenseerumisel veeks vabaneb sama suur hulk soojust.

Joonis 2.13 illustreerib soojushulka, mis vabaneb keskkonda, kui 1 naela vee temperatuur muutub -20°F kuni 300°F. Pange tähele, et suurim hulk soojust vabaneb selles temperatuurivahemikus, kus vesi aurustub, mille põhjuseks on küllalt suur latentne aurustumissoojus. See seletab ka asjaolu, miks vesi on nii efektiivne tulekustutaja. Veega tuld kustutades võtab vesi põlevalt materjalilt soojust ja aurustub, kulutades iga naela aurustamiseks 970 Btu. See soojus võetakse põlevalt materjalilt, mille temperatuur langeb ümbritseva keskkonna temperatuurini, mis tavaliselt pole põlemise tekitamiseks küllaldane; põleng järelkult kustub. Vett kasutatakse tavaliselt tulekustutajana seetõttu, et ta ei põle, ta on odav ja teda on tavaliselt küllaldaselt, kuid kõige olulisem põhjus, miks vesi on nii efektiivne tulekustutaja, peitub ta võimes võtta põlevalt materjalilt ära soojust. Ja see on nii vaid seepärast, et loodus on varustanud vee suhteliselt suure aurustumissoojusega.



Joonis 2.13. Näitlik Fahrenheit'i temperatuurikõver versus soojushulk Btu-des 1 naela vee jaoks atmosfäärirõhul (14,4 psia või 101,3 kPa; F.P. - külmumispunkt, B.P. - keemispunkt).

Nagu tabelist 2.3 näha, on veel, võrreldes teiste vedelikega ka suhteliselt suur soojusmahtuvus. Suhteliselt suure soojusmahtuvuse tõttu on veel võime absorbeerida kindlas temperatuurivahemikus rohkem soojust, kui enamikul sama massiga vedelikel.

2.8. Vedelike paisumine

Mõned erandid välja arvatud, aine dimensioonid kuumutades suurenevad ja jahtudes tõmbuvad kokku. Kõige enam paisub gaasiline aine, vedelikud paisuvad vähem ja tahked ained veelgi vähem. Vesi on erand sellest reeglist: vesi hakkab paisuma, kui ta jahutatakse alla 4°C.

Ruumala, milleni vedelikud ja tahked ained paisuvad, on määratud valemiga:

$$V_2 = V_1(1 + \alpha \Delta T) \text{ või } V_2 = V_1 + V_1 \alpha \Delta T$$

Siin on V_1 ja V_2 vastavalt materjali alg- ja lõppruumala, ΔT on temperatuuri muutus ja kreeka täht alfa (α) on ruumalamuutuse mõõduks algruumalaühiku ja temperatuurikraadi kohta. Seda nimetatakse *ruumpaisumise koefitsiendiks*. Selle parameetri väärtused mõnede tuntud vedelike jaoks on loetletud tabelis 2.4.

Tabel 2.4. Mõningate tuntud vedelike ruumpaisumise koefitsiendid.

Vedelik	α / °F	α / °C
Äädikhape	0,000594	0,001071
Atsetoon	0,000825	0,001487
Benseen	0,000686	0,001237
Süsiniktetrakloriid	0,000687	0,001236
Dietüüleeter	0,000919	0,001656
Etüülalkohol	0,000622	0,001120
Bensiin	0,000599	0,001080
Glütseriin	0,000280	0,000505
Metüülalkohol	0,000665	0,001199
Pentaan	0,000892	0,001608
Tärpentiin	0,000541	0,000973
Vesi	0,000115	0,000207

Tankid, trumlid ja teised vedelikega ääreni täidetud konteinerid vedelikesisu paisumisel kas voolavad üle või purunevad. See väide on alati õige välja arvatud juhul, kui konteiner ise kas peab rõhule vastu või paisub ise, kompenseerides ruumala suurenemise. Aine hulka, mis jääb konteineril täis olekust puudu, nimetatakse konteineri *vabamahuks*. Seda väljendatakse tavaliselt ruumalaprotsentides.

Kuigi keemiatoodete tootjad on tavaliselt teadlikud vabamahust võib lubatud tolerants olla mitteküllaldane ruumalakasvu kompenseerimiseks, mis tekib põlengutes. Seda võib illustreerida 55-gallonilise terastrumli näitel, mis on ääreni täis benseeni 68 °F (20°C) juures ning mille temperatuur põlengus kasvab 170 °F-ni (77°C).

$$V_2 = 55 \text{ gal} + \left(\frac{55 \text{ gal} \times 0,000686 \times 102^\circ F}{^\circ F} \right) = 59 \text{ gal}$$

See arvutus näitab, et 55 gallonit benseeni paisub kuumutamisel 170°F-ni 4 galloni võrra ehk 7,3% ruumala järgi. Kui benseeni oleks kuumutatud konstantse ruumalaga konteineris, oleks konteiner võinud siserõhu kasvu tõttu lõhkeda.

USDOT nõuab, et põlevate ja korrodeerivate vedelike konteinerid, raudteetsisternid ja autotsisternid ei tohi olla täiesti täis. Transpordiks pakkumisel või vastuvõtmisel peab 110 gallonilistel (ca 500 l) mahutitel olema vähemalt selline vabamaht, et nad poleks täis 130°F (55°C) juures.

USDOT nõuab, et põlevaid vedelikke ei tohi laadida raudteetsisternide kaante alla. Kui tsisterni kaas ise ei taga küllaldast vabamahtu, tuleb selle saavutamiseks jätta vaba ruum tsisterni. Ükski põlevate vedelike transpordiks kasutatav tank või mahuti ei tohi olla täis. Vastavalt USDOTi määrustele põlevate vedelike transpordiks kasutatavate tankide või mahutite vabamaht ei tohi olla väiksem kui 1 mahu%; peab olema küllaldaselt vaba ruumi, et ei tekiks lekkeid või purustusi juhul, kui esineb temperatuuritõus. Paljude spetsiifiliste põlevate vedelike puhul USDOT määratleb minimaalse vabamahtu nende auto- ja raudteetranspordi jaoks.

Kui raudteetsisternides transporditakse korrodeerivaid vedelikke, nõuab USDOT samuti küllaldase vabamahu olemasolu tankis. Kui see pole võimalik, peab vaba ruumi jätma kesta, et võimaldada nõutavat vabamahtu. Tavaliselt on see vabamaht mitte alla 2 mahu% välja arvatud spetsiaalsed USDOTi poolt määratletud raudteetsisternid, kus vabamaht ei tohi olla alla 1 mahu%.

2.9. Süttivus

Põlevad gaasid ja põlevate vedelike aurud süttivad üldiselt kergesti, kui neid õhuga segada ja süüdata. Iga süttiva ja põleva aine jaoks on siiski olemas ülemine ja alumine kontsentratsioon õhus, mille juures nad ei põle. Minimaalset gaasi või auru kontsentratsiooni õhus, millest allpool ta süütamise korral ei põle, nimetatakse **alumiseks süttivuspiiriks** (*lower explosive limit*); maksimaalset kontsentratsiooni, millest ülalpool süttimist ei toimu, nimetatakse **ülemiseks süttivuspiiriks** (*upper explosive limit*). Neid piire väljendatakse tavaliselt gaasi või auru mahuprotsendina õhus.

Näiteks, ksüleeni alumiseks süttivuspiiriks on 1,1 mahu% õhus kuna ülemine süttivuspiir on 7,0 mahu% õhus. Need arvud tähendavad, et ksüleeni ja õhu segu, kus ksüleeni on vähem, kui 1,1% on liiga *lahja* ksüleeni aurude poolest, et põleda; samuti, segu, mis sisaldab ksüleeni üle 7% on ksüleeni poolest põlemiseks liiga *rikas* (*rich*). Öeldakse, et ksüleeni põlemispiirkond on 5,9. Aine *põlemispiirkond* (*flammable range*), mida mõnikord nimetatakse ka süttivuspiirkonnaks on ülemise ja alumise süttivuspiiri numbriline vahe. Niisiis on kõik ksüleeni aurude kontsentratsioonid õhus 1,1 ja 7,0 mahu% vahel põlemis- ehk süttivuspiirkonnas.

Üldiselt tahked ained ja vedelikud tegelikult ei põle vedelas või tahkes olekus. Tegelikult nad eraldavad auru, mis süttivad vaid siis, kui tekib õhuga põlev segu. Mõned põlevad vedelikud ei eralda toatemperatuuril põlemiseks küllaldaselt auru. Sel juhul tuleb vedelikku kuumutada temperatuurini, mille puhul aurude kontsentratsioon õhus on põlemispiirkonnas; siis saab seda segu süüdata.

On olemas minimaalne temperatuur, mille juures vedelikud aurustuvad küllaldaselt, moodustamaks õhuga süttiva segu kas vedeliku pinna lähedal või katseanumas; seda temperatuuri nimetatakse *leektäpiks* (*flash point*). Vedelik ei põle pidevalt leektäpi juures; süttiv segu süttib vaid korraks. USDOT defineerib leektäppi "minimaalse temperatuurina, mille juures aine eraldab põlevaid auru, mis puutudes kokku sädeme või leegiga, süttivad. Leektäppi määratakse spetsiaalse teadusliku aparatuuriga. Vedeliku proov on katseanumas, mida kuumutatakse aeglaselt. Süütamisallikat lähendatakse korduvalt aurufaasile vedeliku kohal. Kui tekib leegike, registreeritakse temperatuur termomeetril. See on vedeliku leektäpp.

Kuigi aine leektäpi kontseptsioon on kasulik vedelike süttivuse kirjeldamisel, pole sel terminil tavaliselt tähendust rakendatuna põlevatele gaasidele ja tahketele ainetele. Gaase pole toatemperatuuril vaja süütamiseks kuumutada. Tahkeid aineid on aga vaja kuumutada mingi minimaalse temperatuurini, et nad süütamisel süttiksid; tahkete ainetel puhul nimetatakse seda temperatuuri *süttimistemperatuuriks*.

Kui põleva vedeliku temperatuur tõuseb üle leektäpi, saabub temperatuur, mille juures tekib stabiilne põlemine. Seda temperatuuri nimetatakse *leekpunktiks* (*fire point*) (*süttimistemperatuuriks*). Leekpunkt on paljude vedelike puhul kõrgem kui leektäpp. Kui põleva vedeliku temperatuuri edasi tõsta, saavutatakse minimaalne temperatuur, mille juures esineb stabiilne põlemine ilma, et selleks oleks vaja süütamisallikat; seda nimetatakse isesüttimistemperatuuriks (*autoignition point*). Ksüleeni puhul on leekpunkt 111,2°F ja isesüttimistemperatuur 924°F.

Süttivuse ja leekpunkti vastastikune seos on ilmne teatud NFPA definitsioonides. Näiteks, vedelikku, mille leektäpp on alla 100°F (38 °C) ja mille aururõhk on 100°F juures alla 40 psia (2,7 at) klassifitseeritakse kui klassi I põlevat vedelikku. Klassi I põlevail vedelikel on kolm alamklassi:

1. Klass IA. Need on vedelikud, mille leektäpp on alla 73°F (23°C) ja keemistemperatuur alla 100°F (38°C). Klassi IA põlevate vedelike näiteks on *n*-pentaan.
2. Klass IB. Need on vedelikud, mille leektäpp on alla 73°F ja keemistemperatuur 100°F juures või üle selle. Klassi IB põlevate vedelike näideteks on benseen, bensiin ja atsetoon.
3. Klass IC. Need on vedelikud, mille leektäpp on 73°F või üle selle, kuid alla 100°F. Klassi IC põlevate vedelike näideteks on tärpentiin ja *n*-butüülatsetaat.

NFPA määratleb põleva vedelikuna vedelikku, mille leektäpp on alla 100°F (38°C). Põlevad vedelikud jagatakse järgmistesse klassidesse:

1. Klass II. Need on vedelikud, mille leektäpp on 100°F (38°C) või üle selle, kuid alla 140°F (60°C). Klassi II põlevate vedelike näiteks on petroleum ja kamprioli.
2. Klass IIIA. Need on vedelikud, mille leektäpp on 140°F või üle selle, kuid alla 200°F (94°C). Klassi IIIA põlevate vedelike näideteks on kreosootõlid ja fenool.
3. Klass IIIB. Need on vedelikud, mille leektäpp on 200°F või üle selle. Klassi IC põlevate vedelike näiteks on etüleenglükool.

Leektäppi kasutatakse ka teatud ohtlike jäätmete iseloomustamiseks. (Ohtlike jäätmeid iseloomustab süüdatavus, kui see on vedelik ning ta leektäpp on 140°F (60°C) või alla selle. Ohtlikud jäätmeid, mida iseloomustab süüdatavus, märgitakse EPA ohtlike jäätmete numbriga D001.

2.10. Gaasilise olekuga kaasnevad üldised ohud

Aine kolmest olekust on ainult gaasilist olekut võimalik võrdlemisi lihtsalt kirjeldada. See kirjeldus koosneb gaasi ruumala, temperatuuri ja rõhu vahelisest suhtest.

Iiri füüsik Robert Boyle näitas eksperimentaalselt, et juhul, kui temperatuur jääb konstantseks, on kindla massiga gaasi ruumala pöördvõrdeline ta *absoluutse* rõhuga. Boyle'i poolt läbi viidud konstantse temperatuuri katsed näitavad, et gaasi ruumala ja ta absoluutse rõhu korrutis jääb alati konstantseks. Seda avaldust nimetatakse tavaliselt *Boyle'i seaduseks*, mida väljendatakse matemaatiliselt ühena alljärgnevatest avaldistest:

$$P \times V = \text{konstant}$$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

P ja V tähistavad siin vastavalt rõhku ja ruumala. P_1 ja V_1 on algrõhk ja algruumala ning P_2 ja V_2 on lõpprõhk ja lõppruumala.

Oletame, et me tahame teada, mis on meelevaldse 40 kuupjala gaasi ruumala, kui ta rõhk muutub 14,7 psi-lt 450 psi-ni, kuid temperatuur ei muutu. Kuna me teame, et rõhu suurenemine põhjustab ruumala vähenemise, peab uus ruumala olema väiksem kui 40 kuupjalga. Kasutades Boyle'i seadust, võime me selle ülesande lihtsalt lahendada:

$$V_2 = 40 \text{ ft}^3 \times \frac{14,7 \text{ psia}}{450 \text{ psia}} = 1.3 \text{ ft}^3$$

Prantslased Jacques Charles ja Joseph Gay-Lussac näitasid, et kui gaasi rõhk jääb konstantseks, siis maht suureneb temperatuuri tõusuga. Charles näitas, et gaasi maht on otseses sõltuvuses temperatuurist (Charles'i seadus). Matemaatiliselt:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \qquad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Siin on V ja T vastavalt ruumala ja absoluutne temperatuur. V_1 ja T_1 on algruumala ja algtemperatuur ning V_2 ja T_2 on lõppruumala ja lõpptemperatuur.

Võtku meelevaldne gaas 0°C juures enda alla ruumala 300 ml. Millise ruumala võtab ta enda alla 100°C juures, kui rõhk jääb konstantseks? Peame mees pidama, et muudame Celsiuse temperatuuri absoluutseks. Seega, lähtetemperatuur on 273,15 K ja lõpptemperatuur 373,15 K.

Nüüd saame järgnevalt määrata uue ruumala:

$$V_2 = 300 \text{ ml} \times \frac{373,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 410 \text{ ml} \qquad \text{sest } V_2 = (V_1 \times T_2) / T_1$$

Boyle'i Charles'i seadused saab kombineerida järgmiseks avaldiseks, mis kehtib juhul, kui kas temperatuur või rõhk on konstantsed:

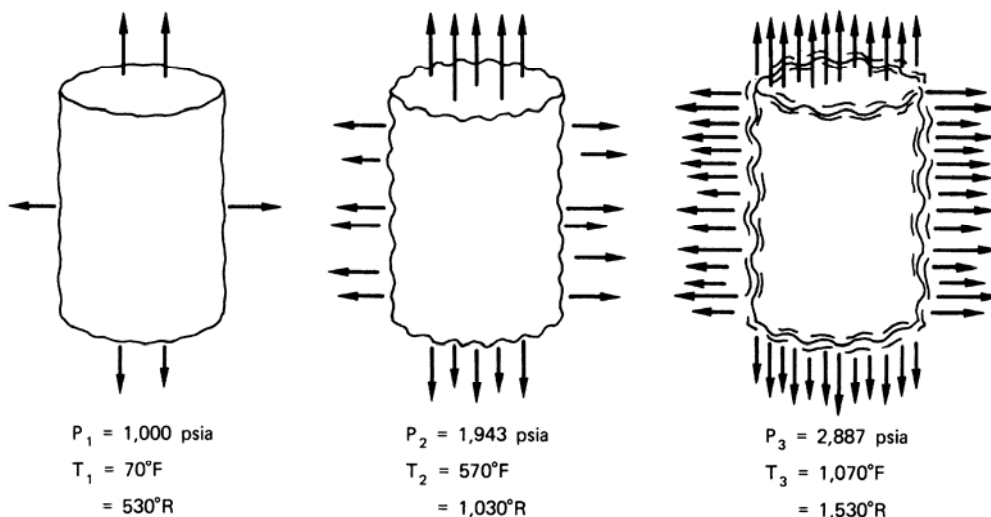
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_2}{T_1} \times \frac{P_2}{P_1} \quad PV = \text{konst.} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Seda nimetatakse tavaliselt *kombineeritud gaasi seaduseks*.

Gaasi ruumala on võimalik hoida konstantne nagu näiteks terasballoonides või muudes mahutites. Sellisel juhul on alg- ja lõppruumala suhe V_1/V_2 võrdne ühega ja kombineeritud gaasi seadus võtab järgmise kuju:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Seda sõltuvust nimetatakse mõnikord *Amontons'i seaduseks*. Kui terasballoni pandud gaasi soojendada, kasvab vastavalt ta rõhk. Rõhu kasvu suurust on kujutatud joonisel 2.14. Esimene mahuti sel joonisel on 1 000 psia (68 at) juures normaalsetel toatingimustel 70°F (21°C). Teine mahuti sisaldab samasugust hulka gaasi, mis on soojendatud 570°F (300°C); selle rõhk peaaegu kahekordistub. Kolmas mahuti sisaldab samasugust hulka gaasi, mis on soojendatud 1070°F (593°C); selle rõhk on peaaegu kolmekordistunud võrreldes algolekuga. Sellised temperatuurid võivad ette tulla põlengus. Et vabaneda kõrgetel temperatuuridel siserõhu poolt tekitatud pingest, ballonid lõhkevad sageli.



Joonis 2.14. Temperatuuri mõju konstantse ruumalaga gaasile, nagu see on trumlis või balloonis.

Gaasi temperatuuri kasv 500°F (260 °C) võrra põhjustab peaaegu kahekordse siserõhu tekke, mis sageli põhjustab ballooni purunemise. Et kindlustada stabiilsus, peavad surugaaside ballonid olema seotud või aheldatud seina või mõne muu püsiva struktuuri külge. Kui neid ei kasutata, on ballonid kaetud peaga. Alati tuleb hoiduda surugaaside paigutamisest soojus- või süüteallika lähedusse.

Paljude muude gaaside hulgas on hapnik, vesinik, lämmastik ja õhk gaasid, mida hoitakse terasballoonides. Üldiselt tuleb neid hoida püstiasendis, kinnitatuna ning kaitstuna kõrgete temperatuuride toime eest. Sellistes toatemperatuuri tingimustes on nad üldiselt hoitud ohutult. Kui siiski gaasiballone kuumutada umbes 130°F (54°C), lõhkevad gaasiballoonid tõenäoliselt, mis tavaliselt toimub nende ventiilide juurest põhjustel, mida käsitlesime. Juhul, kui nad on kinnitamata, võivad nad lennata nagu raketid, võimalik, et sadu meetreid.

USDOT nõuab paljude gaasiballoonide märgistamist *teenindusrõhuga (service pressure)*. See on spetsiifilist tüüpi USDOTi poolt heaks kiidetud gaasiballoonidele rakendatav lubatud rõhumarkeerimine. Näiteks, ballonide teenindusrõhk, mis on markeeritud DOT 3A1800, on 1800 psig. Et ohutust kindlustada, ei tohi ballonisisu rõhk 70°F juures teenindusrõhku ületada. Enamgi, USDOT nõuab, et tegelik rõhk ballonides 130°F juures ei tohiks ületada viit neljandikku teenindusrõhust, välja arvatud atsetüleen, veeldatud lämmastikoksiidi ja veeldatud süsinikdioksiidi ballonid.

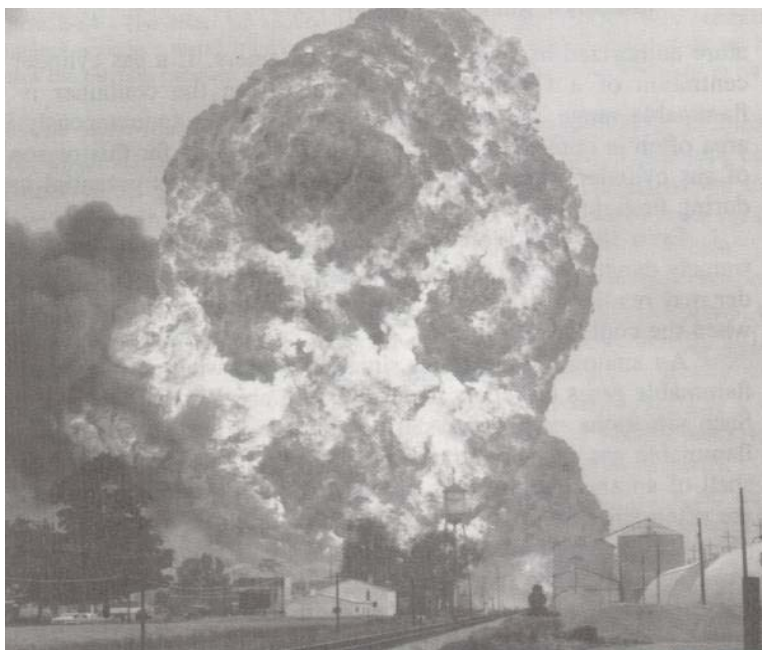
Temperatuuridel üle 130°F (54°C) tuleb gaasiballone käsitseda potentsiaalsete pommidena, sest nende sisu on kõrgemal temperatuuril, kui USDOT on lubanud gaasiballoonidele. Kui gaasiballoon lõhkeb, on sealt

eralduv gaas tavaliselt süttimispiirides. Õhu segunedes toimub isesüttimine. Kogu ala on sageli otsekohe leekides. Sel põhjusel kujutab gaasiballoonide lõhkemine üht kõige tõsisemat põlengutes ettetulevat ohtu.

Isegi balloonide lõhkemine, kus hoitakse mittepõlevaid gaase, võib olla erakordselt ohtlik. Kuigi need gaasid ei põle, võib igasugune gaasiballooni lõhkemine kaasa tuua ümbruses purustusi, mida põhjustab gaasi paisumisel vabanev jõud.

Analoogne ohuolukord tekib, kui raudteetsisternid, mis sisaldavad rõhu all olevaid põlevaid gaase või auru sattuvad leekidesse või põlengusse. Selline olukord võib tekkida raudtee ja veoauto kokkupõrkes või kui gaasi- või auruleke süttib ja leegid ulatuvad kõrvaloleva rõhu all oleva mahutini. Gaase transportitakse sageli raudteetsisternides rõhu all nii, et nad tegelikult on kahes faasis. Raskem vedelfaas on tsisterni põhjas, gaasiline faas on aga vedeliku kohal. Kuigi USDOTi poolt heakskiidetud raudteetsisternidel on kohustuslik sisseehitatud ventilatsioonisüsteem, pole see tavaliselt suuteline leevendama kiiret ülerõhust tingitud siserõhu tõusu.

Nõrgestatud kestaehituse ja siserõhutõusu kombinatsioon tingib auru momentaalse vabanemise ja süttimise. Seda nähtust nimetatakse BLEVEks (hääldatakse “bleeve”), mis on lühend sõnadest *boiling liquid expanding vapour explosion* – keeva vedeliku paisuvate aurude plahvatus. BLEVE näide on esitatud joonisel 2.15, pange tähele ta suurust, võrreldes joonise keskel oleva veetorniga.



Joonis 2.15. BLEVE tekib, kui süttivat vedelikku kiiresti kuumutada suhteliselt kõrgete temperatuurideni võrreldes ta keemistemperatuuriga. Tavaliselt pole kaubatsisternide ventileerimisseade suuteline leevendama tohutut siserõhu tõusu, mis tekib aurude paisumise tõttu. Tsistern puruneb, mis toob kaasa tohutu tulekeraga plahvatuse.

Kui põlenguleegid juba puudutavad tsisterni kesta, on iga hetk oodata BLEVEt. Kogemused näitavad, et kui tsisterni ei jahutata, tekib metallstruktuuri viga 10 kuni 30 minutit pärast esimest leegipuudet. Kus vähegi võimalik, tuleb igal juhul ennetada BLEVE teket. Tuletõrje põhitaktika on juhtida veejuga kõige haavatavamatesse kohtadesse; tsisterni ülemisse ossa (aurufaasi alasse) ja kohta, kus leegid puutuvad kokku tsisterniga. Efektiivseks tsisterni jahutamiseks tuleks rakendada vett kiirusega 500 gal/min (2 270 l/min).

BLEVE ohtu tuletõrjujatele, pealtvaatajatele ja omandusele pole võimalik üle hinnata. Tsisterni tükid võivad lennata kui mürsukillud sadade meetrite kaugusele igas suunas, põhjustades surma või raskeid vigastusi. Lähedal asuvad ehitised purunevad sageli nende lendavate kildude ja kiirgusest tingitud sekundaarsete põlengute tõttu. Kuna risk tuletõrjepersonalile on suur, on robotmonitoride kasutamine veega kustutamisel endastmõistetav. Tabelis 2.4.a on toodud veeldatud naftagaaside (LPG) süttimisel (BLEVE) tekkiva tulekera mõjualad.

Tabel 2.4.a Tulekera mõjualad.

Ohuallikas	LPG mass[kg]/maht[l]	Tulekera läbimõõt [m]	Ohutu kaugus [m]
Väike LPG mahuti	9 / 19	12	48

Suur LPG mahuti	45 / 95	21	84
Kommertsmahuti (elurajooni mahuti)	907 / 1893	56	224
Väike LPG autotsistern	3630 / 7570	89	356
LPG tankur (treielri haagis)	18144 / 37850	152	608

2.11. Külmutusainetega seotud üldised ohud

Kõiki gaase saab üle viia vedelikeks ja vedelikke tahketeks aineteks, kui sobivalt alandada temperatuuri ja/või suurendada rõhku. Kõikide gaaside jaoks on siiski olemas temperatuur, millest kõrgemal temperatuuril ainult rõhu abil ei saa neid vedelikeks kondenseerida. Seda temperatuuri nimetatakse *kriitiliseks temperatuuriks*. Näiteks, süsinikdioksiid veeldub küllaldase rõhu rakendamisel kergesti, kui temperatuur on alla 88°F (31,1°C). Kuid üle 88°F ei kondenseeru see gaas ühegi rõhu rakendamisel.

Rõhku, mis on vajalik gaasi veeldamiseks kriitilisel temperatuuril, nimetatakse *kriitiliseks rõhuks*. Süsinikdioksiidi kriitiline rõhk on 73 atm; s.o 73 atm rakendamine süsinikdioksiidile 88°F (31°C) juures põhjustab gaasi veeldumise. Tabelis 2.5 on loetletud mitmete gaaside kriitilised temperatuurid ja rõhud.

TABEL 2.5. Mõnede valitud ainete kriitilised temperatuurid ja rõhud.

Aine	Kriitiline temperatuur		Kriitiline rõhk	
	°C	°F	atm	psi
Ammoniaak	130,0	266,0	115,0	1690
Butaan	152,0	305,6	38,0	558
Süsinikdioksiid	31,1	88,0	73,0	1073
Dietüüleeter	197,0	387,0	35,8	526
Vesinik	-234,5	-390,0	20,0	294
Lämmastik	-146,0	-230,8	33,0	485
Hapnik	-118,0	-180,0	50,0	735
Propaan	96,7	206,0	42,0	617
Vääveldioksiid	155,4	311,7	78,9	1160

Gaase, mis veelduvad madalatel temperatuuridel nimetatakse *krüogeenseteks vedelikeks* ehk *krüogeenideks*. See sõna tuleneb kreekakeelsest sõnast *kyros*, mis tähendab jääkülma. USDOT defineerib krüogeenset vedelikku allajahutatud veeldatud gaasina, mille keemistäpp rõhul 1 atm on alla -130°F (-90°C). Teadust, mis tegeleb nende jääkülmade ainetega, nimetatakse *krüogeenikaks* (sügavjahutustehnika).

Krüogeensete vedelike käsitlemine ja säilitamine nõuab erilist tähelepanu. Krüogeensete vedelike käsitlemisel tuleb silmade kaitseks kanda näokaitset ja käte kaitseks kindaid. Kui juhtub, et kindasse satub vedelikku, tuleb see külmumise vältimiseks kohe käest võtta. Krüogeenset vedelikku säilitatakse tavaliselt Dewar'i anumal, kahekordsete klaasseintega nõus, mille sisepind on hõbetatud. Vedeliku kallamisel ühest nõust teise on vaja silmi ja nahka kaitsta võimaliku kontakti eest vedeliku mahaloksumisel.

USDOT reguleerib ka transpordiks kasutatavate anumate disaini (silindrid, laeva- ja raudteetankid). Need regulatsioonid määratlevad nõuded rõhukontrollisüsteemide, rõhuventiilide ja torustiku jaoks.

Eriti madala temperatuuri tõttu seostatakse neid vedelikke kolme liiki ohtudega.

1. *Suur paisumiskiirus aurustumisel.* Olgu meil selle punkti illustreerimiseks krüogeenne metaan. Kui see aurustub, paisub ta ligikaudu 630 korda võrreldes esialgse ruumalaga. Eelpool selles peatükis vaatlesime, kuidas vedelike aurustumine konteinerites võib tekkiva rõhu tõttu purustada konteineri. Paisumine võib ohustada tervist ka seetõttu, et hingamiseks vajalik õhk asendub gaasiga.
2. *Võime teisi gaase veeldada.* Väga madala temperatuuriga ained võivad teisi aineid veeldada või tahkeks muuta. Isegi õhk muutub mõnede krüogeensete ainete toimel tahkeks. Öhu niiskuse tahkestumine on

krüogeensete ainete käsitlemisel peaoht, sest tekkinud "jää" võib blokeerida ventileerimistorude läbipääsud, mis takistab siserõhu langust.

3. *Võime kahjustada elavkudesid.* Kui kudet eksponeerida küllaldase aja krüogeensele vedelikule, kude tahkub. Selle protsessiga ei kaasne tavaliselt valu, kuid valu ilmneb siis, kui kude sulab. Koe tahkestumine põhjustab vereringe takistust mõjustatud alal. Sulamisel vereringe taastub, kuid suure tõenäosusega moodustuvad vereklombid. Võib moodustuda ka laialdane kudede kahjustus, sest koed on väga vastuvõtlikud bakteriaalsele infektsioonile. Ekspositsioonile krüogeensetele vedelikele võivad kaasneda tõsised nahakahjustused, eriti siis, kui vedeliku erisoojus on suhteliselt suur, nagu näiteks vedela hapniku korral. Need põletused sarnanevad esimese, teise ja kolmanda astme kuumapõletustega sõltuvalt sellest, kui sügavalt koed olid külmunud.

Kui transport meditsiiniautusse ei õigusta viivituseriski, tuleb külmunud kehakoed normaalsele temperatuurile tuua nii kiiresti, kui võimalik. Kiire ülessoojendamine vähendab potentsiaalset kudede kahjustamise riski. Seda on kõige parem teha, loputades mõjustatud piirkonda suure hulga leige veega.

2.12. Tegurid, mis mõjustavad reaktsioonikiirust

Iga keemiline reaktsioon toimub teatud kiirusega, mida nimetatakse *reaktsioonikiiruseks*. Mõnikord eristatakse teatud keemiliste nähtuste kiirusi, nagu *põlemiskiirus*, *korrosioonikiirus* või *plahvatuse* kiirus. Keemikud teevad need reaktsioonikiirused kindlaks eksperimentaalselt, mõõtes reageeriva aine või reaktsiooniproducti kontsentratsiooni muutusi ajas.

Kiirus, millega mingi aine keemiliselt muutub, on sageli seotud ta ohtliku iseloomuga. Olgu näiteks nitroglütseriini plahvatus. Mõni gramm nitroglütseriini laguneb täielikult miljondiku sekundi jooksul. Õnneks ei toimu kõik keemilised reaktsioonid nii kiiresti. Vastasel juhul oleks meil veel rohkem probleeme abi osutamisega keemiliste õnnetuste korral.

Reaktsioonikiirus sõltub vähemalt seitsmest tegurist, millest igaüht käsitletakse eraldi. Põlemiskiiruse puhul märgitakse sobival kohal kõikide nende tegurite mõju.

2.12.1. Materjali iseloom

Tükike valget fosforit süttib ise õhu käes, isegi ilma süüteallika olemasoluta. Kuid tavaliselt enamus põlevaid materjale, millega me kokku puutume, nagu puit, paber, vesinik, magneesium ja väävel vajavad põlema hakkamiseks süüteallikat – sädet, leeki vms. Teisest küljest, mõned ained nagu vesi, süsihappegaas, lämmastik ja vääriskaasid ei põle üldse mitte mingitel tingimustel.

Nimetatud ainete põlemiskiirused varieeruvad nullist kuni mingi lõpliku väärtuseni. Nende ainete individuaalne keemiline loomus tingib selle, et mõned neist süttivad ise, teised põlevad, kui neid süüdata, kolmandad ei põle aga üldse.

2.12.2. Reageerivate ainete peenestamine

Puuhald kaminas ei põle kergesti. Nad tuleb kõigepealt süüdata, tavaliselt soojuse abil, mis tekitatakse teiste väiksemate puutükkide abil. Kuid samast puust tehtud saepuru võib kas ise süttida, teda võib mõne süüteallikaga süüdata ja ta võib põleda plahvatusliku ägedusega. Tegelikult peaaegu igast põlevast ainstest tehtud tolm õhuga segatuna ja sädeme või leegiga süüdatuna plahvatab sageli.

Antud juhul mõjustab reaktsioonikiirust reageeriva aine peenestamine. Üldiselt on nii, et alati, kui pindala suureneb, kasvab reaktsioonikiirus.

2.12.3. Agregaatolek

Kiirust, millega aine reageerib, mõjutab sageli ta füüsikaline olek. See kehtib eriti põlemisreaktsioonide puhul. Üldiselt toimuvad reaktsioonid gaaside vahel kiiremini kui vedelike vahel ja reaktsioonid gaaside ja vedelike vahel kiiremini kui tahkete ainete vahel. Need erinevused esinevad aine struktuuri erinevuste tõttu, gaasilises, vedelas ja tahkes olekus. Gaasides on aine osakesed üksteisest suhteliselt kaugel ja nende vastastikused tõmbejõud on väikesed. See võimaldab soodsat difusiooni. Kuid vedelikes ja tahketes ainetes on nende ainete osakesed kontaktis ja ainemassis üksteisega tihedalt seotud. See takistab kontakti teiste ainete osadega ja vähendab reaktsioonikiirust.

2.12.4. Reageerivate ainete kontsentratsioon

Enne, kui toimub mingi keemiline reaktsioon, peavad reageerivate ainete osakesed üksteisega kokku puutuma. Teisest küljest, osakeste kontakt ei tähenda seda, et keemiline reaktsioon peaks aset leidma. Tõenäosus osakeste kontaktiks suureneb, kui osakeste arv mingis ruumalal suureneb. Teisisõnu, kui samad reageerivad ained asuvad kahes anumal, siis reaktsioonikiirus on üldiselt suurem anumal, kus reageerivate ainete kontsentratsioon on suurem.

Reageerivate ainete kontsentratsioonide suurenemine põhjustab antud reaktsiooni kiiruse kasvu. Nagu eespool märgitud omab reageerivate ainete kontsentratsioon suurt mõju põlemise kiirusele. Juhul, kui põlevate gaaside või aurude kontsentratsioon pole antud materjali *süttivuspiirkonnas*, siis see materjal ei põle.

Ka hapniku kontsentratsioon omab põlemisele mõju. Puhtas õhus merepinna tasemel on hapniku kontsentratsioon 21 mahu%. Enamus õhust, 78 mahu%, koosneb lämmastikust. Järelikult toimib õhulämmastik ainete põlemisel õhus lahjendajana ja tegelikult pidurdab nende põlemiskiirust. Puhta hapniku atmosfääris toimub põlemine alati palju suurema intensiivsusega. Mõned ained, mis on õhus tavaliselt stabiilsed, põlevad spontaanselt puhta hapniku atmosfääris.

2.12.5. Aktivatsioonienergia

Kuigi mõned ained reageerivad kontakti korral spontaanselt, on enamikule ainetest vajalik minimaalne hulk energiat selleks, et nad reageeriks. Näiteks, põlevate tahkiste tükid päikesepaistel atmosfäärihapniku juuresolekul ei hakka lihtsalt põlema. Kui nad aga süüdata, põlevad nad küllalt hästi. Seda minimaalset energiahulka, mis on vajalik keemilise reaktsiooni tekitamiseks, nimetatakse aktivatsioonienergiaks.

Eksotermiliste reaktsioonide korral pole reaktsiooni kulgemise juures pidevalt vaja aktivatsioonienergiat lisada. Aktivatsioonienergiat asendab protsessis vabanev energia. Niisiis, kui põlemisreaktsioonid on tekkinud, jätkuvad nad seni, kuni kas kütus või hapnik on ära tarbitud.

Ka endotermiliste reaktsioonide tekkeks on vaja aktivatsioonienergia olemasolu. Kuid sel juhul ei pea me reaktsioonil lisama üksnes aktivatsioonienergiat, vaid kompenseerima ka reaktsioonist osavõtvate ainete poolt neelatud energia. Endotermiliste reaktsioonide puhul reaktsioon seiskub, kui energiaallikas eemaldada. Olgu näiteks elektrolüüs, protsess, kus aine laguneb elektrivoolu toimel. Elektrolüüs on endotermiline nähtus. Kui vooluahel katkestada, siis elektrolüüs lõpeb.

2.12.6. Temperatuur

Kui reageerivate ainete segu kuumutada, hakkavad nende osakesed kiiremini liikuma. ning see suurendab osakeste kokkupõrke tõenäosust. Kui osakeste liikumiskiirus kasvab, tõuseb vastavalt temperatuur. Kuid reaktsioonikiiruse kasv sel kõrgemal temperatuuril ei sõltu neist lisakokkupõrkeist sama palju, kui lisaarvust osakestest, mis on nüüd küllalt aktiveeritud keemilise reaktsiooni tekkeks. Seega reaktsioonikiirus kasvab temperatuuri tõusuga, sest kõrgematel temperatuuridel on vastavalt suurem arv molekule küllaldaselt aktiveeritud.

Vastavalt klassikalisele keemiaseadusele, temperatuuri tõustes 10°C võrra suureneb reaktsioonikiirus kaks korda. Järelikult, kui reaktsioonisüsteemi temperatuur kasvab 10°C võrra, on kaks korda rohkem molekule aktiveeritud reaktsiooni kulgemiseks. Neli korda rohkem molekule on aktiveeritud, kui temperatuur kasvab 10°C võrra ning kaheksa korda rohkem molekule on aktiveeritud, kui temperatuur kasvab 30°C võrra. Kuigi kõikidel juhtudel on reaktsioonikeskkonnas sama arv molekule, on kõrgematel temperatuuridel nende molekulide arv suurem, millel on küllaldaselt energiat keemilise reaktsiooni toimumiseks.

2.12.7. Katalüüs

Katalüsaator on igasugune aine, millest väike osa mõjustab reaktsiooni kiirust. Järelikult keemilise reaktsiooni käigus ei tarbita katalüsaatorit. Katalüsaatorid tavaliselt suurendavad reaktsiooni kiirust, kuid mõned katalüsaatorid pidurdavad reaktsiooni kulgemist.

Katalüüsi tuntud näide on raua roostetamine, mida katalüüsivad atmosfääri veeaurud. Raud korrodeerub niiskuse juuresolekul märksa kiiremini kui kuivas atmosfääris. Teise katalüüsi näite leiab vesiniku oksüdatsiooni juurest. Vesiniku ja hapniku segu võib olla anumal aastaid ilma, et toimuks märgatavat keemilist reaktsiooni. Kui aga sellesse segusse lisada väike kogus pallaadiumi, toimub plahvatus.

Antud reaktsiooni käigus võib katalüsaatoriga tegelikult toimuda keemiline muutus, kuid ta reageerib siis uuesti sel viisil, et ta keemiline identiteet ei muutu. Katalüsaator ei tee alati läbi keemilist muutust. Sageli

muutub ta füüsikaliselt selle tulemusena, et ühe või mitme reageeriva aine molekulid adsorbeeruvad ta pinnal.

Katalüüs on äärmiselt oluline elusorganismide bioloogiliste reaktsioonide kiiruse regulaator. Se juhul nimetatakse katalüsaatoreid *ensüümideks* (ka *fermentideks*).

2.13. Põlemine ja keemiliste reaktsioonide energetika

Iga keemiline reaktsioon on seotud energiaga. Energia osa pole aga igas keemilises reaktsioonis ilmne.

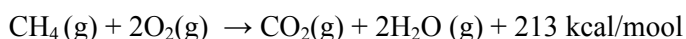
Põlemine on tõenäoliselt ideaalne näide illustreerimaks seost energia ja keemilise reaktsiooni vahel. Põlemine on keemiline reaktsioon, kus energia vabaneb soojuse ja tavaliselt ka valgusena. Kui igapäevapraktikas puututakse kokku põlemisega, öeldakse, et midagi “põleb” või “on tules”. Seega põlemisprotsess ja põlemine on loomulikult samatähenduslikud (*combustion and burning*). Valgust või hõõgust, mis tavaliselt põlemisega kaasnevad, nimetatakse *leegiks*.

Termineid “põlemine” ja “oksüdatsioon” kasutatakse sageli sünonüümselt, kuid tehniliselt on neil väike vahe. Põlemisel ühinevad kaks või enam ainet. Praktikas on üks neist peaaegu alati õhuhapnik, kuid on teada põlemisreaktsioone, mille puhul hapnik ei ole üks reageerivaist ainetest. Mõnede ainete põlemine toimub näiteks kloori atmosfääris. Teame, et oksüdatsioon on keemiline protsess, mis on seotud elektronide kaoga. Põlemine avaldub tulena sel juhul, kui oksüdatsioon toimub suhteliselt suure kiirusega. Seega, põlemist kirjeldatakse mõnikord kui *kiiret oksüdatsiooni*.

Paljud süttivad ja põlevad ained sisaldavad molekuli koostises süsinikku. Kui sellised ained põlevad õhus, ühinevad koostises olevad süsinikuaatomid hapniku aatomitega, moodustades kas süsinikmonooksiidi või süsinikdioksiidi. Kui moodustub süsinikdioksiid, öeldakse, et põlemine oli *täielik*. Kui moodustub süsinikmonooksiid, öeldakse, et põlemine oli *mittetäielik*. Kuid mõnikord süsinikuaatomid ei ühine hapnikuga. Sellise juhul tekib põlemisproduktina *elementaarne süsinik*. Põlengu ajal on see näha musta suitsuna. Süsinik on disperseerunud koos teiste põlemisproduktidega väikeste osadena õhus.

Põlemisel vabanevat energiat nimetatakse *põlemissoojuseks*. Igal kütusel on iseloomulik põlemissoojus, mille mõned näited on ära toodud tabelis 2.6. Põlemissoojusi märgitakse tavaliselt energiaühikutes grammi, naela või mooli põleva aine kohta, nagu Btu/nael, kcal/g või kJ/mool. Suure põlemissoojusega materjalid on head kütused kütteks ning toiduvalmistamiseks.

Põlemisprotsessi näiteks on tavaline metaani põlemine. Selle nähtuse üldiseks kirjeldamiseks võib välja kirjutada võrrandi:



Tabel 2.6. Mõnede tavaliste ainete ligikaudsed keskmised põlemissoojused.

Kütus	Põlemissoojus	
	Btu/nael	kcal/g
Metaan	23 000	13,3
Bensiin	20 000	11,0
Kütteõlid	19 000	10,5
Puit/paber	8 000	4,4
Vesinik	60 000	28,7

Kõigepealt näeme me, et metaan on gaas. Teiseks, märkame, et põlemise tulemusena metaani molekuli ehitusse kuuluvad süsiniku ja vesiniku aatomid muutuvad süsinikdioksiidiks ja veeks. Kolmandaks märkame, et metaani põlemissoojus on 213 kcal /mool; s.o 1 mooli metaani ärapõlemisel eraldub soojuse ja valgusena energiahulk 213 kcal.

2.14. Spontaanne põlemine

Mõnede ainete oksüdatsioon kulgeb väga aeglaselt, esialgu nii, et see on tegelikult märkamatu. Kui sellised ained oksüdeeruvad kinnises ruumis, kus õhu tsirkulatsioon on aeglane, võivad nad absorbeerida reaktsioonisoojuse. Absorbeeritud soojus tõstab nende ainete temperatuuri isesüttimistemperatuurini, mille

juures toimub aine isesüttimine või süttimistemperatuurini. Kuna sellistes tingimustes pole süüteallikas vajalik, nimetatakse põlemist, mis tekib soojuse akumulatsiooni tõttu aeglastes oksüdatsiooniprotsessides, *spontaanseks põlemiseks*.

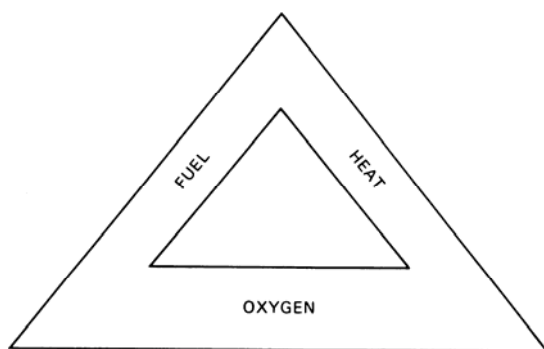
Paljud süttivad ja põlevad taimsed ja loomsed rasvad, nagu linaseemneõli, oksüdeeruvad aeglaselt. Selliseid aineid tuleb alati vaadelda potentsiaalsete spontaanse põlemise allikatena. Õlised kaltsud ja lohkalt hoitud linaseemneõli, värnitsad, lakid ja teised õlipõhjalised värvitooted kuuluvad nende materjalide hulka, mis spontaanselt põlevad.

Sageli ettetulev intsident, mis on seotud selle nähtusega, on tärpentiiniga immutatud räbalad, mis pärast kasutamist on hooletult ära visatud. Kui kaltsud on hooletult hunnikusse visatud näiteks põrandaharja kappi, ei saa soojus hajuda ümbritsevasse keskkonda. Kuumus kontsentreerub kaltsudes ja temperatuur tõuseb riide süttimistemperatuurini. Peagi seejärel kaltsud põlevad.

Spontaanne põlemine võib esineda ka kuivatamata põllumajandussaaduste korral, nagu niiske hein. Niiskes materjalis vahavad mikroorganismid. Nende füsioloogilise tegevuse tulemusena eraldub soojus; sellist soojuse teket nimetatakse *termogeneesiks*. Sellist bioloogilist aktiivsust täiendab keemiline oksüdatsioon, kuni produkti temperatuur on tõusnud ligikaudu 160°F (71°C). Nii kõrgel temperatuuril mikroorganismid ei saa enam elada, kuid jätkub keemiline oksüdatsioon. Kui oksüdatsioonil eraldub soojust rohkem, kui hajub keskkonda, siis produkt põleb.

Loomsete ja taimsete õlide spontaanset põlemist saadab tavaliselt paksu musta suitsu teke. Heina, rohu ja teiste põllumajandussaaduste põlemisele kaasnevad valge suitsu vood.

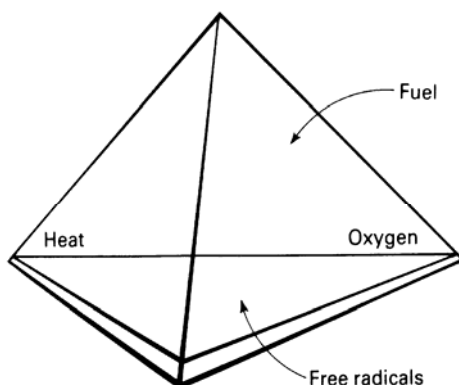
2.15. Tule tetraeder



Minevikus visualiseeriti tule komponente kolmnurga kujul, mida nimetati *tule kolmnurgaks* ja mida on kujutatud joonisel 2.16. Kolmnurga kolm külge kujutavad tavalise põlemisreaktsiooni kolme koostisosa: kütust (*Fuel*), hapnikku (*Oxygen*) ja soojust (*Heat*).

Joonis 2.16. Tule kolmnurk.

Me olime siiani ühel meelel tule kolmnurga kontseptsiooniga. Kuid kuna teadlased on enam teada saanud põlemisprotsesside keerukuse kohta, lisati sellele neljas komponent, mis nõuab seda, et põlemist peaks kujutama neljane kujund. See on tule tetraeder, mida kujutab joonis 2.17. Neljandat komponenti, mis oli vajalik tule täielikuks kirjeldamiseks, nimetatakse *vabaks radikaaliks*.



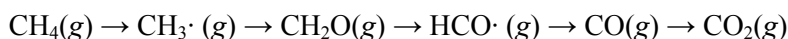
Joonis 2.17. Tule tetraeder, mille neli komponenti on kütus, hapnik, soojus ja vabad radikaalid (*Free radicals*). Tavaline tuli põleb kuni on samaaegselt küllaldaselt kütust, hapnikku, soojust ja vabade radikaalide levikut. Enamgi, põlengud kustuvad, kui eemaldada üks komponent ülejäänud kolmest.

Vaba radikaal on molekuli fragment, millel on üks või enam paardumata elektroni. Olgu meil metaani molekul. Kui üks selle neljast keemilisest sidemest on lõhutud, võib metaani molekulaarstruktuuri kujutada järgmiselt:



Punkt tähistab paardumata elektroni. Kujutatud fragment on *vaba metüülradikaal*.

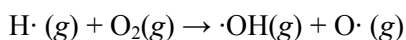
Paardumata elektroni tõttu on vabad radikaalid väga reaktsioonivõimelised. Nii on vabade radikaalide eluiga lühike, omades vaid üleminekuolekut. Sellele vaatamata on vabad radikaalid võimelised algatama väga mitmesuguseid keemilisi reaktsioone, kaasa arvatud põlemine. Nad teevad seda, reageerides teiste olemasolevate vabade radikaalide, aatomite ja molekulidega. Seega nõuab tavaline põlemine nelja komponendi – kütuse, hapniku, soojuse ja vabade radikaalide vastastikust toimet. Juhul, kui kõike nelja komponenti pole samaaegselt olemas õiges proportsioonis, ei saa põlemist esineda. Et illustreerida vabade radikaalide tähtsust põlemisel, vaatleme üksikasjalikumalt metaani põlemist. Keemikud käsitlevad kaasajal metaani põlemist seeria üksikute reaktsioonidena, millest igäühel on osa ahelreaktsioonis. Teiste sõnadega, ühe reaktsiooni saadused aktiveerivad lisamolekule, mis osalevad uutes keemilistes reaktsioonides. Seda individuaalsete astmete järjestust nimetatakse *reaktsiooni mehhanismiks*. Metaani põlemise mehhanism on ülikeerukas. Sellele vaatamata võib mõningaid põlemise mehhanisme kokku võtta järgmiste järjestikuste protsessidena:



Esimese metaani põlemisega seotud mehhanistliku astme kohaselt tekib vaba metüülradikaal ja vesiniku aatom. See aste toimub siis, kui metaani molekul absorbeerib süüteallikast aktivatsioonienergiat. Seda initsieerimisastet võib kujutada järgmiselt:

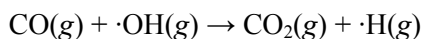
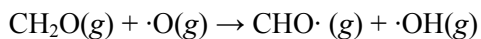
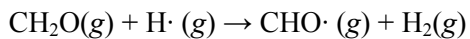
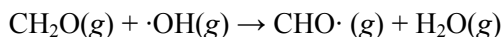
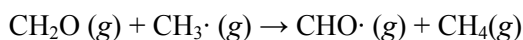
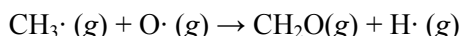
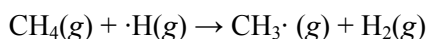
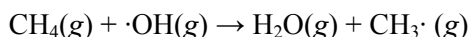


Seejärel vesinikuaatomid reageerivad molekulaarse hapnikuga, moodustades hüdroksüülradikaali ($\cdot\text{OH}$) ja hapniku aatomi ($\cdot\text{O}$).



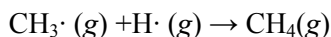
Seda nimetatakse mehhanismi *ahela hargnemiseks*. See on kõige tähtsam metaani põlemise mehhanismi etapp.

Järgmisena toimub seeria reaktsioone, milles vabade radikaalide ja molekulide arv kasvab. Seda reaktsioonide kombinatsiooni nimetatakse mehhanismi levikustaadiumiks, mida illustreerib järgmine reaktsioonivõrrandite rühm:

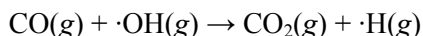


Mitte kõik neist võrranditest pole võrdset tähtsust levikul, kuid iga toodud reaktsioon võib esitatud viisil anda oma panuse radikaalide tekkesse.

Ja lõpuks on mehhanism seotud lõpetamisstaadiumiga, milles vabad radikaalid kombineeruvad. Lõpetamisstaadiumi näiteks võib olla järgmine reaktsioon:



On huvitav märkida, et kuigi molekulaarne hapnik on tavalisel põlemisel peamine reageeriv aine, osaleb ta vaid ühes reaktsiooniastmes: ahela hargnemise astmes. Enamgi, süsinikmonooksiidi muutmisel süsinikdioksiidiks domineerib elementaarne aste, mida väljendab võrrand:



See võrrand illustreerib teist kõige olulisemat reaktsiooni metaani põlemisel.

2.16. Tule kustutamise keemia

Tule tetraeedri kontseptsioon lubab meil lihtsalt kindlaks teha tavalise põlengu komponendid. Samal eesmärgil aitab see kontseptsioon aru saada teatud ainete keemiast, mis on seotud nende kasutamise efektiivsusega kasutamisel tuld kustutavate agentidena. Kõik tule kustutamise mehhanismid põhinevad tule tetraeedri ühe komponendi eemaldamises kolmest.

Igasuguse tuld kustutava agendi põhiomadus on ta võimetus põleda. Igasugune süttiv või põlev aine on kas täiesti kasutu või tal on vaid piiratud kasutusala tule kustutamisel. On olemas neli tavalist tüüpi tuld kustutavaid agente, mis kustutavad efektiivselt kas ühe või enam määratletud põlenguklassidest. Igat tüüpi neist käsitletakse eraldi.

2.16.1. Vesi

Vesi on vesiniku oksiid ja ei ta liida kergesti rohkem hapnikku. Seega on ta mittepõlev aine. Vee efektiivsus tuld kustutava agendina on peamiselt seotud ta võimega aurustudes põlengust soojust eemaldada. Soojuse eemaldamisel jääb tule tetraeedris järele vaid kolm komponenti; järelikult põleng ei saa jätkuda.

Vesi on üldiselt tuld kustutava agendina efektiivne ainult A klassi põlengute puhul. Kuid vett võib mõnikord kasutada B klassi vedelike põlengutel juhul, kui vesi ei segune põleva vedelikuga ja ujub ta pinnal. Vesi võib olla efektiivne tule kustutaja ka neis B klassi põlengutes, kus ta esineb lahjendajana. Kui põlev või süttiv vedelik lahjeneb küllalt suure koguse veega, muutub segu mittepõlevaks. Atsetooni põlemine võib olla põlengu näiteks, mille vesi võib kustutada lahjendamisega. Mõistagi pole kõik vedelikud vees lahustuvad. Järelikult vee kasutamise edukus tuld kustutava agendina sõltub oluliselt sellest, kui hästi vesi lahustub põlevas vedelikus.

Vesi valitakse sageli tule kustutamiseks sel põhjusel, et teda on olemas suhteliselt suurtes hulkades. Siiski pole vesi hea, kõikideks eesmärkideks sobiv kustutusagent. Sageli tekitab vee kasutamine põlengute kustutamisel suurt kahju. Tegelikult võib vee kasutamisest tingitud kahju suuremgi olla, kui tule poolt tekitatud kahju. Kuigi vesi on efektiivne A klassi põlengute kustutamisel, on ta tihedus sageli suurem kui B klassi põlengute vedelikel ning ta ei segune nendega. Seega vajub ta allapoole nende vedelike taset, kus ta pole võimeline tuld kustutama. Vesi rikub ka õrna elektrisüsteemi ja seega pole soovitatav tulekustutusagent C klassi põlengute puhul. Vesi, mis sisaldab lahustunud mineraalsooli, juhib elektrit, mis seab tuletõrjujad elektrilöögi ohtu. Ja lõpuks, vesi võib reageerida põleva materjaliga D klassi põlengutes ja seega tegelikult toetada põlengut selle kustutamise asemel.

Veel on ka see ebasoodus omadus, et paljudes maailma osades võib ta kustutusprotsessil külmuda. Veele võib lisada külmumisvastaseid agente, nagu etüleenglükooli, et hoida teda külmumast temperatuuridel alla -60°F (-51°C). Need vesilahused on siiski sageli kokkupuutes metallpindadega korrodeerivad ja seetõttu on nendega kustutamisel vajalikud spetsiaalsed rõhutekitamise mehhanismid. Ning kui kui antifriisi ja vee segu ei kasutata küllalt suures hulgas, vesi aurustub, pärast mida antifriis võib süttida.

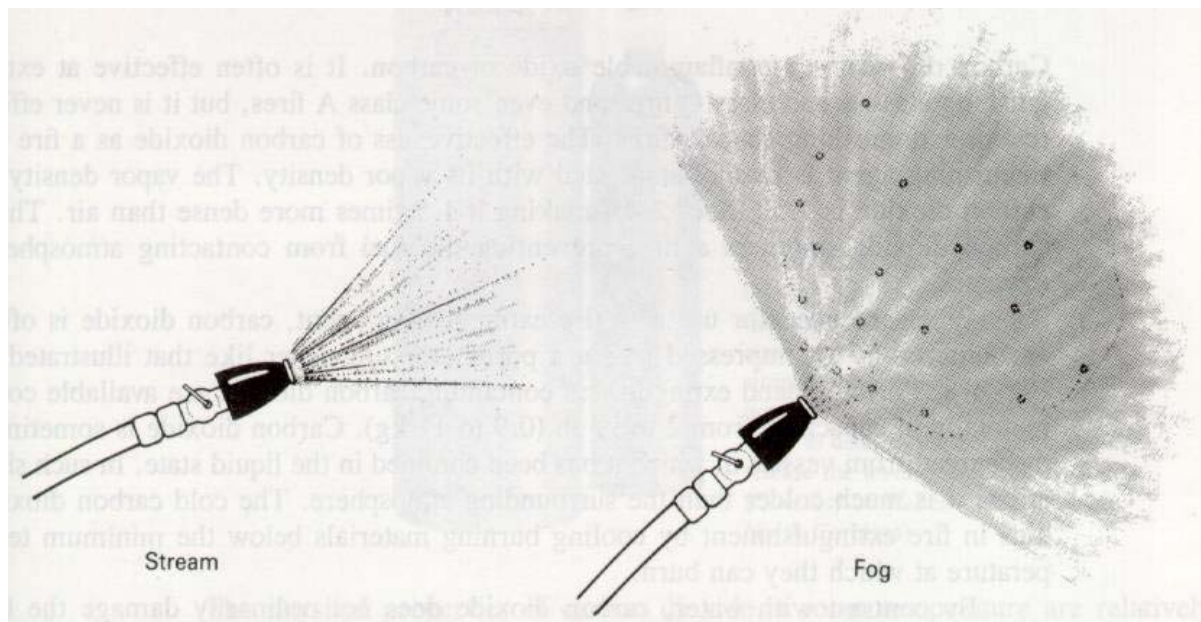
Vee kasutamine põlengutes pole efektiivne ka ta voolavuse tõttu. Enamus põlengus kasutatud vett voolab laiali sinna, kus ta tulega kokku ei puutu ja seega ei aurustu. Seda ebasoodsat omadust saab muuta, kui muuta vee rakendusmeetodit kustutamisel. Joonis 2.18 näitab, et vee efektiivsust saab märgatavalt parandada, kui kasutada teda pihustatult või uduna. Uduosakeste suurenenud pindala viib kiirema aurustumiseni ja seega kiirema soojuse eemaldamiseni põlemiskoldest.

Vee kasutamine on efektiivsem ka geelina või vahuna.

On võimalik toota mitmeid kilesid moodustavaid vahte, mis seovad vett. Nende kasutamise põhimõtteline eelis tuld kustutavate vahenditena on paindlikkus. Vahu voolavust saab varieerida, kui muuta vahtu moodustava agendi hulka veega segamisel. Tulemuseks võib olla vaht, mis on kas viskoosne kui suhkrusiirup või liikuv kui vesi ise. Peamiseks puuduseks vahtude kasutamisel B klassi põlengute

kustutamisel on võimalus, et see küllastab põleva kütuse. Küllastus tekib siis, kui vett lastakse sügavale kütusesse, mitte selle pinnale.

Kuigi kaubanduslikult on saadaval mitmeid vahte tulekustutusvahenditena, peatume siinkohal lühidalt vaid kahel neist. Üht nimetatakse *alkoholivahuks*. Teda kasutatakse sageli põlevate veega mitte segunevate ja veest raskemate vedelike B klassi põlengute kustutamisel. Teda soovitatakse samuti kustutusagendina vees lahustuvate põlevate vedelike põlengute puhul.



Joonis 2.18. Võrdlus vee kasutamisest põlengu kustutamisel pideva joana (*stream*) ja uduna (*fog*). Viimasel juhul on veepiiskade pindala suurem ja nad on võimelised absorbeerima soojust efektiivsemalt kui pidev juga.

Teist populaarset vahuagenti nimetatakse *proteiinvahuks*. Seda materjali valmistatakse looduslikust proteiinainest nagu kalajahust, sarve- või sõrajahust või sulejahust. Tavaliselt sisaldab proteiinvahut 3-6 massi% valgukontsentrati. Proteiinvahul on määrivad omadused. Sel põhjusel kasutatakse proteiinvahut sageli lennuteedel viga saanud lennukite abistamisel maandumisel.

Kõik vahud on kiire toimega efektiivsed tulekustutavad agendid, sest nad toimivad põlengutel katva agendina. Teiste sõnadega, nad moodustavad kütuse ja atmosfääri vahel barjääri, mistõttu põleng ei saa hapnikku.

2.16.2. Süsinikdioksiid

Süsihappegaasi keskkond ei võimalda põlemist (kui põlemistemperatuur pole väga kõrge). CO_2 termiline dissotsiatsioon algab alles u 1 200°C juures: $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$; 50% CO_2 -st laguneb alles 2 600°C juures, kuid vastavalt Le Chatelier'i printsiibile nihkub tasakaal O_2 tekke suunas, kui mõni kõrgtemperatuuril põlev aine (eriti metallid Na, Mg, Al jt) selle pidevalt ära kasutab. Seetõttu ei saa põlevaid metalle jmt aineid kustutada süsinikdioksiidiga. Süsinikdioksiidi kasutatakse 2 tüüpi tulekustutites a) vahukustutid ja b) vedela CO_2 -ga täidetud kustutid.

Vahukustutites tekib gaasiline CO_2 reaktsioonil NaHSO_4 ja happe (H_2SO_4) vahel, kui vastav ampull kustuti töölerakendamiseks purustatakse: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Seda tüüpi kustutite oluliseks puuduseks on märg agressiivne keskkond, mis rikub kustutatavaid esemeid.

Vedela CO_2 kustutid sisaldavad vedelfaasis süsinikdioksiidi kõrgrõhu balloonis. Ventiili avanemisel vedel CO_2 pihustub ja paisub järsult ning seetõttu jahtub, moodustades temperatuuril $-78,5^\circ\text{C}$ tahke *süsihappegaasi lume* (sageli ebaõigesti nimetatud süsihappelumeks), mis tulekoldes sublimeerub (moodustab gaasi, vahepealset vedelat olekut vahele jättes) ega kahjusta kustutatavaid esemeid.

Süsinikdioksiid on süsiniku mittepõlev oksiid. Ta on sageli efektiivne B ja C klassi põlengute ning isegi mõningate A klassi põlengute kustutamisel, kuid ta pole kunagi efektiivne D klassi põlengute kustutamisel. Süsinikdioksiidi efektiivsus tuld kustutava agendina on peamiselt seotud ta aurude tihedusega. Süsinikdioksiidi aurude tihedus on 1,52, mis on 1,5 korda suurem kui õhu tihedus. Seega süsinikdioksiid summutab tuld, takistades kütuse kontakti õhuhapnikuga.

Süsinikdioksiid kustutava agendina, on sageli surugaas portatiivses kustutis. Portatiivsed süsihappegaasi käsitulekustutid on müügil. Mõnikord lastakse süsihappegaasi nõudest, millesse ta on pandud vedelas olekus. Sellisel juhul on ta palju külmem kui ümbritsev atmosfäär. Külm süsinikdioksiid aitab kaasa põlengu kustutamisele põleva materjali allajahutamise temperatuurideni, mille juures nad ei põle.

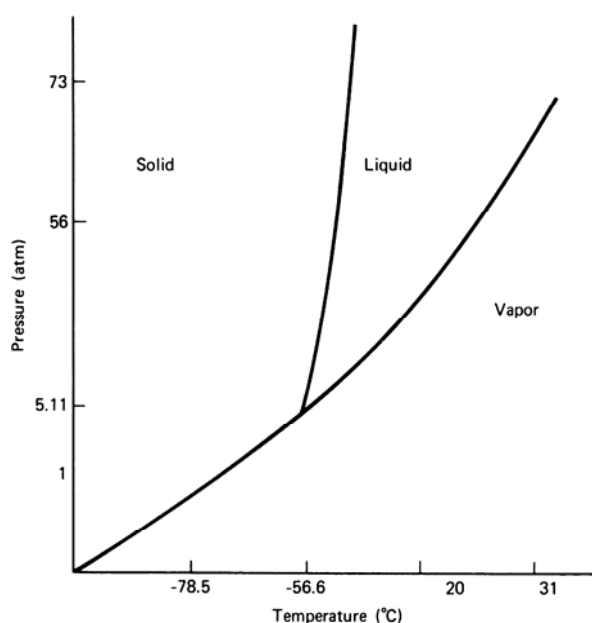
Vastupidiselt veele ei kahjusta süsinikdioksiid tavaliselt põlenguala. Öeldakse, et ta on “puhas” kustutusagent; olles tavalisel temperatuuril ja rõhul gaas hajub ta pärast kasutamist ümbritsevasse atmosfääri. Kuid seda süsinikdioksiidi omadust võib seostada ka ta kasutamise puudustega. See piirab süsinikdioksiidi kasutamist seisvas atmosfääris, nagu hoonete sisemuses. Ka kasutamisel hoonetes peavad tuletõrjujad kasutama seda küllaldaselt hulgal nii, et põlev materjal saaks maha jahtuda. Muidu, süsinikdioksiidi hajumisel atmosfääri, satub kütus jälle hapnikuga kontakti ja võib uuesti süttida.

Süsinikdioksiidi kasutamise peamine puudus on seotud asjaoluga, et ta ei toeta eluprotsesse. Olles 1,5 korda õhust tihedam, asendab tule kustutamiseks kasutatud kogu süsinikdioksiidi hulk sageli elu säilimiseks vajaliku hapniku. Sel juhul võib süsinikdioksiid põhjustada surma lämbumise tagajärjel. Sel põhjusel on sageli vaja inimesed evakueerida kustutatavalt alalt enne, kui see süsinikdioksiidiga üle ujutada.

Süsinikdioksiidi füüsikalised omadused toatemperatuuril on unikaalsed. Näiteks, enamik tahkeid aineid veeldub enne aurustumist. Kuid tahke süsinikdioksiid, mida nimetatakse *kuivaks jääks*, läheb tahkest olekust otse üle auru olekusse, ilma vedelat olekut läbimata. Sellist muutust nimetatakse *sublimatsiooniks*. Joonis 2.19 kujutab süsinikdioksiidi rõhu-temperatuurisõltuvust. Kõverad jaotavad pindala kolme piirkonda, mis kujutavad temperatuuri- ja rõhutingimusi, milles süsinikdioksiid eksisteerib. Atmosfäärirõhul saab süsinikdioksiid olla vaid tahke aine või gaasina. Seega *kuiv jää* sublimeerub, kui rõhk on väiksem kui 5,11 atm või 75,1 psi.

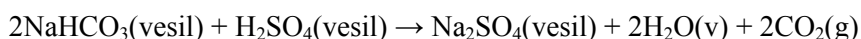
Süsinikdioksiidi võib säilitada toatemperatuuril vedelikuna vähemalt 56,6 atm (830 psi) juures. Tegelikult võib süsinikdioksiidi portatiivsetes tulekustutites ja üldises kustutamissüsteemis (üleujutussüsteemides) kasutada vedelikuna põlengute kustutamiseks. Üleujutussüsteem tähendab seda, et mõjustatav ala ujutatakse vastava vajaduse korral sõna otses mõttes üle süsinikdioksiidiga.

Üldiseks üleujutamiseks on võimalikud kaks süsinikdioksiidi kasutatavat süsteemi. Esimene süsteem on tuntud *kõrgrõhusüsteemina*, milles vedelat süsihappegaasi hoitakse balloonides 850 psi rõhul. Teine tüüp on *madalrõhusüsteem*, kus vedelat süsihappegaasi hoitakse 0°F (-18°C) juures külmutamise teel rõhul 300 psi.

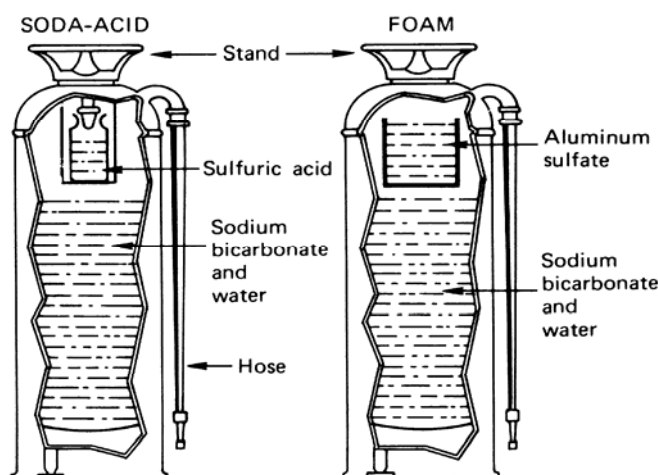


Joonis 2.19. Süsinikdioksiidi faasidiagramm (*ebaühtlane skaala*). Pange tähele, et 1 atm juures süsinikdioksiid eksisteerib vaid gaasina või tahke ainenä (kuiv jää). Vedel süsinikdioksiid eksisteerib vaid rõhkudel, mis on suuremad või võrdsed 75,1 psi (5,11 at) ja temperatuuridel -56,6°C (69,9°F) ja ligikaudu 31°C (88°F) juures.

Mõned tulekustutid kasutavad ära keemilistel reaktsioonidel tekkivat süsinikdioksiidi. Kunagi populaarne sooda-happe tulekustuti toime põhineb reaktsioonil tekkivale süsinikdioksiidile. Söögisooda on igapäeva nimi ainele, mille keemiline nimetus on naatriumbikarbonaat. Söögisoodalahus ja väävelhappelahus asetsevad nii, nagu on näidatud joonisel 2.20. Kui seadeldis pööratakse ringi, segunevad need kaks lahust. Reaktsioonil tekib süsinikdioksiid, nagu nähtub järgmisest võrrandist:

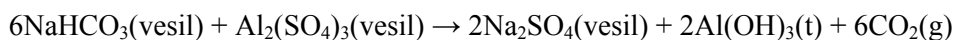


Süsinikdioksiid, mis tekib sooda reaktsioonil happega, tekitab rõhu, mis surub otsikust vee välja. Nii et tegelikult pole see süsinikdioksiid, vaid vesi, mis sooda-happe tulekustutis tule kustutaja osa mängib. Standartne 2,5 galloniline sooda-happe tulekustuti annab 2,5 gallonit vett. Naatriumbikarbonaadi lahus laguneb aja jooksul ning sooda-happe tulekustutit tuleb aja jooksul uuesti täita.



Joonis 2.20. Sooda-happe tulekustuti ehitus.

Süsinikdioksiid võib olla mullidena *keemilises vahus*. Sellistes tulekustutites on naatriumbikarbonaadi ja alumiiniumi vesilahus eraldi või pulbri kujul. Segunemisel moodustavad nad süsinikdioksiidi, nagu kujutab järgmine võrrand:



Mõnikord segatakse nende lahustega lagritsajuurt. Koos alumiiniumhüdrosiidiga moodustab ta tiheda kesta iga süsinikdioksiidi mulli ümber. Kogu mass on vahutaoline ja katab põlengukoha märja vaibana, takistades põleva aine kokkupuudet õhuhapnikuga.

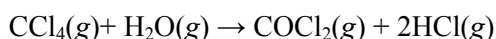
Mõned nafta rafineerimistehased ja/või nende juures paiknevad reservuaarihoidlad kasutavad kahe-lahuse märja-vahu süsteemi tankides tekkida võivate põlengute summutamiseks. Alumiiniumsulfaadi ja sooda lahuseid hoitakse eraldi tankides. Need tankid on varustatud vahusegamiskambritega, mis tavaliselt paiknevad tanki ülaosas või katusel, milles lahused segunevad ja moodustavad keemilise vahu. Põleva naftatoote pinnal vaht summutab tule, takistades kokkupuudet õhuhapnikuga.

2.16.3. Haloonagendid

Paljud kovalentsete sidemetega halogeene sisaldavad ühendid ei põle ja on seetõttu kasutatavad kustutusagentidena. Need on *halogeensüvesinikeks* nimetatavate näiteks, millest mõned omavad kaubanduslikku väärtust tulekustutajatena. Need halogeensüvesinikud, mida kasutatakse tuld kustutavate agentidena, on ained, mille molekulis on üks või kaks süsinikuaatomit ja neli kuni kuus fluori, kloori või broomi aatomit. Teiste sõnadega, nende ühendite molekulistruktuur sarnaneb metaani ja etaaniga, milles teatud vesinikuaatomid on asendatud halogeenaatomitega. Kui neid kasutatakse tuld kustutavate vahenditena, nimetatakse neid *haloonagendideks*.

Esimene neist ühenditest, millel avastati tuld kustutavad omadused, oli tetrakloorisüsinik, ühend, mis on täielikult mittepõlev. Kui vesi täielikult puudub, on ta kasutatav B klassi põlengutes. Kasutades teda vedelikuna, on ta kergesti aurustuv, moodustades raske aurupilve, mis tule summutab. Teine omadus, mis teeb ta kasulikuks potentsiaalse tulekustutajana, on asjaolu, et ta keemistäpp on 169°F (78°C) ja külmumistäpp -3,1°F (-19,5°C).

Tetrakloorsüsinikul on siiski puudusi, mis kaaluvad kaugelt üle ta eelised. Sisse hingatuna võivad ta aurud põhjustada maksa ja neerukahjustusi. Kuid tetrakloorsüsiniku teine puudus ta kasutamisel põlengusituatsioonides on asjaolu, et ta võib keemiliselt muunduda mürgiseks gaasiks, fosgeeniks valemiga COCl_2 . See keemiline reaktsioon leiab aset siis, kui tetrakloorsüsinik kombineerub õhuniiskusega nagu seda kirjeldab võrrand:



Fosgeeni moodustumine on võimalik isegi tule täielikul puudumisel, nagu näitks tertakloorsüsiniku pillamisel kuumadele metallpindadele. Fosgeeni moodustumise võimaluse tõttu on tetrakloorsüsiniku kasutamine rangelt mittesoovitav tulekustutusagendina. Kuigi tetrakloorsüsiniku kasutamine tulekustutusagendina on piiratud, on käesolevas õppevahendis käsitletud tetrakloorsüsinikku “mudelainena”, sest tema molekuli struktuur on palju lihtsam, kui teistel haloonagentidel.

Mitmete teiste haloonagentide tuld kustutavad omadused on tuntud juba alates 1940ndatest aastatest. Kõige tavalisemad neist on loetletud tabelis 2.7. Nende ainete tehnilised nimetused põhinevad unikaalsel nomenklatuurisüsteemil, milles kasutatakse kolme- ja neljakohalist numbrit, millele järgneb sõna “haloon”. Iga number vastab järgneval viisil süsiniku- ja halogeeniaatomite arvule aines:

Esimene number: süsinikuaatomite arv

Teine number: fluoriaatomite arv

Kolmas number: klooriaatomite arv

Neljas number: broomiaatomite arv

Viies number: joodiaatomite arv

Näiteks tetrakloorsüsinikku nimetatakse haloon 104; bromoklorodifluorometaani nimetus on haloon 1211.

Tabel 2.7. Tavaliste haloonagentide mõned füüsikalised omadused.

Tuld kustutav agent	Keemiline valem	Halooni number	Keemistemperatuur	Sulamis-temperatuur	Tihedus (20°C)
Bromoklorometaan	CH_3BrCl	1011	-66°C	-191°C	1,93
Dibromodifluorometaan	CBr_2F_2	1202	24,5°C	-142°C	2,28
1,2-Dibromo-1,1,2,2-tetrafluoroetaan	$\text{F}_2\text{BrC}-\text{CBrF}_2$	2402	243°C	-111°C	2,17
Bromotrifluorometaan	CBrF_3	1301	-58°C	-168°C	1,57
Diklorodifluorometaan	CCl_2F_2	122	-30°C	-158°C	1,31
Bromoklorodifluorometaan	CBrClF_2	1211	-3,9°C	-161°C	1,83
1,2-Dikloro-1,1,2,2-tetrafluoroetaan	$\text{F}_2\text{ClC}-\text{CClF}_2$	242	-3,9°C	-94°C	1,44

Sarnaselt süsinikdioksiidile peetakse kõiki haloonagente puhasteks tuld kustutavateks agentideks. See tegur on väga oluline õrna elektroonilise aparatuuri, arvutite ja lennuki sisemuse kaitse seisukohast. Sel põhjusel on haloonagendid ideaalselt sobivad põlengute puhul võlvialustes (hauakambrites), muuseumides, raamatukogudes, haiglates ja mujal sarnastes kohtades. Neid võib kasutada B ja C klassi põlengutes ning mõningates A klassi põlengutes. Eelpool nimetatud põhjustel peetakse neid paremaks kui vett või süsinikdioksiidi.

Haloonagentidel on siiski ka mitmeid puudusi. Neid ei tohi kunagi kasutada D klassi põlengute puhul, sest nad võivad teha seal rohkem halba kui head. Lisaks, võivad nad sissehingamisel põhjustada ebasoovitavaid füsioloogilisi mõjusid. On teada, et suuremate koguste sissehingamine põhjustab hingamise stimulatsiooni, värinaid, krampe, depressiooni, letargiat ja teadvuse kadumist. Haloonagendid lagunevad põlengutingimustes ja võivad reageerida põlevainega, moodustades fluorvesiniku, kloorvesiniku, ja/või broomvesiniku. Need gaasid on väga mürgised ja nende kontsentratsioon võib põlengu jooksul kasvada väljakannatamatuks.

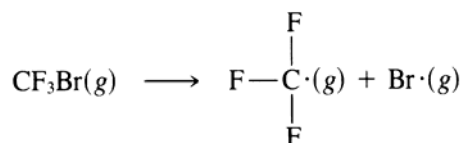
Haloonagentidel on veel üks ebasoovitav omadus. Pärast kasutamist disperseeruvad nad atmosfääris, tõustes lõpuks stratosfääri nn osoonikihti. Seal reageerivad nad osooniga. Neid nähtusi seostatakse stratosfääri osoonisisalduse järsu langusega, mida esmakordselt märgati 1987. aastal. See osooni vähenemine segab eluliselt tähtsaid protsesse, mis on vajalikud Maa kaitseks ultraviolettkiirguse mõjude vastu. Et takistada osoonikihi edasist hävingut tuleb fluorosüivesinike, sealhulgas haloonide tootmist tuleb 1999. aastaks kogu

maailmas järsult kärpida. Ülemaailmse kokkuleppe tõttu teostada see sangaritegu, haloonagentide kasutamine põlengute kustutamisel oletatavalt väheneb.

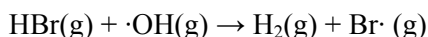
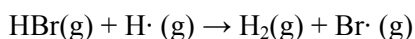
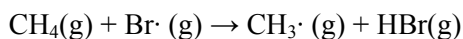
USAs on kõige populaarsemad haloonagendid haloon 1301 (bromotrifluorometaan) ja haloon 1211 (bromoklorodifluorometaan).

Toatemperatuuril on haloonagentide tihedus suurem kui õhul. Näiteks haloon 1301 on gaas, mille tihedus on 5 korda suurem kui õhul. See füüsikaline omadus on sageli üks põhjusi, miks haloonagendid on võimelised tuld summutama. Peapõhjus, miks nad efektiivselt tuld kustutavad on siiski nende võime moodustada põlengutingimustes vabu aatomeid ja radikaale. Need aatomid ja radikaalid reageerivad kütuse põlemisel tekkivate vaheproduktidega. Sellisel juhul ei saa põlemisel toimuda teatud mehhanistlikd astmed ja tuli kustub. Haloonide 1301 ja 1211 lagunemisel tekkivad vabadel radikaalidel ja aatomitel on suurem afiinsus põlemise vaheproduktide suhtes kui neil vaheproduktidel endil üksteise suhtes.

Broomi sisaldavad agendid nagu haloon1301 ja 1211 on eriti efektiivsed vabade radikaalide sidujad. Nad on seda oma võime tõttu moodustada kõrgetel temperatuuridel broomi aatomeid. Näiteks, haloon 1301 moodustab põlengutingimustes vabu aatomeid vastavalt võrrandile:



Broomi aatomid seovad nafta põlemisel tekkivad vabad radikaalid. Vaatleme veelkord metaani põlemist. Järgnevad võrrandid näitavad mõningaid reaktsioone, mis toimuvad broomi aatomite ja põlemise vaheproduktide vahel:

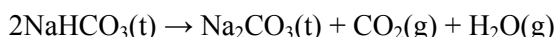


Teiste sõnadega, broomi aatomid reageerivad põlemisel tavaliselt tekkivate vaheproduktidega, eemaldades põlemissüsteemist aatomid ja vabad radikaalid nii, et põlemist ei saa toimuda.

2.16.4. Kuivkemikaalid

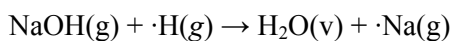
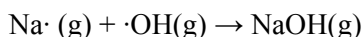
On viis keemilist ainet, mida tavaliselt kasutatakse kustutusagendina tahkes olekus, kuivkemikaalina: naatriumbikarbonaat, kaaliumbikarbonaat, naatriumkloriid, kaaliumkloriid ja monoammooniumfosfaat. Neid aineid nimetatakse *kuivkemikaalideks*. Mõned kuivkemikaalidest tulekustutusagendid summutavad efektiivselt B ja C klassi põlenguid, teised on kasulikud D klassi põlengute puhul ning mõned kustutavad A, B ja C klassi põlenguid. Need ained, mis efektiivselt kustutavad D klassi põlenguid, on *kuivpulbriks* nimetatud tulekustutajate kujul. Need grafiidil põhinevad formulatsioonid *ei ole* kuivkemikaal tulekustutusagendid. Naatriumbikarbonaati ja kaaliumbikarbonaati nimetatakse mõnikord “tavalisteks” kuivkemikaal kustutusagentideks. Kaaliumbikarbonaat on laialdaselt tuntud kaubamärgi *Purple K* all. Selle tulekustutusagendi nimi on oletatavasti seotud violetse värviga, mille annavad leegile kaaliumiaatomid. Need mõlemad bikarbonaadid kustutavad efektiivselt süttivate vedelike põlenguid. Lisaks sellele kasutatakse neid sageli algstaadiumi taktikas kõrgrõhu gaaside põlengutel. Sellistel juhtudel on nende kasutamine ajutine abinõu. Süttivate gaaside põlengud on vaid siis täielikult kustutatud, kui gaasileke on peatatud, näieks ventiil suletud või avaus kinni pandud.

Leelismetallide bikarbonaatide efektiivsus tulekustutusagentidena on tingitud asjaolust, et nad lagunevad soojuse toimetel, moodustades süsinikdioksiidi. Nagu varem märgitud, süsinikdioksiid summutab tule. Naatriumbikarbonaadi lagunemist illustreerib järgmine võrrand:

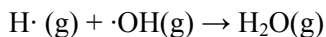


On siiski palju olulisem põhjus, miks kuivkemikaalid kustutavad tuld, kui leelismetall on nende keemilises struktuuris. See pole nii mitte üksnes leelismetallide bikarbonaatide puhul, vaid ka leelismetallide kloriidide puhul. Viimased on kuivkemikaal tulekustutajate koostises, mida kasutatakse leelismetallide põlengute juures; näiteks naatriumkloriid on tuld summutav agent mõningate D klassi põlengute korral. Kõrgetel temperatuuridel suurte põlengute korral leelismetallide bikarbonaadid ja kloriidid lagunevad, moodustades leelismetalli ja kloori aatomid.

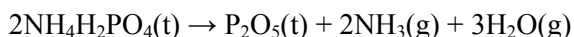
Üks teooria, mis on esitatud selliste ühendite tuld kustutavate omaduste seletuseks on seotud nende leelimetallide aatomitega. Need aatomid võivad reageerida teiste reaktsioonivõimeliste osakestega, mis pärinevad veest. Näiteks, kui on tegemist naftapõlengutega, reageerivad leelismetallide aatomid hüdroksüülradikaalidega nagu on kujutatud järgmiste võrrandites:



Antud juhul seisneb kogu nähtus vesinikuaatomite ja hüdroksüülradikaalide reaktsioonis, kus moodustub vesi.



Teine kuivkemikaal on *monoammooniumfosfaat*, mis on rohkem tuntud ammooniumdivesinikfosfaadina. Seda tuld kustutavat agendi kasutatakse *multifunktsionaalses ABC* tulekustutis. Õigesti kasutatuna on ta efektiivsus tuld kustutava agendina kahekordne. Rakendatuna põlevale materjalile, laguneb ta endotermilisel reaktsioonil järgmise võrrandi kohaselt:



Et ta lagunemisel absorbeerib soojust, jahtub kütus allapoole miinimumtemperatuuri, mille juures ta võib põleda. Sellistel tingimustel tuli kustub. Lisaks võib monoammooniumfosfaadi lagunemisel tekkiv ammoniaak reageerida hüdroksüülradikaalidega. Seega, kui seda ainet kasutada kütustega seotud põlengutel, kus tekivad hüdroksüülradikaalid, on ta funktsiooniks tule tetraeedri kahe komponendi, soojuste ja vabade radikaalide eemaldamine.

3. KEEMILISED REAKTSIOONID

3.1. Aine olekud

Ained võivad olla gaasilises, vedelas ja tahkes agregaatolekus. Aine olek ja oleku muutused määratletakse aine osakeste vaheliste jõududega ja osakeste endi liikumise iseloomuga. Mida suurem on molekulidevaheline vastastikune toime aines, seda suuremat energiat on vaja osakeste eemaldamiseks, sidemete lõhkumiseks ja seda kõrgemad on ka aine keemis- ja sulamistemperatuur. Siinjuures on oluline teada, et üleminek ühest olekust teise võib muuta sideme iseloomu. Vedelat ja tahket olekut nimetatakse kondenseeritud olekuteks.

3.1.1. Gaasiline olek

Eelkõige iseloomustab seda olekut aineosakeste suur omavaheline kaugus võrreldes nende endi mõõtmetega. Seetõttu osakeste omavaheline mõju on praktiliselt olematu, ainult osakeste kokkupõrkel ilmnevad mõjujõud. Mida rohkem on kokkupõrkeid, st mida suurem on gaasi rõhk, seda suurem on osakeste vastastikune mõju. Gaasilises olekus täidavad aine osakesed kogu ruumi, milles nad asuvad.

Gaaside kohta kehtivad füüsikast tuntud gaaside oleku seadused ja võrrandid, nad määratlevad piisava täpsusega gaasi piiroleku, kus rõhk läheneb nullile (siin puuduvad praktiliselt molekulidevahelised jõud). Reaalgaaside iseloomustamiseks on vaja aga arvesse võtta gaasi osakeste omavahelist toimet. Esmalt tegi sellealaseid tähelepanekuid Van der Waals oma reaalgaaside kohta käivat võrrandit avaldades (1873. a):

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

kus a ja b on empiirilised suurused, mis arvestavad molekulidevahelisi tõmbe- ja tõukejõude.

Hõrendatud gaaside temperatuuri tõstmisel mitmetuhande kraadini lagunevad gaasi aatomid ja molekulid vabadeks elektronideks ja positiivselt laetud ioonideks. Gaas läheb üle spetsiifilisse, elektron-ioonse juhtivuse ehk nn plasmaolekusse. Osakeste kineetiline ja potentsiaalne energia plasmaolekus ületab märkimisväärselt gaasimolekulide analoogilisi parameetreid.

3.1.2. Vedel olek

Vedela oleku iseärasuseks on tema vahepealne koht gaasilise- ja tahke oleku vahel. Vaatamata üksteisest erinevusele oma ehituse ja molekulidevahelise toime tõttu, on vedelikel ka sarnaseid omadusi. Üleminekul gaasilisest olekust vedelasse olekusse väheneb kineetiline energia osakeste liikumise muutumise (aeglustumise) arvel. See tingib osakestevahelise tõmbejõudude esilekerkimise, mille tulemusel tekivad suhteliselt tugevalt seotud aine assotsiaadid. Seega on iga osake ümbritsetud ühesuguse hulgaga lähi naaberosakestega (lähi-järk). Reeglina pole assotsiaatide mõõtmed suured ning nad võivad küllalt vabalt üksteise suhtes ümber paikneda. See on vedelike omadus – voolamine. Voolavusaste oleneb osakeste soojusvõnkumiste intensiivsusest ja osakeste vahelistest sidemetest. Voolavuse kvantitatiivseks näitajaks on tema viskoosus. Vedelikule iseloomuliku voolavuse tõttu omandab ta alati selle anuma kuju, milles ta asetseb. Vaba ruumala vedelikus on väike, vedeliku osakesed paiknevad kompaktselt. See põhjustab tiheduse ja väikese kokkusurutavuse. Vedeliku füüsikalised omadused ei sõltu mõõtmise suunast. Seda iseärasust nimetatakse isotroopsuseks, vastavaid aineid isotroopseteks.

Temperatuuri muutus mõjutab vedeliku struktuuri erinevalt. Paljud vedelikud temperatuuri alanedes kristalliseeruvad. Seejuures toimuvad struktuuri muutused.

Paljud ained vedelas olekus on mitteisotroopsed (anisotroopsed), nendel olenevad füüsikalised suurused mõõtmissuunast. Neid aineid nimetatakse vedelateks kristallideks. Nende iseärasuseks on see, et nende moodustatud vabalt üksteise suhtes liikuvatel osakestel säilib nende orientatsioon. Nende omadused, järelikult ka struktuur muutuvad soojendamisel, mitmesuguste mõjuväljade toimel jne. Seega saab vedelikkristallide füüsikalisi omadusi juhtida väikeste välismõjude toimel. Vedelikkristalle kasutatakse kaasaegses tehnikas üpris laialdaselt (elektronkellad, kuvarite ekraanid, indikaatorid, informatsiooni üleskirjutus- ja mäluadmed jm).

3.1.3. Tahke olek

Temperatuuri alandamisel vedel olek muutub tahkeks olekuks. Selle oleku põhiliseks omaduseks on püsiva kuju ja ruumala omamine.

Kui aine osakeste mõõtmed ei ole väga suured, siis reeglina tahkestumisel jõuavad osakesed üksteise suhtes optimaalselt orienteeruda, saavutades minimaalse süsteemienergia väärtuse. Sellisel juhul tekib perioodiline struktuur – kristall. Kristallilises aines realiseerub erinevalt vedelast ainest (lähi-järk) kaugjärk.

Mõningatel juhtudel, sagedamini polümeersetest molekulidest koosnevas vedelikes toimub tahkesse olekusse mineku eel märkimisväärne viskoossuse suurenemine ning kõvastumine toimub aeglaselt, struktuuri järku muutmata. Neid aineid nimetatakse amorfseteks tahketeks aineteks.

3.1.4. Kristalliline olek

Kristalliline olek on tahkete ainete puhul kõige levinum. Kristallilise aine osakesed on üksteisega tihedalt seotud ja paiknevad ruumis korrapäraselt (moodustavad ruumvõre, mis koosneb elementaartsentritest).

Igal kristallil on iseloomulik anisotroopsus ja kindel temperatuur, mille juures ta läheb üle vedelasse olekusse. Kristalle iseloomustab väline sümmeetria, mis väljendub kolmes sümmeetria elemendis – tsender, telg ja sümmeetria tasapind. Sümmeetria tsender on punkt, mis poolitab kõiki kristalli välispindu ühendavaid sirgeid ja mis läbibvab teda mistahes suunas. Sümmeetria tasapind poolitab kristalli kaheks, teineteise suhtes peegelpildina kujutletavaks osaks. Sümmeetriatelg – see on joon, mille ümber teatud nurga all pöörates saadakse uue asendi täielik kokkulangevus eelnevaga. Mida rohkem on sümmeetria elemente, seda kõrgem on kristallide väline sümmeetria. Ideaalseks sümmeetriliseks kehaks on kera.

Sümmeetria elementide põhjal kristalli vorme on 6 tüüpi (süsteemi): kuubiline, heksagonaalne, tetragonaalne, rombiline, monokliiniline ja trikliiniline.

Kristallvõred jaotatakse osakeste sidemete alusel: ioonilised (a), aatomilised (b), molekulaarsed (c) ja metallilised (d).

Ioonvõre moodustub elektronegatiivsuse poolest erinevatest aatomitest. Seda tüüpi ioonvõret on leelis- ja leelismuldmetallide halogeenidel. Ioonkristallid moodustuvad ka mitmeaatomilistest ioonidest (näiteks fosfaadid, sulfaadid jt). Sellises võres on iga ioon ümbritsetud kindla arvu tema vastasioonidega. Näiteks NaCl kristallvõres on iga kloori ioon ümbritsetud kuue naatriumiiooniga ja iga naatriumi ioon – kuue kloori iooniga. Seda tüüpi kristallidel on kõrge sulamistemperatuur, väike lenduvus ja märkimisväärne kristallvõre energia. Nendele pole omane elektroonne juhtivus. See omadus lähendab neid aatom-kristallidele.

Aatomiline kristallvõre koosneb neutraalsetest aatomitest, millised on omavahel seotud kovalentsete sidemetega. Näitena võib tuua teemanti ja grafiidi, samuti sellised kristallid, mis koosnevad peaaegu võrdsetest elektronegatiivsust omavatest aatomitest. Tugevate kovalentsete sidemete tõttu on seda tüüpi kristallvõre tugev, tema lõhkumiseks vajatakse suhteliselt suurt energiat. Sellistel kristallidel on väga kõrge sulamistemperatuur, suur tugevus ja väikene lenduvus. Paljud neist ei lähe vedelasse olekusse ega gaasilisse olekusse, kõrgetel temperatuuridel nad lagunevad.

Molekulaarne võre koosneb molekulidest (I_2 , Cl_2 , CO_2 , jt), millised on omavahel seotud molekulidevaheliste- ja vesiniksidemetega. Molekulidevaheliste sidemete reeglipäraselt väike energia määrab selliste ainete omadused. Neid iseloomustab madal kristallvõre energia, väike mehaaniline tugevus, madal sulamistemperatuur ja kõrge lenduvus. Sellised ained ei ole voolujuhid.

Metallilise võre moodustavad metallid. Sellise võre sõlmpunktides on metalli ioonid, valentselektronid delokaliseeruvad (paiknevad) vabalt kogu kristalli ulatuses, nad moodustavad nn elektrongaasi. Sellega seletub metallide soojus- ja elektrijuhtivus.

Paljudel kristallilistel ainetel esineb *polümorfilisus*, s.o aine omadus olla mitmes kristallilises vormis ja sealt tulenevate erinevate omadustega. Lihtainete polümorfismi nimetatakse allotroopiaks. Tuntud on süsiniku polümorfismi modifikatsioonid (teemant, grafiit), samuti raua, volframi, ammooniumkloriidi jt polümorfilisus. Kui kahel erineval ainel on ühesugune kristalliline struktuur, sarnane keemiline valem ja nende koostises olevatel osakestel on ligilähedased mõõtmed, siis neid aineid nimetatakse *isomorfseteks* ja seda omadust moodustada segakristalle – isomorfismiks.

3.1.5. Amorfne olek

Tahke keha amorfset olekut võib iseloomustada kahe iseärasusega. Esiteks nende ainete omadused tavatingimustel ei sõltu valitud suunast, st nad on isotroopsed. Teiseks, temperatuuri tõusul nad pehmenevad ja lähevad järk-järgult üle vedelasse olekusse. Siinjuures täpset sulamistemperatuuri on raske määrata.

Amorfne olek on alati ebapüsiv ja tal on teatud siseenergia vorm. Sellega seletub tema iseeneslik üleminek amorfsest olekust kristallilisse.

Tahked amorfseid aineid saadakse kristalliliste ainete sulamite kiirel jahutamisel. Tüüpiliseks näiteks on klaas, mis moodustub SiO_2 ja teiste silikaatide sulami jahtumisel. Looduses on amorfseid olekud merevaigul, looduslikel bituumenitel, vaikuldel jt.

Kokkuvõte

Enamik tahkeid aineid on kristallilised. Olenevalt kristallvõre tüübist on kristallvõre moodustavate osakeste vahelised sidemejõud erinevad. Kui ioonvõres, aatomivõres ja metallvõres on mitut tüüpi keemilisi sidemeid, siis molekulaarvõres on osakesed seotud vandervaalsi jõududega ja vesiniksidemetega. Kuid vaatamata võre sidemete erinevusele on nad küllalt tugevad ning osakesed on tihedalt “pakitud”. Sellega seletuvad üldised kristalliliste ainete füüsikalised omadused:

- nad säilitavad oma kindla kuju;
- praktiliselt on nad kokkusurutamatud, ka kõrgel rõhul;
- neil on kindel sulamistemperatuur;
- reeglina on neil suur tihedus võrreldes vedelikega (erandi moodustab vesi).

Samal ajal võivad füüsikalised omadused ka erineda, seda sideme iseloomu tõttu. Näiteks on metallilistel kristallidel parem elektri- ja soojusjuhtivus kui ioonilise kristallvõrega ainetel. Samal ajal on viimased aga läbipaistvad mitmesuguste kiirte suhtes, seda omadust metallidel aga pole.

Vedelikel on oma omaduste poolest keskne koht gaasiliste ja tahkete ainete vahel. Nad on vähe kokkusurutavad, säilitavad oma püsiva mahu. Vedelikud võtavad enda alla mahuti vormi, kindlat struktuuri (kuju) ei saa nad võtta (nagu tahked ained) osakestevaheliste jõudude suutmatuse tõttu. Kui tahke aine puhul kristallvõret moodustavatel osakestel on iseloomulik kindel võnkliikumine, siis vedeliku osakesi iseloomustab kaootiline liikumine (Browni liikumine), difusioon ja voolavus. Vedelike kuumutamisel molekulide kineetiline energia on küllaldane molekulidevaheliste sidemete lõhkumiseks, sel põhjusel toimub aurustumine. Ja vastupidi, vedelike jahutamisel molekulide kaootiline liikumine vaibub ja teatud temperatuuril toimub kristallvõre moodustumine – vedelik külmub.

3.2. Molekulidevahelised sidemed

Molekulidevahelise vastastikuse mõju all mõistetakse sellist vastastikust mõju (toimet), kus ei moodustu uusi sidemeid, ei toimu muutusi elektrontiheduses. Molekulidevaheline toime määrab ära erinevused reaalgaaside ja ideaalgaaside vahel, vedelike ja molekulaarsete kristallide olemuse. Molekulidevahelise toime mõiste andis hollandi teadlane Van der Waals, kes 1873. aastal tõi välja reaalgaaside oleku võrrandi.

$$(P + a/V^2)(V-b) = RT$$

kus a ja b on empiirilised konstandid ning arvestavad molekulidevahelisi tõmbe ja tõukejõude (vandervaalsi jõud).

3.2.1. Vesinikside

Eelnimetatud jõudude kõrval võib molekulide vahel tekkida ka vesinikside. Tal on spetsiifiline molekulidevaheline toime, tema tekke võimalus ja sideme tugevus oleneb aine omadustest (loomusest).

Vesinikside tekib selliste molekulide vahel, kus vesiniku aatom on seotud kõrge elektronegatiivsusega elemendi aatomiga.

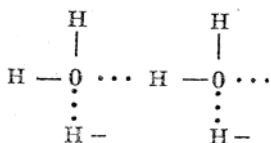
Molekulis HX on vesiniku aatom moodustanud aatomiga X tugeva kovalentse sideme, samal ajal võib vesiniku aatom moodustada vesiniksideme teise molekuli X (või Y) aatomiga.

Vesiniksidet märgitakse punktiiriga X – H ... Y. Tavaliselt jääb vesiniksideme energia (8-80 kJ/mol) alla keemilise sideme energiatele, kuid on suurem vandervaalsi jõudude energiast (1-5 kJ/mol). Tugev vesinikside on üksnes ühendis (FHF)⁻, s.o 250 kJ/mol.

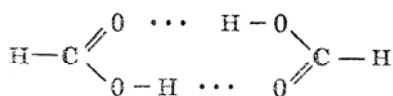
Vesiniksideme teket võib iseloomustada kahel põhjusel:

- vesiniku aatomil, mis on seotud polaarse kovalentse sidemega X- aatomiga, faktiliselt puuduvad elektronid, mistõttu ta sukeldub kergesti teiste osakeste elektronpilvedesse,
- vesiniku aatom, omades vakantset s-orbitaali võib vastu võtta paardumata Y aatomi elektronpaari moodustades temaga doonor-aktseptor sideme.

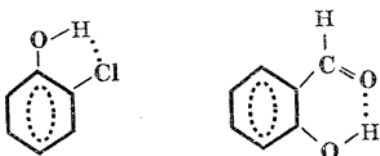
Sagedamini moodustub vesinikside selliste elementide aatomitega nagu hapnik, fluor, lämmastik. Tüüpiline vesiniksidemetega ühend on vesi. Vedelas olekus on vesi assotsiaatide (H₂O)_n kujul, jääkristallides aga hapniku aatom moodustab kaks vesiniksidet, mis määrabki ära tema tetraeedrilise kuju:



Selline molekulidevaheline side aitab luua suure hulga osakeste ruumilist struktuuri. Sipelghappe lahuses, tänu vesiniksidemetele, moodustuvad dimeerid:



Molekulidevahelise vesiniksideme kõrval on tuntud ka molekuli sisesed vesiniksidemed, nn sisemolekulaarsed sidemed. Näiteks, ortokloorfenool ja salitsüülaldehüüd:



Vesiniksidemel on mõju aine omadustele. Tema olemasolul tõuseb keemistemperatuur, aurustumis- ja sulamissoojus; ainete molekulid vedelas olekus assotsieeruvad. Paljude orgaaniliste ainete struktuur ja omadused seostuvad selliste sidemete tekkega. Näiteks valgu molekulide spiraalse kuju säilumisel on suur osa vesiniksidemetel. Nad toetavad ka DNH kaksikspiraale.

Kokkuvõte

Uurides gaaside omadusi, tuli Van der Waals järeldusele, et eksisteerivad molekulidevahelised jõud, mis oma olemuselt pole ei ioonilised ega kovalentsed. Neid hakati kutsuma vandervaalsi jõududeks. Nad põhjustatud naaberosakeste positiivsete ja negatiivsete osakeste vastastikusest toimest. Nende hulka kuuluvad:

- dipool-dipooli vastastikune toime;
- induktsiooniline toime;
- dispersiooniline toime.

Nendest tugevaid on esimene, dipool-dipool toime. Dipoolide omavatel molekulidel on tavaliselt kõrgemad keemistemperatuurid võrreldes mittepolaarsete molekulidega. Induktsiooni toime näiteks on hüdraadid: $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vee tugevasti polariseeritud molekulid indutseerivad dipooli mittepolaarsetes Cl_2 ja Xe molekulis, mille tulemusena tekivad nõrgad sidemed.

Nõrgimaks on dispersiooniline toime, mis avaldub vääriskaaside puhul. Erakordselt madalad kondensatsioon- ja tahkumistemperatuurid (neooni sulamistemperatuur on -249°C , keemistemperatuur -246°C) näitavad selliste jõudude nõrka iseloomu. Üldiselt on vandervaalsi jõud 100-300 korda nõrgemad molekule ja aatomeid siduvatest jõududest.

Keemilise sideme ja vandervaalsi jõudude vahepeale jääb vesinikside, mille energia on ~ 20 kJ/mol. Erinevalt vandervaalsi jõududest on vesiniksidemel spetsiifiline toime, ta moodustub ainult nende molekulide vahel, kus vesiniku aatom on seotud kõrge elektronegatiivsusega aatomitega. Vesiniksideme mõju ilmnevus on eriti näha vee H_2O puhul. Veel on anomaalselt kõrge keemistemperatuur. Teatavasti vedeliku keemistemperatuur tõuseb sõltuvalt molaarmassi suurenemisega. Nõrkade vesiniksidemetega väävelvesiniku H_2S keemistemperatuur on $-60,8^\circ\text{C}$.

Juhul, kui vees poleks vesiniksideid keeks ta palju madalamal temperatuuril. Maakeral ei oleks veekogusid, kõik vesi oleks gaasilises olekus! Tänu jää ažuursele struktuurile on tal väiksem tihedus kui veel, mistõttu ujub jää vee pinnal. Talvel veekogud ei külmu põhjani – see võimaldab organismide elutegevust.

Vee unikaalne omadus – paisuda külmumisel põhineb tema tetraeedrilisel struktuuril. Jää sulamisel atmosfääri rõhul selline struktuur säilib, sellega võivad olla seotud jää sulamisvee bioloogilised omadused.

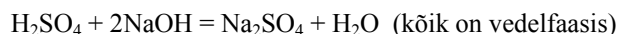
3.3. Keemilised reaktsioonid

Keemiliste reaktsioonide olemus seisneb selles, et lähteained (reagendid), molekulide, aatomite või ionide vastastikusel toimel muutuvad reaktsioonisaadusteks (produktideks). Lähteaineid ja saadusi nimetatakse reaktsioonist osavõtjateks e komponendideks. Keemilised muutused on väga mitmekesised.

3.3.1. Homogeensed ja heterogeensed reaktsioonid

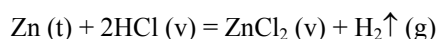
Homogeensed on sellised reaktsioonid, kus lähteained ja saadused on ühes ja samas faasis – gaasilises või vedelas.

Näiteks: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ (kõik on gaasilises faasis)



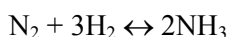
Heterogeensed on sellised reaktsioonid, kus komponendid on erinevates faasides (gaasilises, vedelas, tahkes):

Näiteks: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{t}) = 2\text{CO}(\text{g})$



3.3.2. Keemiliste reaktsioonide pööratavus

Enamik keemilisi reaktsioone on pöörduvad, st toimivad üheaegselt teineteisele vastupidises suuna, näiteks

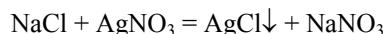


Paremale kulgevat reaktsiooni nimetatakse **pärissuunaliseks** reaktsiooniks (lämmastiku ühinemine vesinikuga); vasakule kulgevat reaktsiooni **vastassuunaliseks** reaktsiooniks (ammoniaagi lagunemine).

Sellist süsteemi olukorda, kus reaktsioonide kiirused on võrdsed, nimetatakse **keemilise tasakaalu olukorraks**. Tasakaalu olukorras on osalevad kõik reaktsiooni komponendid, konstantsel temperatuuril nende kontsentratsioon ajas ei muutu.

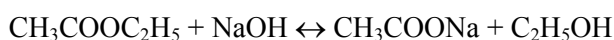
Mõned keemilised reaktsioonid on praktiliselt **pöördumatud**, üks kahest reaktsiooni suundadest kulgeb sedavõrd vähesel määral, et on praktiliselt avastamatu.

Näiteks: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$



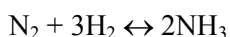
Igat keemilise tasakaalu olekut saab kvantitatiivselt määrata suurusega, mida nimetatakse keemilise tasakaalu konstandiks.

Keemilise tasakaalu konstant on murd, mille lugejas on reaktsiooni saaduste kontsentratsioonide korrutis tasakaalu olekus (kui reaktsioon toimub lahuses) või reaktsiooni saaduste partsiaalrõhkude (osarõhkude) korrutis tasakaalu olekus (kui reaktsioon toimub gaasilises faasis), korrutatavate astmenäitajad vastavad stõhhiomeetrilise võrrandi vastavatele koefitsientidele, nimetajas – lähteainete kontsentratsioonide (või partsiaalrõhkude) korrutis, korrutatavate astmenäitajad on samuti vastavad koefitsiendid stõhhiomeetrilisest võrrandist. Tähistused Kc ja Kp, vastavalt. Näiteks estri seebistumisreaktsiooni puhul (toimub lahuses)



$$K_c = (\text{C}_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) / (\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot \text{C}_{\text{NaOH}})$$

Ammoniaagi sünteesi korral (toimub gaasilises faasis)



$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}$$

Pöörduvate heterogeensete reaktsioonide puhul ei arvestata tahkes faasis oleva aine kontsentratsiooni.

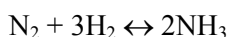
Näiteks: $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{t}) \leftrightarrow 2\text{CO}$

$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$$

Antud reaktsiooni keemilise tasakaalu konstant ei olene kontsentratsioonist (või partsiaalrõhust), vaid oleneb ainult temperatuurist. Kuna keemilise tasakaalu matemaatilises väljendis on lugejas saaduste kontsentratsioonid ja nimetajas lähteainete kontsentratsioonid, siis järeldub, et mida suuremad on Kc ja Kp väärtused, seda rohkem on tasakaalu segus reaktsiooni saaduseid, st seda valdavamalt kulgeb paremale suunatud reaktsioon (pärisuunaline).

3.3.3. Keemilise tasakaalu nihkumine

Jäädavatel tingimustel (ainete kontsentratsioon, temperatuur, rõhk) võib keemiline tasakaal püsida kaua. Ühe tingimuse muutmisega tasakaal rikutakse. Süsteemis toimuvad muutused seni kuni saabub uuesti tasakaal, mis vastab uutele tingimustele. Erinevate tingimuste mõju keemilisele tasakaalule väljendub Le Chatelier'i printsiibis, ta määrab tasakaalu nihkumise suuna välistingimuste muutumisel: keemiline tasakaal nihkub suunas, mis toimib vastupidiselt tekitatud muutusele. Le Chatelier oli prantsuse keemik, printsiibi formuleeris ta 1884. aastal. Vaatleme selle printsiibi toimet ammoniaagi sünteesi reaktsioonil:



Kontsentratsiooni mõju

Oletme, et tasakaalu süsteemile lisandub täiendav kogus lämmastikku. Vastavalt printsiibile tekitab see tasakaalu nihkumist lämmastiku kontsentratsiooni vähenemise suunas, st paremale suunduvat (pärisuunalis). Sel puhul tõuseb ammoniaagi saagis. Vastupidisel puhul, kui me vähendame lämmastiku kontsentratsiooni, siis tasakaal nihkub vasakule, st lämmastiku tekkimise, ammoniaagi lagunemise suunas (lämmastiku ja ka vesiniku tekkimise suunas).

Temperatuuri mõju

Temperatuuri muutmine rikub keemilist tasakaalu olekut. Millises suunas nihkub tasakaal? Selleks meenutame, et keemilistel reaktsioonidel kas eraldub soojust (eksotermilised reaktsioonid) või neeldub soojust (endotermilised reaktsioonid). Siinjuures, kui pärisuunaline reaktsioon on eksotermiline, siis

vastupidisel reaktsioonisüünel soojus neeldub (endotermiline reaktsioon) ja vastupidi. Vaadeldaval ammoniaagi sünteesi pärisüünelisel reaktsioonis eraldub soojus. Le Chatelieri printsüibi järgi temperatuuri tõus nihutab tasakaalu vastupidise reaktsiooni (ammoniaagi lagunemise) süünel ning ammoniaagi saagis väheneb.

Seega, temperatuuri tõstmise nihutab tasakaalu endotermilise reaktsiooni süünel. Nende väheste reaktsioonide puhul, kus ei esine soojusefekte temperatuuri mõju keemilisele tasakaalule ei ole.

Rõhu muutus

Välisrõhu muutus kutsub esile märgatava muutuse keemilises tasakaalus sel juhul kui reaktsioonis osalevad gaasilised ained. Le Chatelieri printsüibist lähtudes nihkub tasakaal rõhu tõstmisel sellise reaktsiooni süünel, kus tekib vähem gaasitaolisi aineid, st toob kaasa süsteemi rõhu vähenemise. Ja vastupidi rõhu vähendamisel nihkub tasakaal suurema hulga gaasiliste ainete tekkimise süünel. Näitena toodud tasakaalu puhul pärisüüneline reaktsioon toimub gaasiliste ainete koguse vähenemise süünel (3-st vesinikumolekulist ja 1-st lämmastiku molekulist tekib 2 ammoniaagi molekuli, $3+1>2$). Seetõttu rõhu suurendamine nihutab tasakaalu pärisüünelise reaktsiooni, st ammoniaagi tekkimise süünel.

Kokkuvõtteks võime öelda, et maksimaalse ammoniaagi saagis on saavutatav lämmastiku ja vesiniku kontsentratsiooni suurendamisega, tekkiva ammoniaagi kontsentratsiooni vähendamisega, kõrge rõhu ja madala (suhteliselt) temperatuuri puhul. Järelikult on Le Chatelieri printsüibil oluline tähtsus pöörduvate reaktsioonide juhtimisele nii keemiatööstuses kui ka uurimislaborites.

3.4. Reaktsioonid elektrolüütide lahustes

Hapete, aluste ja soolade lahustes võtavad reaktsioonis osa nii ioonid kui ka mittedissotseerunud molekulid. Reaktsioonid elektrolüütide lahustes võivad olla nii pöörduvad kui ka mittepöörduvad.

Mittepöörduvad reaktsioonid

Mittepöörduvad on sellised reaktsioonid, kus tekivad

- vähelahustuvad ühendid;
- lenduvad ühendid (gaasid);
- nõrgad elektrolüüdid.

Näiteks:

- $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$
- $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{NaCl}$
- $\text{HNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

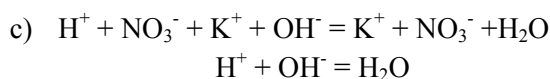
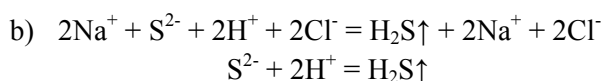
Kui vähelahustuv, lenduv või nõrgalt dissotseeruv aine on reaktsioonivõrrandi vasakul pool, siis reaktsiooni ei toimu.

3.5. Reaktsioonide ioon-molekulaarsed võrrandid

Elektrolüütide lahustes toimuvate reaktsioonide olemus ilmestub siis, kui me kirjutame reaktsiooni komponendid ioon-molekulaarsel kujul. Selle põhimõtte järgi koostatakse reaktsiooni võrrand selliselt, et kõik vähelahustuvad ja lenduvad ained ning nõrgad elektrolüüdid kirjutatakse molekuli kujul, tugevad elektrolüüdid ja kergesti lahustuvad ained – ioonide kujul. Kirjutame eeltoodud reaktsioonide võrrandid sellest lähtuvalt:



See on täielik ioon-molekulaarne võrrand. Kui jätame välja ioonid, mis jäävad reaktsioonis muutumatuks (Na^+ ja Cl^-), siis saame lühendatud ioon-molekulaarse võrrandi ehk nn ioonvõrrandi. $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$



Reaktsiooni nimetatakse ka **neutraliseerimisreaktsiooniks**.

Pöörduvad reaktsioonid

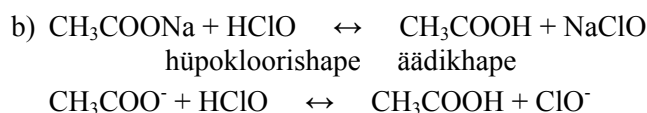
Kui vähelahustuvad, lenduvad või vähedissotseeruvad ained on võrrandi mõlemal pool, siis sellised on pöörduvad reaktsioonid. Tasakaal sel juhul nihkub selles suunas, kus asub vähem lahustuv aine või vähem nõrk elektrolüüt. Vaatleme kahte näidet:



Selleks, et selgitada kumb sool on vähem lahustuv, on vaja võrrelda nende lahustuvusekorrutist (L).

$$L_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}; \qquad L_{\text{AgJ}} = 8,1 \cdot 10^{-17}$$

Hõbejodiid on vähem lahustuv kui hõbekloriid, järelikult antud juhul tasakaal nihkub pärisuunalise reaktsiooni suunas.

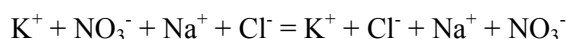
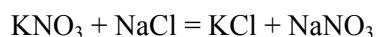


Siin vaatame, kumb hapetest (äädikhape või hüpokloorishape) on nõrgem elektrolüüt. Võrdleme nende hapete dissotsiatsioonikonstante:

$$K_{\text{HClO}} = 2,9 \cdot 10^{-8}; \qquad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Hüpokloorishape on nõrgem elektrolüüt, seepärast on tasakaal nihutatud paremalt vasakule (vastassuunaline).

Kui reaktsiooni komponentide hulgas ei ole vähelahustuvaid, lenduvaid ega vähedissotseeruvaid aineid, siis reaktsiooni ei toimu – kõik komponentidest tulenevad ioonid on lahuses.



3.6. Happed ja alused

Rootsi teadlase Svante Arrheniuse järgi **hape on ühend, mis vesilahuses dissotseerudes annab vesinikioone (H^+) ja alus on ühend, mis vesilahustes dissotseerudes annab hüdroksüülioone (OH^-).** Selline lähenemine on küllalt sagedane ent väga lihtsustatud järgmistel põhjustel:

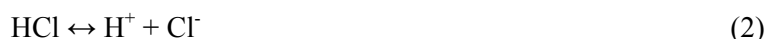
- selline käsitlus kehtib ainult vesilahuste puhul, kuigi happelised ja aluselised omadused ilmnevad ka teiste lahustite puhul või hoopis ilma lahustita;
- paljud ained ei sisalda oma koostises hüdroksüülrühmi, ent neil on ikka aluselised omadused;
- lihtsustatud hapete ja aluste dissotsiatsiooni käsitlusel me ei arvesta lahusti molekulidega. Seetõttu nende mõju lahustunud aine dissotsiatsioonile jääb tähelepanuta.

Järgnevas sammuks hapetest ja alustest ettekujutuse saamiseks oli Taani keemiku Johannes Brønsted ja Inglise keemiku Thomas Lowry – **hapete ja aluste proteolüütiline teooria** (1923. a). Selle teooria põhjal on **happed sellised ained, mis on võimelised eraldama prootoneid** (prootoni doonor), **alused – sellised ained, mis seovad prootoneid** (prootoni aktseptor).

Selle teooria järgi äädikhappe dissotsiatsioonil tekkinud atsetaatioon on alus, st ta on võimeline siduma endaga prootonit:



Tõenäoliselt ka kloriidioon, mis tekib kloorvesinikhappe lagunemisel on alus, kuid märksa nõrgem kui atsetaatioon – seetõttu on kloorvesinikhape tugev elektrolüüt:

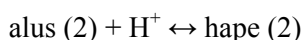
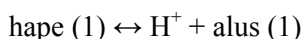


Me teame, et hapete vesilahustes vesinikioonid (H^+), doonor-aktseptor mõju vastastikusel toimel ühinevad vee molekuliga, moodustades hüdroksoniumioone:



Selles protsessis on vesi alus. Kõigis eeltoodud näidetes on hape ja alus, mida nimetatakse konjugeeritud happeks ja aluseks (CH_3COOH ja CH_3COO^- ; HCl ja Cl^- ; H_3O^+ ja H_2O).

Vaatleme üldjuhul happe (1) neutraliseerimist alusega (2):

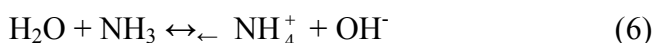
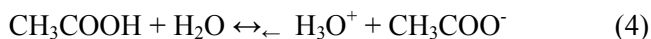


summaarselt



Seega, neutralisatsiooni protsessis konkureerivad kaks alust prootoni omamiseks.

Sellise olukorra tasakaal oleneb vaadeldavate hapete suhtelisest võimest loovutada prootoneid ja aluse suhtelisest võimest prootoneid siduda. Vaateleme mõningaid näiteid:



Kõigepealt võrrandid (4) ja (5) kujutavad endast äädikhappe ja kloorvesinikhappe dissotsiatsiooniprotsessi, kuid erinevalt (1)-st ja (2)-st on nendel arvestatud lahusti – vee – mõju.

(4) reaktsiooni tasakaal on nihutatud vasakule, kuna vesi on nõrgem alus kui atsetaatioon ja äädikhape on palju nõrgem kui hüdrosooniumioon.

(5) reaktsioonil on olukord vastupidine – hüdrosooniumioon on nõrgem hape kui kloorvesinik ja kloriidioon on palju nõrgem alus kui vesi – tasakaal on nihutatud paremale.

(6) reaktsiooni puhul on tasakaal nihutatud vasakule, sest vesi dissotseerub vähemal määral kui ammoniumioon ja prootoni sidumisvõime on ammoniaagi molekulil nõrgem kui hüdrosiidioonil.

(6) võrrandist selgub, miks ammoniaagi, mille molekulis ei ole hüdrosüül rühmi, vesilahusel on aluseline iseloom. Pöörame tähelepanu sellele, et protsessidel (4) ja (5) on vesi aluse osas, (6) protsessil happe osas, st vesi on amfoteerne ühend.

Tavaliselt peame tugevateks elektrolüütideks järgmisi happeid: HCl, HBr, HClO₄, HNO₃; äädikhapet ja ammoniaaki nõrkadeks elektrolüütideks. See on õiglase vesilahuste korral.

Proteolüütilise teooria kohaselt on hapete ja aluste tugevus sõltuv lahustist. Kui kloorvesiniku lahustiks vee asemel võtta veevaba äädikhape, mis on tunduvalt nõrgem alus kui vesi, siis võrrandi



tasakaal on täielikult suunatud paremale, st kloorvesinikhape saab olema nõrgem.

Vastupidi, kui äädikhapet lahustada vee asemel vedelas ammoniaagis, mis on tugevam alus kui vesi, siis äädikhappe dissotsiatsioon oluliselt suureneb.

Samal ajal proteolüütilise teooriaga Ameerika keemik Gilbert Newton Lewis laiendas Brønsted-Loway teooriat ja 1938. a defineeris hapete ja aluste elektronteooria.

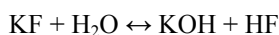
3.7. Soolade hüdrolüüs

Soolade lahustumisel vees toimub hüdratsiooniprotsess. Paljudel juhtudel katioonide ja anioonide vastastikusel toimel veega moodustavad happed, alused ja teised soolad. Sellist **soolade ja vee vastastikust keemilist toimet nimetataksegi hüdrolüüsiks**. Hüdrolüüsil keskkonna reaktsioon muutub kas happeliseks või aluseliseks. Hüdrolüüsi-protsessi iseloom oleneb soola moodustanud hapest või alusest.

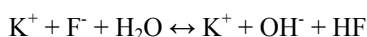
Hüdrolüüsil on järgmised võimalused:

1. Tugeva aluse ja nõrga happe sool (KF, NaClO, Na₂SO₃, K₃PO₄ jt).

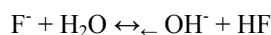
Näide: ühealuselise happe sool:



Ioon-molekulaarne võrrand:



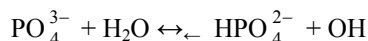
Ioonvõrrand:



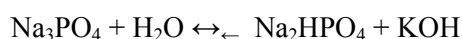
Võrrandi mõlemal pool on vähedissotseeruvad ained, kuid vesi on tunduvalt nõrgem elektrolüüt kui fluorvesinikhape. Seetõttu tasakaal nihutatud vastassuunas (paremalt vasakule).

Võrranditest nähtub, et $C_{OH^-} > C_{H^+}$, seega reaktsioonil moodustub alus ja hape ning keskkond on aluseline.

Näide: mitmealuselise happe sool (naatriufosfaat). Arvestame, et anioon toimib ainult ühe vee molekuliga:



Ka siin on vesi palju nõrgem elektrolüüt kui anioon HPO_4^{2-} , tasakaal on nihutatud vastassuunas.



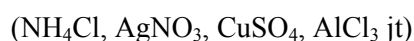
Reaktsioon tulemusena tekib hapu sool ja alus, reaktsiooni keskkond on aluseline.

Hüdrolüüsi tasakaalu saab iseloomustada samuti nagu igat keemilist tasakaalu vastava konstandiga, siin – hüdrolüüsi konstandiga K_h .

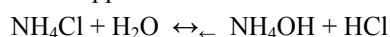
Teades nõrga happe dissotsiatsiooni konstanti, same arvutada soola hüdrolüüsi konstanti. Peale hüdrolüüsikonstandi kasutatakse arvutustes ka hüdrolüüsiastet α_h .

Hüdrolüüsiaste on hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhe kogu lahustunud soola kontsentratsiooni.

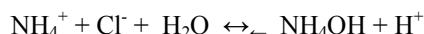
2. Nõrga aluse ja tugeva happe sool



Näide: Ühehappelise aluse sool



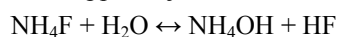
ioon-molekulaarne võrrand



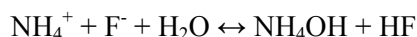
Kuna vesi dissotseerub tunduvalt vähem kui ammooniumhüdrokksiid, siis tasakaal on nihutatud vastassuunas, st hüdrolüüs ei toimu kuigivõrd intensiivselt, seega reaktsioonil tekib hape ja sool ning keskkond on happeline.

3. Nõrga aluse ja happe sool

Näide: Ühehappelise ja ühealuselise happe sool, NH_4F



Molekulaar-ioonvõrrand



See näide erineb kahest eelnevast selle poolest, et võrrandi paremal poolel on kaks nõrka elektrolüüti. Sellepärast toimub hüdrolüüs märkimisväärsel määral. Võrrandist selgub, et H^+ ja OH^- ionid on seotud, mistõttu reaktsiooni keskkond peaks olema neutraalne. Kuid tuleb siiski arvestada, et ka nõrgad elektrolüüdid mingil määral dissotseeruvad ionideks. Milliseks reaktsiooni keskkond kujuneb, seda näitab happe ja aluse (HF ja NH_4OH) dissotsiatsioonikonstantide võrdlemine:

$$K_{NH_4OH} = 1.8 \cdot 10^{-5}; K_{HF} = 6,7 \cdot 10^{-4}$$

Siit järeldub, et keskkonna reaktsioon on nõrgalt happeline.

Ammooniumfluoriidi hüdrolüüsi konstant on:

$$K_h(NH_4F) = (C_{NH_4OH} \cdot C_{HF}) / (C_{NH_4^+} \cdot C_{F^-})$$

Et sellise soola hüdrolüüsikonstanti arvutada, peame teadma aluse ja happe dissotsiatsioonikonstante

$$K_h(NH_4F) = K_v / (K_{NH_4OH} \cdot K_{HF})$$

4. Tugeva aluse ja tugeva happe sool

NaCl hüdrolüüsi molekulaar-ioon võrrand:



Selles näites on ainult üks nõrk elektrolüüt võrrandi vasakul poolel (H₂O). Järelikult on tasakaal täielikult nihutatud vastassuunda. Siin hüdrolyüsi ei toimu.

Soolad, mis moodustuvad tugevast alusest ja tugevast hapest (NaNO₃, K₂SO₄, NaClO₄ jt) ei hüdrolyüsi. Lahuste keskkond on neutraalne.

3.8 Oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonid ja oksüdeerijate ohtlikkus

3.8.1. Oksüdatsiooniaste

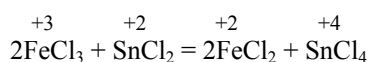
Oksüdatsiooniastme all mõistetakse elemendi aatomi laengut ühendis, eeldades, et molekulis kõik sidemed on ioonsidemed, st elektronid lähevad täielikult üle madalama elektronegatiivsusega osakestelt kõrgema elektronegatiivsusega osakestele.

Oksüdatsiooniastet märgitakse araabia numbritega elemendi sümboli juures, lisades kas “+” või “-“ märgi.

3.8.2. Põhimõisted

Keemilisi reaktsioone võib jagada kahte rühma. Esimese rühma reaktsioonidel osakeste oksüdatsiooniaste ei muutu (tavalised vahetusreaktsioonid). Teise rühma moodustavad nn redoksreaktsioonid, kus osakeste oksüdatsiooniaste muutub. See seondub elektronide osalise või täieliku üleminekuga ühelt osakeselt teisele. Redoksreaktsioonid võivad toimuda nii lahustes, gaasilises ja tahkes faasis.

Näiteks:



Raua oksüdatsiooniaste väheneb, oksüdatsiooniaste suureneb tinal, seega toimub elektronide üleminek tinalt rauale.

Aine, mis seob elektrone on **oksüdeerija** ning aine, mis loovutab elektrone on **redutseerija**. Protsesse nimetatakse nii, et elektronide loovutamise protsess on **oksüdeerimisprotsess** (oksüdeerimine) ja elektronide sidumise protsess **taandamisprotsess** (taandamine).

Redoksprotsessil:

- oksüdeerija redutseerub;
- redutseerija oksüdeerub.

Siintoodud näites Fe⁺³ on oksüdeerija (ise redutseerub) ja Sn⁺² redutseerija (ise oksüdeerub).

3.8.3. Oksüdeerijad ja redutseerijad (lähemalt vt A. Talvari “RAKENDUSKEEMIA I”)

Oksüdeerijad on:

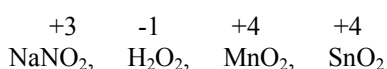
- vabas olekus mittemetallid
- mittemetallid ja metallid kõrge oksüdatsiooniastega
S⁺⁶, Cl⁺⁷, N⁺⁵, Mn⁺⁷, Cr⁺⁶, Fe⁺³

Taandajad on:

- vabad metallid ja vesinik
- madala oksüdatsiooniastega metallid ja mittemetallid
Fe⁺², Cr⁺², Sn⁺², Cl⁻, S⁻², N⁻³

Paljud elemendid võivad olla kaksikrollis: oksüdeerijate suhtes käituvad nad kui taandajad ja taandajate suhtes kui oksüdeerijad.

Näiteks:



3.8.4. Oksüdeerijad

Oksüdeerijad kuuluvad ohtlike ainete klassifikatsiooni 5.klassi.

Alaklassid on 5.1 – oksüdeerijad, kloraadid, permanganaadid, anorgaanilised peroksüüdid või nitraadid, mille suur hapnikusisaldus võib stimuleerida orgaanilise materjali süttimise.

5.2 – orgaanilised peroksüüdid.

Tabel 3.1. Mõnede elementide oksüdatsiooniastmed.

Element	Oksüdatsiooni aste	Vastav ühend
F	-1	HF
O	-2, -1	SO ₂ , H ₂ O ₂
N	-3, -2, -1	NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH
	+1, +2, +3	N ₂ O, NO, HNO ₂
	+4, +5	NO ₂ , HNO ₃
Cl	-1	HCl
	+1, +3	HClO, HClO ₂
	+5, +7	HClO ₃ , HClO ₄
S	-2, +4, +6	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄
P	-3, +3, +5	AlP, H ₃ PO ₃ , H ₃ PO ₄

Oksüdeerijad on suhteliselt aktiivsed keemilised ühendid. Nad reageerivad paljude ühenditega, sealhulgas ka koduse majapidamise valdkonnas leiduvatega. Järgnevalt on toodud mõnede oksüdeerijate suhteline tugevus (kus iga järgnev on eelmisest nõrgem ja oksüdatsiooni astmed (tabel 3.1).

Fluor, osoon, vesinikperoksiid, hüpokloorishape (HClO), metallkloraadid,

seatina (II)oksiid, metallipermanganaadid, metallidikromaadid, kontsentreeritud lämmastikhape, kloor, kontsentreeritud väävelhape, hapnik, metallijodiidid, broom,

raud (III)ühendid, jood, väävel, tina (IV)ühendid.

Eksotermilistel redoksreaktsioonidel vabaneb suur hulk soojust, mis absorbeerudes lähedalolevas põlevmaterjalis võib põhjustada selle materjali süttimise. Sageli piisab väikesest oksüdeerija kogusest mõne põlevmaterjali isesüttimiseks (väävel, puusüsi, tärpentiin).

Hapnikku sisaldavad oksüdeerijad on temperatuuri tõusule tundlikud, kippudes lagunema:



Paljud oksüdeerijad enne termilist lagunemist sulavad ja muutuvad voolavaks. Selline kuum voolav oksüdeeriv aine võib põlevainega kokku puutudes põhjustada põlengu.

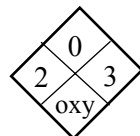
Oksüdeerija põlengut võib kustutada veega, sest enamik neist on vees lahustuvad. Samal ajal toimub ka veega lahjendamine, mis kahandab oksüdatsioonivõimet.

Sulanud oksüdeerija põlengul ei ole vee kasutamine soovitatav suure veeauru hulga tekke tõttu, otstarbekas on tuld lämmatada liivaga.

3.8.5. Vesinikperoksiid (*Hydrogen Peroxide*)

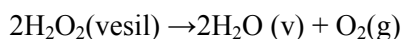


Vesinikperoksiid H_2O_2 on tähtsaim peroksiid, mis leiab laialdast kasutamist. Puhas H_2O_2 ja tema vesilahused sarnanevad väljanägemiselt veega, kuid on teravalõhnalised. Enamik inimesi tunneb kasutab H_2O_2 1...3% vesilahust kui antiseptikut. Tööstuses kasutatakse teda mitmete ainete ja materjalide pleegitajana, keemiatööstuses kasutatakse teda sünteesidel. Tootmisel on võimalik saavutada tema 99%-line kontsentratsioon. Mida kõrgem on kontsentratsioon, seda ohtlikum vesinikperoksiid on.



NFPA kood 35%...52%-lisele H_2O_2 -le on 201oxy(ülemine tähis) ja 203oxy üle 52%-lisele H_2O_2 -le (alumine tähis).

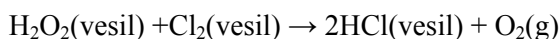
H_2O_2 on iseloomult ebastabiilne ühend, ta laguneb iseeneslikult järgmise reaktsiooni kohaselt:



Lagunemist katalüüsib päikesevalgus, näiteks 8%-line H_2O_2 lahus laguneb valguse käes 10 kuu jooksul, sama lahus pimedas hoituna ei näita aga lagunemismärke. Tavaliselt on alla 30%-liste lahuste lagunemisprotsess peaaegu märkamatu. Kontsentreeritumate lahuste lagunemine on märkimisväärne. Kontsentreeritud lahused võivad lagunemisel sedavõrd kuumeneda, et aurustuvad täielikult. Et vältida lagunemisega seonduvat plahvatusohtu, stabiliseeritakse enamik tööstuses kasutatavaid vesinikperoksiide väikese naatriumpürofosfaadi kogusega ($Na_4P_2O_7$), mis ainult aeglustab lagunemist ega väldi seda. H_2O_2 lagunemisaste suureneb temperatuuri tõusuga. Kuumenemisel 144°C-ni toimub intensiivne lagunemine. Mitmed metallid (raud, teras, seatina, vask, valgevask, pronks, kroom, tsink, magneesium ja hõbe) soodustavad (katalüüsivad) lagunemist.

Kõrgema kui 50%-lise kontsentratsiooniga H_2O_2 võib põlevmaterjaliga kokkupuutes põhjustada nende isesüttimise.

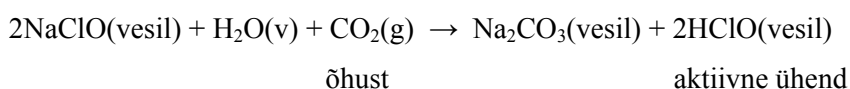
H_2O_2 oksüdeerijana muutub tema oksüdatsiooniaste $-1 \rightarrow -2$, redutseerijana muutub oksüdatsiooniaste $-1 \rightarrow 0$ nt kui H_2O_2 kasutatakse joogivees liigse kloori eemaldamiseks:



Transpordimärke 8...20% H_2O puhul „Oksüdeerija” (OXIDIZER) ja üle 20%-lise H_2O_2 kontsentratsiooni puhul „Oksüdeerija”, „Sööbiv” (OXIDIZER, CORROSIVE).

3.8.6. Metallide hüpokloritid (*Metallic Hypochlorites*)

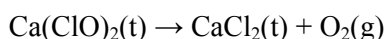
Nii naatrium- kui ka kaltsiumhüpoklorit (NFPA kood 102oxy) kuuluvad aktiivse komponendina mitmete kaubanduslike pleegitajate ja desinfitseerivate toodete koosseisu. Nad on ebapüsiva hüpokloorishappe $HClO$ soolad. Nende toime avaldub järgnevates reaktsioonides:



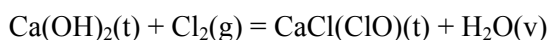
fotokeemiline



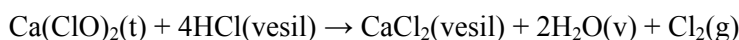
Kaltsiumhüpoklorit laguneb kuumutamisel:



Kaltsiumhüdroksiidi reageerimisel klooriga tekib kloorlubi (chloride of lime or calcium chlorohypochlorite)



Kaltsiumhüpoklorit reageerib kloorvesinikhappega järgmiselt:



Transpordimärke on olenevalt aktiivse komponendi kontsentratsioonist „Oksüdeerija” (OXIDIZER) või „Sööbiv” (CORROSIVE).

3.8.7. Metallikloriid (*Metallic Chlorites*)

Neid kasutatakse (KClO₂, NaClO₂)pleegitajatena paberi- ja tselluloositööstuses. Segus Al ja Mg pulbriga kasutatakse ka pürotehnikas. Nad on kloorishappe HClO₂ soolad.

NFPA kood on 112oxy.

Transpordimärge on „Oksüdeerija” (OXIDIZER) või „Sööbiv” (CORROSIVE)

3.8.8. Metallikloraadid (*Metallic Chlorates*)

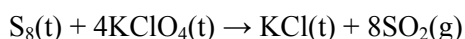
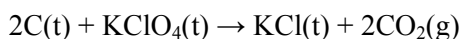
Neid kasutatakse (KClO₃, NaClO₃) pürotehnikas, püssirohu valmistamisel, herbitsiidide, defoliantide jm. valmistamisel. Nad on kloorhappe HClO₃ soolad.

NFPA kood on 102oxy.

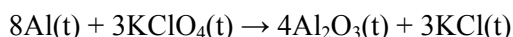
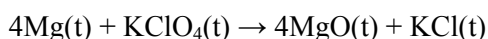
Transpordimärge on „Oksüdeerija” (OXIDIZER).

3.8.9. Metalliperkloraadid (*Metallic Perchlorates*)

Neid kasutatakse samades valdkondades kui metallikloraate, eelkõige pürotehnikas. Nad on perkloorhappe HClO₄ soolad. Üks tugevamaid oksüdeerijaid on KClO₄, tema segamisel puusöe või väävliga saame materjali, mille isesüttimine toimub järgmiste võrrandite kohaselt:



Pürotehnikas kasutatakse KClO₄ segus magneesiumi või alumiiniumpulbriga:



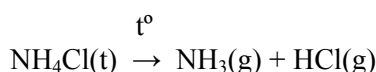
NFPA kood on 102oxy.

Transpordimärge on „Oksüdeerija” (OXIDIZER).

3.8.10. Ammooniumühendid (*Ammonium Compounds*)

Kõik ühendid, mis sisaldavad ammooniumiooni (NH₄⁺) on termiliselt ebastabiilsed. Kuumenemisel lagunevad nad kahel viisil:

1. Ammooniumühendid, mis ei ole oksüdeerijad lagunevad ammoniaaki eraldades



2. Ammooniumühendid, mis on oksüdeerijad võivad samuti lagunedes eraldada ammoniaaki, kuid peamiselt tekivad lämmastik, hapnik ja kas metalli- või mittemetalli oksüüd (tabel 3.2).

Tabel 3.2. Potentsiaalselt ohtlike ammooniumühendite termiline lagunemine.

Oksüdeerija	Termilise lagunemise reaktsioonid
Ammooniumbromaat	$2NH_4BrO_3(s) \rightarrow 2NH_4Br(s) + 3O_2(g)$
Ammooniumkloraat	$2NH_4ClO_3(s) \rightarrow 2NH_4Cl(s) + 3O_2(g)$
Ammooniumdikromaat	$(NH_4)_2CrO_7(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + 4H_2O(g) + N_2(g)$
Ammooniumnitraat*	$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$
Ammooniumnitrit	$NH_4NO_2(s) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$
Ammooniumperkloraat	$2NH_4ClO_4(s) \rightarrow N_2(g) + Cl_2(g) + 4H_2O(g) + 2O_2(g)$
Ammooniumpermanganaat	$2NH_4MnO_4(s) \rightarrow 2MnO(t) + N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$
Ammooniumperoksidisulfaat	$3(NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow 4NH_3(g) + N_2(g) + 6SO_2(g) + 6H_2O(g) + 3O_2(g)$

* vaata ka teksti

Ammooniumühendid on laia kasutusala. Näiteks ammooniumsulfaati kasutatakse suurtes kogustes väetisena. Tuntuim ja mitmeidki probleeme tekitav on ammooniumnitraat. Teda kasutatakse nii väetisena (kõrge lämmastikusisaldus, 35%) kui ka lõhkeaine peamise komponendina (NH_4NO_3 hapnikusisaldus on 60%!).

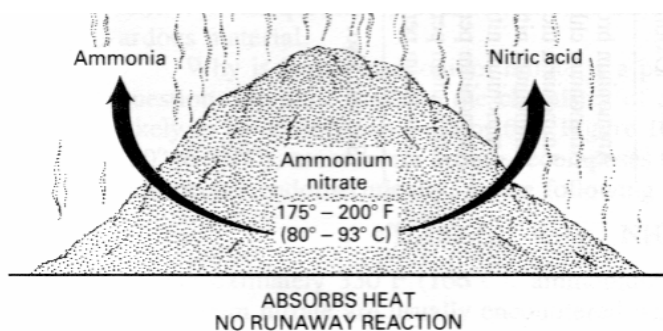
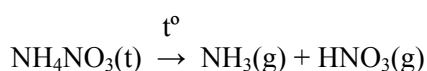
Ammooniumnitraat on ohtlik aine (lämmastik on nii katioonses kui ka anioonses osas), seetõttu peab teda käitlema rangelt vastavate juhiste järgi (NFPA kood on 213oxy). Teda peab hoolikalt transportima ja hoidma vastavates ladudes eeskirjade kohaselt.

NH_4NO_3 on valge kristalne väga hügrokoopne aine. Vees lahustuvus on väga hea.

Ammooniumnitraadi kristallide tihedus on 1700 kg/m^3 , temperatuuridel $+16$ ja $+32^\circ\text{C}$ toimub tema ümberkristallumine, millega kaasneb tema paakumine, mille tulemusena tekib tihe tugev mass. Ta paakub ka pikaajalisel hoidmisel, eriti muutuva niiskuse puhul.

Milles peitub tema risk ja ohtlikkus? Joonised 3.1 ja 3.2 illustreerivad kujukalt neid protsesse, mis toimuvad ammooniumnitraadiga tema kuumenemisel. Kuumuse allikaid on mitmeid, ohtlikum neist on lahtine tuli (lahtisest leegist lähtuv soojuskiirgus).

Temperatuuri tõusul 80°C kuni 93°C laguneb ammooniumnitraat eksotermiliselt järgmise reaktsiooni kohaselt:

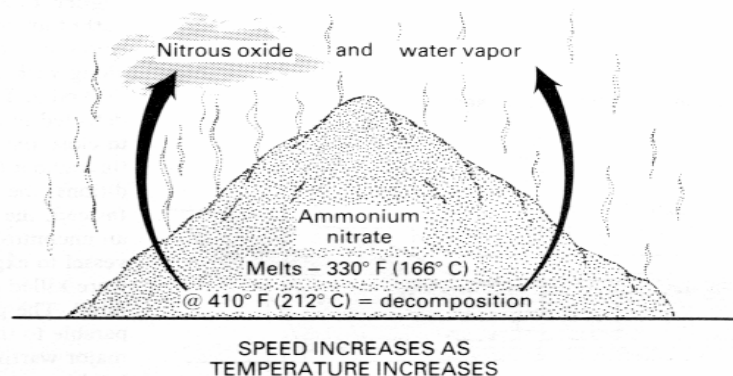
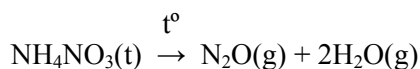


Joonis 3.1. Ammooniumnitraadi termiline lagunemine 80°C ... 92°C juures.

Umbes 166°C juures ammooniumnitraat sulab. Sellise kõrge temperatuuriga laialivalgumisevõimeline vedel mass võib kokku puutudes põleva materjaliga ta süüdata.

Temperatuuri edasisel tõusul suureneb plahvatuse risk.

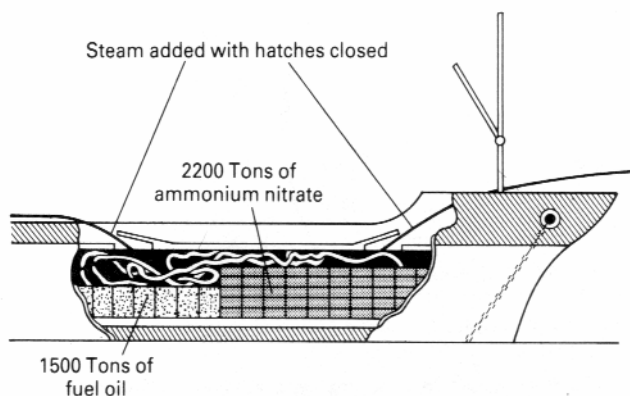
212°C juures laguneb ammooniumnitraat järgmise eksotermilise reaktsiooni kohaselt



Joonis 3.2. Ammooniumnitraadi sulamine 166°C juures ja termiline lagunemine 212°C juures.

Nõuetekohaselt ventileeritavas laohoones ja vastavas transpordivahendis eksotermilisel lagunemisel tekkivad kuumad gaasid pääsevad vabalt atmosfääri. Sellises olukorras on rõhu tõus ja plahvatus välditavad. Kui tekkivatel gaasidel pole võimalik reaktsiooni keskkonnast eemalduda on plahvatuse tõenäosus väga suur.

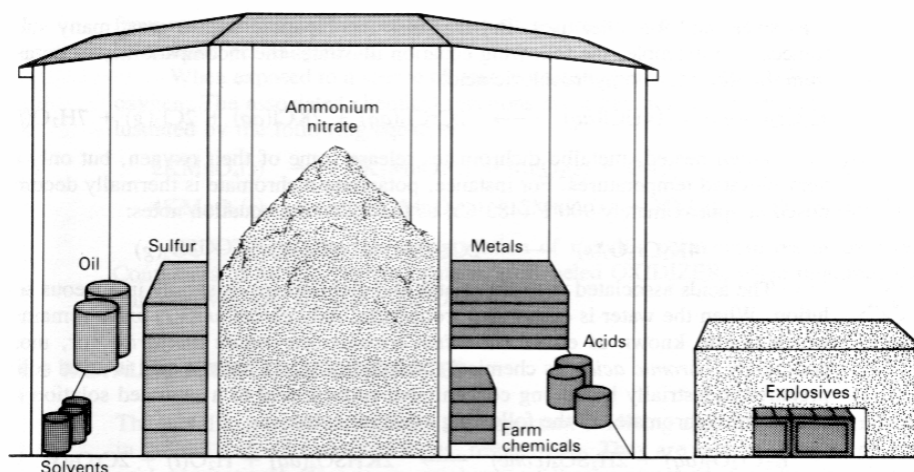
Plahvatuseni viis aga just selline situatsioon kaubalaeval S. S. Grandcamp Texas City sadamas 1947. aastal. Laeva trümmis oli 2200 tonni ammooniumnitraatvæetist ja ka 1500 tonni kütteõli (joonis 3.3).



Joonis 3.3. Kaubalaeva S. S. Grandcamp läbilõige.

Tekkinud tulekahju põhjustas ammooniumnitraadi temperatuuri tõusu ja tema eksotermilise lagunemise. Tule lämmatamise eesmärgil suleti trümmi luugid. Sellistes suletud tingimustes kasvas trümmis nii rõhk kui ka temperatuur ja olukord väljudes kontrolli alt lõppes plahvatusena. 600 inimest sai surma, üle 3500 said vigastada-kannatada, loomulikult oli suur ka materiaalne kahju (33 miljonit dollarit 1947. aasta vääringus).

See sündmus oli õpetlik. Kõigepealt tuleb ammooniumnitraati hoida hästi ventileeritud ruumis eraldi teistest ainetest ja materjalidest (joonis 3.4).



Joonis 3.4. Soovitused /nõuded ammooniumnitraadi hoidlale.

Hästi ventileeritava hoidla salved peavad olema puhtad, ei tohi olla mingeid reostavaid aineid. Kuhilat peab olema võimalik perioodiliselt liigutada. Teistest materjalidest ja ainetest, eriti põlev-, sööbivatest- ja teistest oksüdeerijatest peab ammooniumnitraat olema eraldatud tuletõkke seinaga. Pürotehnilisi- ja lõhkematerjale peab hoidma eraldi hoones.

Tulekahju korral peavad tuletõrjujad-päästjad kõigepealt tagama ammooniumnitraadi kuumenemisel tekkivate gaaside eemaldamise, vajadusel tuleb katusesse auke tekitada. Seejärel tugeva ammooniumnitraadi massi „läbiva” veejoga tema temperatuuri alandada. 212°C juures tekkinud diämmistikoksiid (N_2O) pole küll mürgine, ent ta on oksüdeerija. Tekkida võivad mürgised lämmastikoksiid (NO) ja lämmastikdioksiid (NO_2). Seda arvestades tuleb ammooniumnitraadi põlengul tegutsevatel tuletõrjujatel kanda ülerõhu kaitseülkonda ja keskkonnast isoleerivat hingamisaparaati.

Tänapäeval pole puhta ammooniumnitraadi kasutamine väetisena lubatud. Väetisena kasutatakse segu, kus inertainetena kasutatakse taimedele samuti vajalikke aineid nagu ammooniumsulfaat ja kaltsiumkarbonaat.

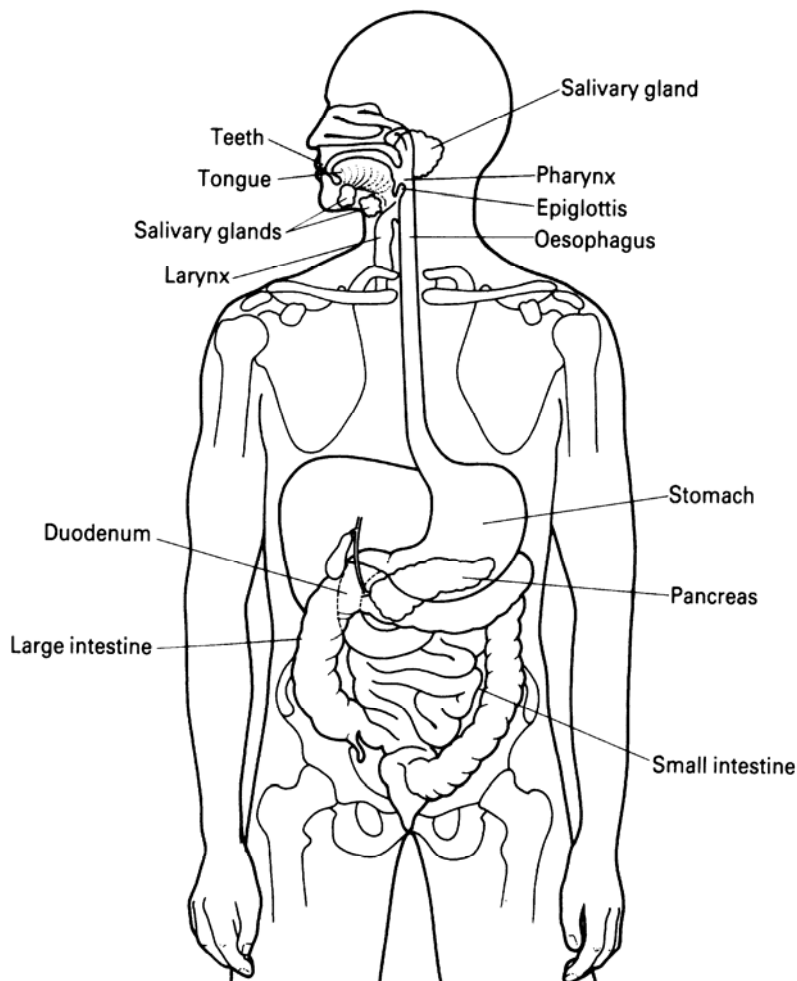
Puhast ammooniumnitraati kasutatakse lõhkeaine valmistamisel, kus ta on lõhkeainesegu põhikomponendiks. Ammooniumnitraadi transpordimärge on „Oksüdeerija” (OXIDIZER).

4. MÜRGISED (TOKSILISED) AINED

4.1. Kuidas toksilised ained sisenevad organismi

On olemas palju teid, kuidas toksilised ained võivad sattuda organismi, kuid siinkohal käsitleme vaid kolme: allaneelamist, absorptsiooni naha kaudu ja sissehingamisest.

Allaneelamisel aine neelatakse suu kaudu makku, millele tavaliselt järgneb sattumine peensoolde; vastavaid füsioloogilisi aspekte kujutab joonis 4.1. Allaneelatud toksiline aine kahjustab kas otseselt suud või seedetrakti kontaktikohas, metaboliseerub toksilisteks või mittetoksilisteks ühenditeks või absorbeerub seedetrakti seinte kaudu verre. Viimasel juhul vereringesüsteem hajutab aine mitmesuguste organite ja kudede vahel.



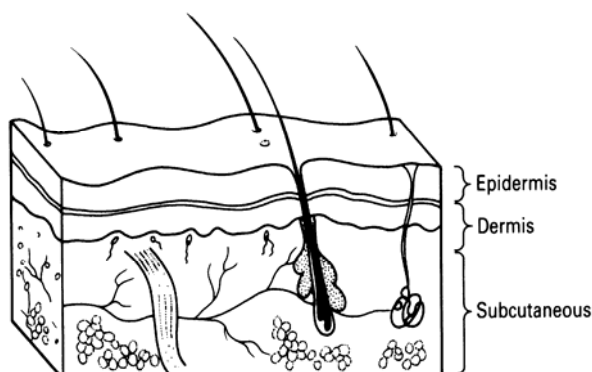
Joonis 4.1. Inimese seedesüsteem.

(*teeth* – hambad, *tongue* – keel, *salivary glands* – süljenäärmed, *larynx* – kõri, *pharynx* – neel, *epiglottis* – kurgunibu, *oesophagus* – söögitoru, *stomach* – magu, *pancreas* – kõhunääre, *duodenum* – 12-sõrmiksool, *small intestine* – peensool, *large intestine* – jämesool).

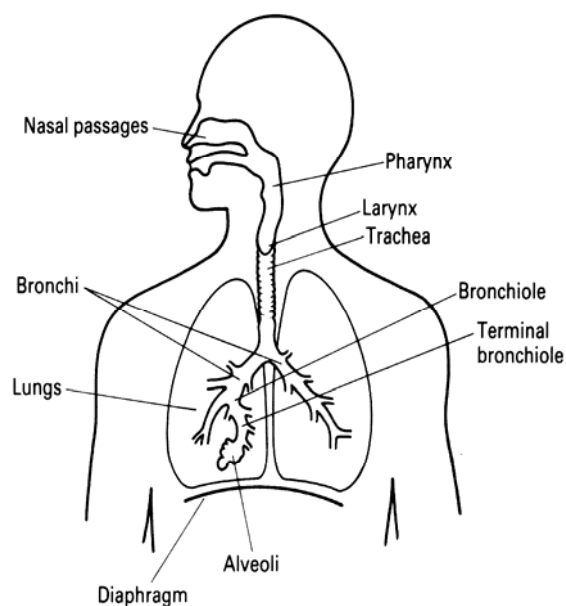
Teine viis aine organismi sattumiseks on absorptsioon naha kaudu. Nahk, mille ristlõiget kujutab joonis 4.2 on organismi suurim üksikorgan. Sageli funktsioneerib ta kaitseorganina, takistades aine otsest sisenemist kehasse või selle osadesse, välja arvatud silmadesse ja kopsudesse. Kuid nahk võib olla ka sisenemisläveks keemilistele ainetele. Neil juhtudel toimib nahk läbilaskva membraanina. Vedelikud absorbeeruvad üldiselt kõige kergemini, sest nende kontsentratsioon kontaktikohas on kõrge; kapillaarjõud aitavad kaasa nende sissetungile. Mõned toksilised ained, nagu fluorvesinikhape, absorbeeruvad naha kaudu ja kahjustavad kudesid peaaegu luudeni. Kuid kõige tavalisemalt absorbeeruvad toksilised ained naha kaudu vereringesüsteemi ja mõjutavad kahjulikult spetsiifilisi kohti organismis või organismi tervikuna.

Kolmas tee, kuidas toksilised ained võivad organismi sattuda, on sissehingamine. Joonis 4.3 illustreerib inimese hingamissüsteemi osi, läbi mille sissehingatud ained läbivad tee kopsudeni. Meie kopsude sisepind on rikas veresoonte poolest; nende pindala on keskmiselt 75 m². Järelikult sissehingatud aine absorbeerub kergesti vereringesüsteemi. See tähendab, et organismi vastusreaktsioon sissehingamisele on suhteliselt kiire.

Sissehingatud aurud ja gaasid, kaasa arvatud õhk läbivad nina või suu ja seejärel kõri, kust sattuvad neelu kaudu trahheasse (mida tavaliselt nimetatakse hingetoruks). Seejärel läheb sisse hingatud õhk ühte kahest bronhist, mis mõlemad suubuvad kopsu. Bronhide alajaotusi nimetatakse bronhioolideks.



Joonis 4.2. Inimese naha ristlõige, mis näitab selle mõningaid põhikomponente. Naha välimine kiht on epidermis – õhuke membraan surnud rakkudest. Et aine saaks absorbeeruda naha kaudu, peab ta läbima epidermise. Kui see on toimunud, tungib aine dermisesse, mis on rakkude kogum ja mis toimib nagu poorne difusioonikeskkond. Siit võib aine edasi absorbeeruda vereringesse.



Joonis 4.3. Inimese hingamissüsteem, mis näitab selle põhiosi.

4.2. Toksiliste ainete klassifikatsioon

Kui aine on toksiline, võib ta põhjustada kohaliku kahjustuse kontaktikohas (s.o mõnele koele või organile) või võib mingil viisil kahjulikult mõjustada kogu organismi. Neid erinevaid viise, kuidas toksiline aine võib põhjustada bioloogilist kahjustust, kasutatakse sageli laia alusena toksiliste mõjude klassifitseerimisel. Näiteks nimetatakse neid kahjulikke mõjusid tihti *lokaalseteks* ja *süsteemseteks* mõjudeks. Kahjustus, mille põhjustab aine kontaktikohas on lokaalne mõju; lokaalse mõju näiteks on tugevate puhastusvahendite poolt põhjustatud nahapõletik. Tervist kahjustav mõju, mis tekib aine toimimise kohas on *süsteemne* mõju. Näiteks absorbeerudes läbi naha võib elavhõbe kahjustada neerusid ja mõjuda kesknärvisüsteemile; need on süsteemsete mõjude näited.

Akuutse mõju all mõistetakse tavaliselt kahjustust, mis on põhjustatud ühekordsest suhteliselt lühikesest ekspositsioonist ainele. Näiteks kloorvesiniku sissehingamine võib kahjustada kopse mõne sekundi jooksul; see on akuutne kahjustus. Teisest küljest, inimene võib olla eksponeeritud mingile ainele korduvalt suhteliselt lühikese ajavahemiku jooksul, näiteks päevased ekspositsioonid mõne päeva või nädala jooksul, enne kui kahjulik mõju märgatavaks muutub. Sellist kahjustust nimetatakse *lühiajaliseks* mõjuks. Lühiajalise mõju näiteks on naha ekspositsioon mõnede tugevate puhastusvahenditega. Kuigi nende ainete ühekordne kasutamine ei mõjuta nähtavalt nahakudet, võib korduv kasutamine nahapõletikku põhjustada; see on lühiajaline mõju. Mõned ained, millel on suhteliselt madal akuutne toksilisus, võivad omada korduvate ekspositsioonide puhul märkimisväärset potentsiaali kahjulike mõjude tekitamiseks.

Krooniline mõju on kahjustus või haigus, mis avaldub suhteliselt pika ajavahemiku järel pärast ekspositsiooni kahjutekitajale. Näiteks maksavähk võib inimesel areneda aastaid pärast ekspositsiooni vinüülkloriidile. Vähk on kroonilise mõju näide.

Ja lõpuks, *latentne* mõju on kahjustus või haigus, mis jääb pärast inkubatsiooniperioodi möödumist välja kujunemata. Näiteks põhjustab benseen inimesel aplastilist aneemiat, kuid toime sidumiseks benseeniga võib kuluda kümme aastat arvestades esimesest ekspositsioonist.

Inhalatsiooni teel organismi sattunud toksiline aine võib mõjuda lämmatajana või ärritajana. *Lämmatav aine* on keemiline aine, mis kutsus esile teadvusekadu, mis on põhjustatud madalast hapnikusisaldusest veres.

Lihtsad lümmatavad ained nagu lümmastik ja vesinik on kahjulikud vaid seetõttu, et nad asendavad hapniku. Kui sellise kahjustusega inimesed abi ei saa, võivad nad surra lümbumise tõttu. Mõnedel lümmatavatel ainetel on ka kahjulik keemiline toime (näiteks süsinikmonooksiid , mille mõjul võib surm kiiresti saabuda).

Lümmatavate agentide segul hapnikuga võib sissehingamisel olla organismile anesteetiline toime. Anesteetilised inimesed võivad olla teadvusel või teadvuseta, kuid nad tajuvad osalist või täielikku valuvaigistavat mõju. Selliseid aineid nimetatakse *anesteetikumideks*, eriti juhul, kui neid kavatsuslikult manustatakse kirurgilistel operatsioonidel. Anesteetikumide näideteks on lümmastioksiid ja dietüüleeter.

Ärritaja on keemiline aine, mis kahjustab hingamissüsteemi ja kopsukudesid, põhjustades hingamisteede põletikku. Näiteks, kloorvesiniku suhteliselt madalad kontsentratsioonid toimivad ärritajana. Sellise ärrituse mehhanism on söövitav; s.o. ainel on kontaktikohas söövitav toime.

4.3. Toksilisust mõjutavad tegurid

Inimese organism on väga keeruline ja õrnalt tasakaalus olev süsteem. Organismi iga rakk, mis on elu algühik, omastab toitained, osutab vastupanu bioloogilise rünnaku puhul, paljuneb ja toodab eluks vajalikke aineid. Paljud keemilised reaktsioonid toimuvad raku sees, mis on elu enda eest vastutav. Kuid kui mürgid absorbeeruvad läbi rakumembraani, võivad nad häirida selle õrna keemiat. Need rakud võivad omakorda valesti funktsioneerida, põhjustades inimesel halba enesetunnet, haigusi või surma.

Õnneks on organismil loomulikud kaitsemehhanismid võõrainete kahjulike mõjude kaitseks. Üks sellistest mehhanismidest on organismi immuunsüsteem, mis on sageli võimeline kaitsma üksikuid rakke sissetungivate võõrainete eest. Teiseks mehhanismiks on nende organite normaalne tegevus, mis omavad võimet muuta kahjulikud ained kahjututeks aineteks või aineteks, mis organismist kiiremini erituvad kui esialgne toksiin. Sellise biokeemia tulemusena võõrainete keemiline struktuur võib muutuda, nad võivad ajutiselt ladestuda mõnes organis ja/või siis otseselt elimineeruda. Organismi vabastamisel võõrainetest mängivad teatud organid eriti tähtsat osa. Näiteks maks oma bioloogilise tegevuse tõttu on võimeline kahjutuks tegema mitmeid võõraineid (muutes nad näiteks vähem mürgisteks aineteks) ja neerud eemaldavad nad organismist. Metaboliseerivad ja eritusprotsessid töötavad sel viisil koos, et hoida organism vaba mittesoovitavatest ainetest.

Vaatamata neile faktidele pole organism siiski alati võimeline kaitsma end võõrainete sissetungi eest. Kas need ained toimivad organismi kahjustavalt, sõltub mitmetest teguritest, millest tähtsamaid käsitleme allpool.

4.3.1. Aine hulk

Mürgid põhjustavad kahjulikke mõjusid juba väikestes hulkades, tavaliselt 3 g või vähem. Toksikoloogid nimetavad seda ainehulka doosiks. Mõned ained on nii mürgised, et üliväikesed kogused põhjustavad surma. Näiteks bakter *Clostridium botulinum*, botulismi põhjustaja, ainurakne, mis võib eritada mürki, mis on nii võimas, et neli sajatuhandikku untsi (23,8 g) on küllalt 1 miljoni merisea surmamiseks. Õnneks on nii kõrge mürgisusega aineid vähe.

Peaaegu kõik võõrained mõjutavad organismi mingites doosides. Siinkohal pakuvad meile huvi ainult need ained, mis suhteliselt väikestes kogustes organismi sattudes põhjustavad haigusi või surma.

Sellise aine mõju organismile sõltub sageli doosist. Näiteks paljud täiskasvanud on kogenud alkoholsete jookide mõju sõltuvust doosist nende organismile. Kui alkoholi kontsentratsioon veres on umbes 0,8 mahu%, tunneme end veidi lõdvestunult, oleme võib-olla isegi kõrgendatud meeleolus. Kuid kui kontsentratsioon jõuab 2 kuni 3%, oleme mürgitatud, 5% juures võib saada surm.

4.3.2. Ekspositsiooni aeg

Doosiga on tihedalt seotud ekspositsiooniaeg. Olgu meil toksiliste ainete segu, mis on tubakasuitsu koostises, see keerukas toksiinide segu on kõri- ja kopsuvähi peamine põhjus. Paljud meist tunnevad siiski inimesi, kes suitsetavad, kuid ei põe kopsuvähki. Teisest küljest, need inimesed, kes on saanud kõri- või kopsuvähi suitsetamisest, on tavaliselt harjumuslikult suitsetanud aastaid. See näitab, et mõned kahjulikud mõjud avalduvad tõenäoliselt alles pärast korduvate dooside saamist, kusjuures iga doos pikendab organismi ekspositsiooniaega sellele toksilisele ainele.

Ekspositsiooniaeg on üks oluline tegur kahjulike mõjude käsitlemisel ekspositsiooni korral toksilistele ainetele töökeskkonnas. Näiteks, söekaevurid saavad musta kopsu sageli alles pärast söetolmu ja selle koostisosade korduvat sissehingamist aastate jooksul.

Ekspositsiooni kestus võib olla ka selliseks teguriks, mis mõjutab toksilisust suhteliselt kasulikul viisil. Mõnikord organism aklimatiseerub kuidagi teatud toksiliste ainete korduvatele ekspositsioonidele; s.o. kuigi esialgse ekspositsiooni järel märgatakse kahjulikku mõju, järgnevatel sama aine samade dooside ekspositsioonil need mõjud alati ei kordu.

4.3.3. Aine vereringesüsteemi absorbeerumise kiirus ja ulatus

Enamikku kahjulikke mõjusid täheldatakse alles siis, kui on küllaldaselt aega möödunud nii, et aine on vereringesüsteemi jõudnud absorbeeruda. Selleks on seitse viisi: (1) intravenoosne, (2) sissehingamine, (3) seedetraki kaudu, (4) lihasesisene, (5) nahaalne, (6) suu kaudu, (7) naha kaudu. Kõige kiirem viis vedela mürgi sattumiseks vereringesse on intravenoosne, s.o. injektsioon otse veeni; gaasiliste mürkide korral on kiireimaks viisiks sissehingamine.

Tavaliselt möödub mõni aeg, enne kui suu kaudu sissevõetud aine jõuab vereringesse. See on mürgistuse puhul soodus asjaolu, sest annab võimaluse kasutada antidooti, oksendamist esile kutsuda või võtta tarvitusele mõni muu abinõu elu päästmiseks. Selline viivitus on seotud asjaoluga, et allaneelatud aine absorbeerub vereringesse peensooles, organis, mis ühendab magu jämesoolega (joonis 4.1). Üks äramärkimist vajav erand on etüülalkohol, mis allaneelatuna sattub otse läbi mao seina vereringesse. Seetõttu märkamegi alkoholi mürgitusnähte kohe pärast allaneelamist.

4.3.4. Aine füüsikaline ja keemiline loomus

See tegur on tihedalt seotud eelmisega. Olgu meil kroomiühendid, mis kõik on mürgised. Mõnede kroomiühendite toksilisus on siiski märgatavam, sest nad sisenevad organismi kiiremini kui teised. Nõnda võib metalse kroomi aurused või pulbrit sisse hingata, mis põhjustab limaskestade membraanide haavandumist. Teiselt poolt, joogiveega kroomiühendite tarbimise süsteemsed mõjud võivad jääda märkamatuks nädalaid või isegi kauem.

Allaneelatud ainete toksilisust mõjutab ka nende lahustuvus vees. See on üldiselt õige, sest vees madala lahustuvusega ained ei absorbeeru märgatavalt seedetraktis. Nii on kroom(III)fluoriid, mis on vees praktiliselt lahustumatu, palju vähem mürgine, kui kroom(III)sulfaat, mille lahustuvus toatemperatuuril on 120 g 100 g vee kohta.

Ja lõpuks, aine toksilisust võivad mõjutada ta oksüdatsiooniolekud. Kuuevalentse kroomi ühendid on näiteks, kantserogeensed (s.o vähki tekitavad); kolmevalentse kroomi ühendid, kuigi mürgised, pole vähki tekitavad.

4.3.5. Inimese vanus ja tervislik seisund

See, kuidas toksilised ained inimest mõjustavad võib sõltuda nende vanusest ja üldisest tervislikust seisundist. Üldiselt on noorukid ja eakad inimesed vastuvõtlikumad ja taluvad toksiine halvemini kui keskealised. Samuti on võrreldes tervete inimestega mürkidele vastuvõtlikumad inimesed, kelle organism on mõnest haigusest nõrgestatud. Selline individuaalne tundlikkus on tüüpiline inimeste korral, kes põevad südame või hingamisteede haigusi; nad ei talu õhu saasteainete, näiteks osooni, mõõdukaid kontsentratsioone, samal ajal, kui terved inimesed ei pane neid tähelegi.

Suitsetajad moodustavad erirühma inimesi, kel on individuaalne tundlikkus teatud toksiinide suhtes. Vaatlused näitavad, et nad haigestuvad võrreldes mittesuitsetajatega palju kergemini asbestoosi, progresseeruvasse pöördumatusse kopsuhaigusesse, mis tekib ekspositsiooni tulemusena asbestikiududele.

4.4. Toksikomeetria parameetrid

Aine ohtlikkuse all mõistetakse mitte üksnes omadust esile kutsuda ägedaid ja kroonilisi mürgitusi, vaid ka omadust valikuliselt mõjuda elundeile ja füsioloogilistele süsteemidele, makromolekulidele, ainevahetuslülidele. Ohtlikkuse mõiste hõlmab veel keemilise ühendi blastomogeenseid, eriti kantserogeenseid, embrüotoksilisi, teratogeenseid, mutageenseid ja organismi reaktiivsust muutvaid omadusi.

Toksilisus ehk mürgisus on keemilise ühendi (mürgi) omadus minimaalses koguses toimides kutsuda esile patoloogilisi muutusi, mis põhjustavad mürgitatu haigestumist, töövõimekaotust või surma. Aine toksilisus määratakse kindlaks harilikult eksperimentaalsel teel. Toksilisust ei hinnata mitte ainult bioloogiliselt mõjuvate aine kontsentratsioonide, vaid ka aine lenduvuse alusel.

Inhalatsiooni teel tekkiva mürgituse ohu hindamisel on oluline kõrvutada keemilise ühendi CL_{50} suurus tema lenduvuse astmega. Efektiivne toksilisus on toksilisuse korrutis lenduvusega.

Võimaliku inhalatsioonimürgituse koefitsient on leitav avaldisega:

$$\frac{C_{20^{\circ}}}{CL_{50}(120 \text{ min})}$$

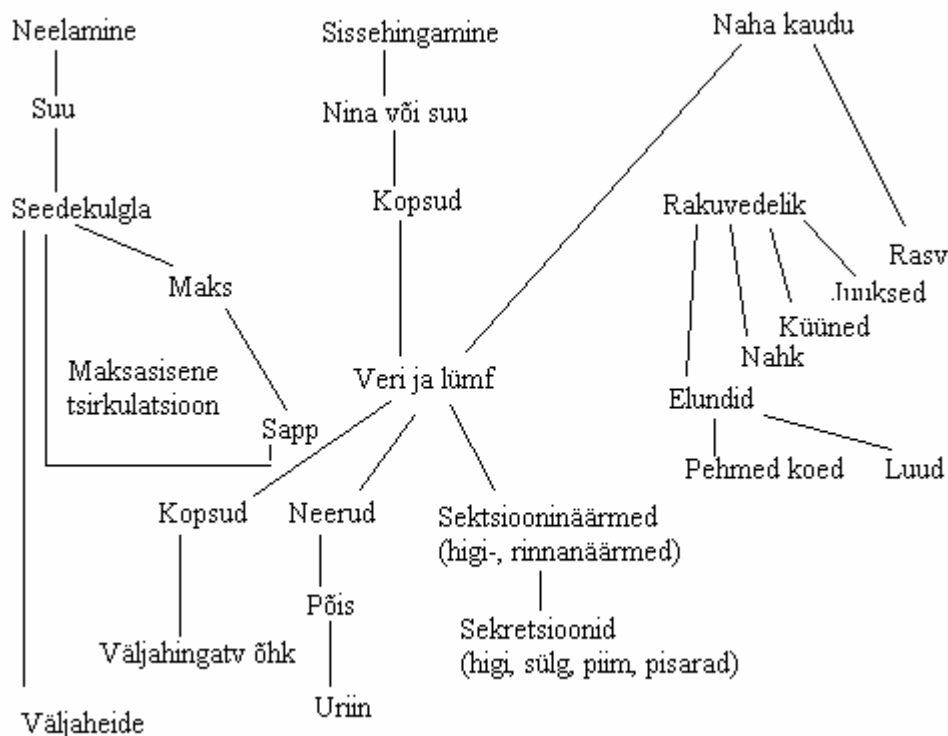
kus $C_{20^{\circ}}$ – maksimaalne kontsentratsioon temperatuuril 20°C ,
 $CL_{50}(120 \text{ min})$ – kontsentratsioon, mis kahe tunni (120 min) ekspositsiooni korral põhjustab poolte katse-aluste surma.

Letaalne doos LD_{50} (ka DL_{50}) on avaldatud tavaliselt mg-des katselooma kehamassi kg kohta (mg/kg). Inimesele ekstrapoleerides on letaalne doos leitav arvestades inimese kehamassi kilogrammides (w), seega $LD_{50} \times w$.

Letaalne kontsentratsioon LC_{50} (ka CL_{50}) on selline toksiline ühendi kontsentratsioon, väljendatuna ppm/mahuühikule, mis teatud ekspositsiooni perioodil surmab poole katseloomadest.

Tervishoiuorganisatsioonide poolt on kehtestatud mürgiste ainete aurude (gaaside) piirnормid tööruumide õhus. Gaasi, auru või aerosoolina esinevate mürkide kontsentratsioonid antakse ka mg-des mahuühiku (1 m^3 , 1 l) kohta. Nahale sattunud aine mürgisust mõõdetakse mg-des nahapinna 1 cm^2 kohta.

Joonisel 4.4 on näidatud mürgiste ainete (kemikaalide) organismi sattumise ja väljumise teed.



Joonis 4.4. Kemikaalide organismi sattumise ja väljumise teed.

Tabelis 4.1 on toodud mõnede ühendite letaalsed doosid (LD_{50}).

Tabel 4.1. Letaalsed kontsentratsioonid.

Aine	LD_{50} (mg/kg, suu kaudu, rotid)	Aine	LD_{50} (mg/kg, suu kaudu, rotid)
C-vitamiin	11 900	Raudsulfaat	320
Etüülalkohol	7 060	Dieldriin (insektisiid)	38
Sidrunhape	5 040	Paratioon (insektisiid)	2
Naatriumkloriid	3 000	Dioksiin (herbitsiid)	0,02

Peale LD₅₀ ja LC₅₀ on Ameerika Tööhügienistide Riikliku Komisjoni (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists – AGGIH*) poolt välja töötatud lävikontsentratsioonid. Üks levinumaid ohtlike materjalide alases kirjanduses on lävikontsentratsioon (TLV – *Threshold Limit Value*), see kirjeldab ohtlike ainete kontsentratsiooni õhus. Allpool seda piiri võivad peaaegu kõik töötajad jätkuvalt puutuda kokku ainetega, ilma, et avalduks ainete kahjulik mõju.

Peale selle on veel kasutusel päevane keskmine lävipiir (TLV-TWA – *Time Weighted Average*) on kaalutud keskmine kontsentratsioon 8 tunnise tööpäeva puhul 40 tunnilisel töönelal, millega enamik töötajad võib korduvalt kokku puutuda.

Lühiajalise kokkupuute lävipiir (TLV-STEL – *Short Term Exposure Limit*) on kemikaalide kontsentratsioon õhus, millega töölised võivad kokku puutuda lühikest aega (kuni 15 min) ja mitte rohkem kui 4 korda päeva jooksul, kusjuures vähemalt 60 min vaheaegade järel. Siinjuures ei tohi ilmned ärritusi ega pikaajalisi või möödumiseid kahjustusi, mis halvavad töövõimet. Päevaseid TLV-TWA-sid ei tohi ületada.

Kokkupuute ülempiir TLV-C (*Ceiling*) on suurim kemikaali kontsentratsioon õhus, mida ei tohi töötaja hingamistsoonis kunagi ületada.

Lubatud piirnormid arvestavad täiesti terve inimesega, seega tuleb olla ettevaatlik inimestel, kes on ülitundlikud (allergikud) või kannatavad mõne muu kroonilise haiguse all. Enne tööleasumist kemikaalidega tuleb konsulteerida arstiga ja olla pideva järelevalve all. Tabelis 4.2 on toodud mõnede ainete lubatud piirkontsentratsioonid (LPK) ja lävikontsentratsioonid.

Tabel 4.2. Ainete lubatud piir.

Aine	CAS-number	LPK mg/m ³	TLV-TWA mg/m ³
Akroleiin	107-02-8	0,7	0,23
Ammoniaak	7664-41-7	20	17
Aniliin	62-53-3	0,1	7,6
Arseen	7440-38-2	0,3	0,01
Benseen	71-43-2	5	32
Süsinikoksiid	630-08-0	20	29
Tetraklorometaan	56-23-5	20	31
Tetraetüülplii	75-74-1	0,005	0,1
Tolueen	108-88-3	50	188
Vesiniksulfiid	7783-06-4	10	14

Tabelis 4.3 on toodud ained, mis kahjustavad sissehingamisel kopsu ja hingamisteid.

Otseselt ohtlik elule ja tervisele (IDLH – *Immediately Dangerous to Life and Health Level*). See on aine maksimum kontsentratsioon, mille puhul juba 30 min jooksul ilmnevad tervisehäired.

Ohtlike (mürgiste) kemikaalide kõrval puutuvad tuletõrjujad-päästjad väga palju kokku suitsuga. Suitsu koostises on põlevainete põlemisgaasid ja aerosoolina nende põlemisjääkide väikesed osakesed, sealhulgas süsinikuosakesed. Põlemisgaaside hulgas on nii lõplikult oksüdeerunud (CO₂) kui ka osaliselt oksüdeerunud (CO) ja mitmeid teisigi gaase, olenevalt põlevaine koostisest. Suitsu tervikuna on ohtlik, mitmesuguste temas sisalduvate mikroosakeste osakeste kui ka ühendite poolest.

Suitsu ohtlikkus seisneb tema sattumises hingamisteedesse, suuremad osakesed peetakse kinni ninasõõrmetes, väiksemad mikroosakesed satuvad aga bronhidesse ja kopsu. Olenevalt ainete iseloomust ja kontsentratsioonist tekivad haigusnähtused, mis halvimal juhul lõppevad surmaga. (näiteks CO sattumisel kopsu). Põlemisgaaside koostises võivad olla ka kantserogeenseid polünuklearseid aroomaatseid süsivesinikke nagu bensopüreen. Suitsu allikad on peale põlengute ka sisepõlemismootoritega transpordivahendid, tööstusettevõtted jms. Väljendit “õhu saastumine” kasutatakse kunstlikult atmosfääri paiskunud ainete iseloomustamiseks. Õhu saastus tuleneb gaasidest ja atmosfääris edasikanduvatest tahketest osakestest, mis suures koguses ohustavad inimese tervist, ökosüsteemi ja ehitisi. Õhu saastumisel on ka kaudne mõju, mida põhjustab õhusaasteainete kauglevi ning mis realiseerub keskkonna hapestumise, troposfääri osooni ja sudu moodustumise ning kliimamuutuste kaudu. Sudu tekib linnade atmosfääris – see on gaasiliste ja tahke aine osakeste koosluses udu või aerosoolide häguga (inglise keeles *smoke* on suits ja *fog* udu, siit ingliskeelne sõna *smog*).

Põlengu suits on eelkõige ohtlik inimestele, kel puuduvad hingamiskaitsevahendid. Tuletõrjujad peavad hoolitsema peamiselt selle eest, et hingamisaparatuurides jätkuks piisavalt õhku.

Tabel 4.3. Kopsu kahjustavad ained.

Aine	Allikas
Asbest	Kaevandus, ehitus, asbesti sisaldavate materjalide tootmine
Alumiinium	Kaevandus, värvide, elektriseadmete, abrasiivide tootmine, maagisulatamine
Ammoniaak	Ammoniaagi ja teiste kemikaalide tootmine, väetised, lõhkeained
Arseen	Pestitsiidid, pigmendid, väärismetallide tootmine
Berüllium	Maakide ekstraktsioon, keraamika, väärismetallide tootmine
Kaadmium	Elektriseadmed, väärismetallid, pigmendid, keevitamine, maagisulatamine
Kloor	Paberi tootmine, vee puhastamine, klooritud kemikaalid ja pestitsiidid, riiete pleegitamine
Kroom	Keevitamine, metallitötlusvannid, värvipigmendid, kroomiühendite tootmine
Koksigaas	Koksistamine
Vesinikfluoriid	Lahusti, plastid, kiled, kemikaalide tootmine
Kaoliin	Pottsepatööd, paberitootmine
Mangaan	Metalli- ja keemiatööstus
Nikkel	Maagi ekstraktsioon, maagisulatamine, fossiilkütused
Lämmastikoksiidid	Keevitamine, lõhkeained, suitsugaasid, lämmastikhappe tootmine
Orgaaniline tolm	Tekstiili-, puidu-, paberi- jne tolm
Osoon	Keevitus, pleegitamine, veepuhastus
Fosgeen	Pestitsiidid, plasti tootmine, avariiline kloori väljund (näiteks kuumutamisel)
Tetrakloroeteen, trikloroeteen	Keemiline kuivpuhastus, metallide puhastamine, teravilja fumigeerimine
Ränioksiid	Mäendus, kivipurustus, klaasitööstus, ehitus, põllumajandus
Väaveldioksiid	Kemikaalide tootmine, fumigeerimine, pleegitamine
Tina	Tina kaevandamine ja tootmine
Tolueen-2,4-diisotsüanaat	Polümeeride tootmine
Ksüleen	Lahustite, vaikude, värvide, liimide tootmine
Talk	Kummi- ja kosmeetikatööstus

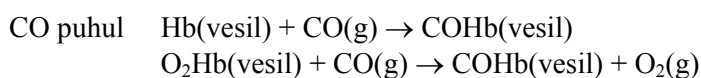
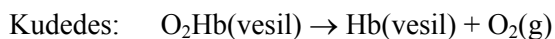
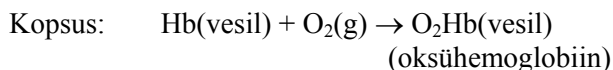
4.5. Süsinikoksiidid

Paljud põlevained sisaldavad oma koostises süsinikku (puit, plastid, kütused jt). Põlemisel oksüdeerub süsinik CO₂ ja õhuhapniku vaegusel CO. Tabelis 4.4 on toodud süsinikoksiidide füüsikalised omadused.

Tabel 4.4. Süsinikoksiidide füüsikalised omadused.

Füüsikaline omadus	CO	CO ₂
Keemistemperatuur, °C	-191,6	
Aurustumissoojus, cal/g	51,4	
Vedeliku tihedus, g/l	795 (t°-l -191,6°C)	
Gaasi tihedus g/l	4,3 (t°-l -191,6°C)	2,8(t°-l -78,5°C); 1,98(t°-l +20°C)
Auru tihedus (õhk = 1)	0,97	1,529
Põlemissoojus, kcal/mool	67,64	
Isesüttimistemperatuur, °C	609	
Alumine süttimispiir, %	12,5	
Ülemine süttimispiir, %	74	
vedelik → gaas paisumissuhe	700	
Külmumistemperatuur, °C (5,1 atm-l)		-56,55
Sublimatsioonitemperatuur, °C (1 atm-l)		-78,5
Sulamissoojus, cal/g		47,5
Sublimatsioonisojusus, cal/g		36,2
Tahke oleku tihedus (1 atm-l) g/cm ³		1,56
Tahke → gaas paisumissuhe		790

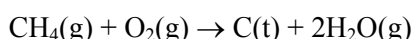
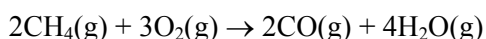
Mõlemad gaasid CO₂ ja CO on värvitud gaasid; CO₂-l on kergelt hapukas lõhn, CO- on lõhnatu.



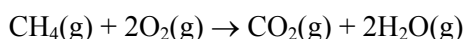
Sissehingamisel seob CO vere hemoglobiini püsivaks ühendiks (karboksühemoglobiin on ca 300 korda püsivam kui ühend hapnikuga), põhjustades seega kudede hapnikunälga.

CO 0,1%-line sisaldus õhus on inimesele surmav sissehingamisel 20 min jooksul. CO on linnades üks põhilisi õhusaaste komponente (mittekorras mootoritega autode väljalaske gaasidest põhiliselt).

CO tekib mittetäielikul põlemisel, sealjuures tekib ka tahma.



CO tekib ka kütuse ülehulga puhul (see tähendab aga ikkagi hapnikuvaegust antud ülehulga suhtes). Täielikul põlemisel tekib CO₂:



CO esmane oht on tema mürgisus, ent ta on ka põlev gaas, ta on ohtlik ka veeldatud kujul (krüoogeenne vedelik).

Transpordimärgistus on “Mürgine gaas” ja “Tuleohtlik gaas” (*Poison Gas, Flammable Gas*).

CO₂ on kasutatav jookide karboniseerimisel, samuti kui krüoogeenne vedelik või tahke aine. Tahkel kujul on ta tuntud kuiva jää (*dry ice*) nimetuse all. Transpordimärke on “mittepõlev gaas” (*Nonflammable Gas*).

CO₂ kasutatakse 2 tüüpi tulekustutites: vahtkustutid ja vedela CO₂ täidetud kustutid.

Vahtkustuteid kasutatakse suhteliselt harva, sest seda tüüpi kustutite oluliseks puuduseks oli määrg agressiivne keskkond, mis rikkus kustutatavaid ühendeid.

Vedela CO₂ kustutid sisaldavad vedelfaasis CO₂ kõrgrõhuballoonis. Ventiili avamisel vedel CO₂ pihustub ja paisub järsult ning seetõttu jahtub, moodustades -78,5°C temperatuuri juures tahke “süsihappe lume”, mis tulekoldes sublimeerub (moodustab gaasi, vahepealset vedelat olekut vahele jättes). Ta ei kahjusta kustutatavaid esemeid.

4.6. Vesiniktsüaniid (*Hydrogen Cyanide*)



Tuntud ka nimetusega vesiniktsüaniidhape, sinihape, valem HCN. Ta on värvitu mõrumandli-lõhnaline, äärmiselt mürgine ja väga lenduv (keemistemperatuur 22,65°C!) põlev vedelik. Tabelis 4.5 on toodud mõned tema füüsikalised näitajad.

Tabel 4.5. Vesiniktsüaniidi füüsikalisi omadusi.

Külmumistemperatuur, °C	-14
Keemistemperatuur, °C	26
Tihedus g/l, 20°C-l	1,2
Aururõhk	0,93
Alumine süttimispiir, %	6
Ülemine süttimispiir, %	41
Isesüttivustemperatuur, °C	538
Leekpunkt vedelikul, °C	-18

HCN seguneb veega igas vahekorras. HCN on väga nõrk hape, metallidega moodustab soolasid (tsüaniide). Enamkasutatavad on NaCN ja KCN, mõlemad vees väga hästi lahustuvad, värvusetud, väga mürgised ained.

HCN esineb glükosiid amügdaliini koosseisus mõrumandlites (põhjustades osaliselt nende lõhna) ning luuviljaliste (aprikoosid, ploomid, kirsid) seemnetes.

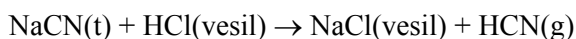
Leelismetallide tsüaniidid moodustavad väärismetallidega lahustuvaid komplekse, mistõttu kasutatakse KCN ja NaCN galvanotehnika (kuldamine ja hõbetamine).

HCN on väga mürgine. Tabelis 4.6 on toodud eluohtlikud kontsentratsioonid.

Tabel 4.6. HCN toksikoloogilised omadused.

HCN kontsentratsioon [ppm]	Sümptomid
0,2-5,0	Lõhna lävikontsentratsioon
10	Lävikontsentratsioon
18-36	Kerged sümptomid (peavalu) mõnetunnisel ekspositsioonil
45-54	30-60 min vältel on taluvuse piir
100	Surm 1h jooksul
110-135	Surm ½ - 1h jooksul
181	Surm 10 min jooksul
280	Kohene surm

HCN tekib ka sellisel reaktsioonil



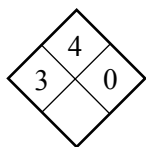
Sel põhjusel ei tohi ladudes hoida kõrvuti metallitsüaniite ja happeid.

Tsüaniidide mürgisus elusorganismidele seisneb selles, et nad blokeerivad teatud oksüdatsioonireaktsioone ja põhjustavad hingamistsentri paralüüsi.

4.7. Väävlit sisaldavad põlemisgaasid

Väävlit sisaldavad mitmed ained (süsi, maagaas, toornafta, vill, juuksed, loomanahad, looduslikud ja sünteetilised polümeerid, sealhulgas vulkaniseeritud kumm). Nende ainete tugeval kuumutamisel, põlemisest rääkimata eralduvad väävlit sisaldavad gaasid: H₂S, SO₂.

Väävelvesinik (*Hydrogen Sulfide*)



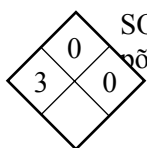
H₂S (divesiniksulfiid ehk monosulfaat) on värvitu, mädamunalõhnaga väga mürgine gaas, (surmav kontsentratsioon 100ppm, sama mürgine kui HCN) mis põhjustab sissehingamisel silmapilkselt surma. Tema füüsikalised omadused on tabelis 4.7.

Tabel 4.7. Väävelvesiniku füüsikalisi omadusi.

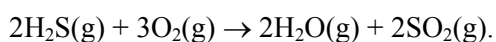
Keemistemperatuur, °C	-60
Külmumistemperatuur, °C	-83
Tihedus g/l, 20°C juures	1,539
Auru tihedus (õhk = 1)	1,2
Isesüttivustemperatuur, °C	260
Alumine süttivuspiir, %	4,3
Ülemine süttivuspiir, %	46
Sulamissoojus, kcal/mool	0,568
Aurustumissoojus, kcal/mool	4,463
TLV	10 ppm

Kontsentratsioon 600ppm on surmav 30 minuti jooksul. Transpordimürgistus on "Mürgine gaas" ja "Tuleohulik gaas" (*Poison Gas, Flammable Gas*).

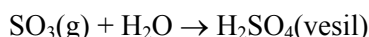
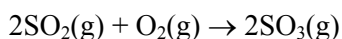
Väävel dioksiid (*Sulfur Dioxide*)



SO₂ on värvitu terava lõhnaga mürgine gaas (tabel 4.8), tekib väavli ja väavlitisaldavate ainete põlemisel.



SO₂ on üks õhusaaste komponente. Teda tekib hulgaliselt tööstuspiirkondades. Atmosfääri paiskudes ta oksüdeerub ja siis annab reageerides õhuniiskusega (H₂O) väävelhappe.



Vääveloksiidide segu (SO₂ ja SO₃) tähistuseks on sageli SO_x. Happevihmade üks põhjustajaid ongi atmosfääri paiskuv SO₂.

Tabel 4.8. SO₂ füüsikalisi omadusi.

Keemistemperatuur, °C	-10
Külmumistemperatuur, °C	-76
Tihedus, g/l, 20°C-l	2,93
Auru tihedus (õhk = 1)	2,3
Sulamissoojus, kcal/mool	1,77
Aurustumissoojus, kcal/mool	5,96
TLV	5 ppm

Seadusandlusega on reglementeeritud SO₂ sisaldus õhus. Transpordimürgistus on "Mürgine gaas" (*Poison Gas*).

4.8. Lämmastikoksiidid (*Oxides of Nitrogen*)

Võimalikud on kuus lämmastikoksiidi: lämmastik monooksiid (N₂O), -oksiid (NO), -dioksiid (NO₂), dilämmastikoksiid (N₂O₃), dilämmastiktetroksiid (N₂O₄) ja dilämmastikpentoksiid (N₂O₅). Nendest mõnede füüsikalised omadused on tabelis 4.9. NO, NO₂ ja N₂O₄ on põlemisgaasid, nad tekivad mitmete lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ühendite põlemisel, näiteks polüuretaan, mida kasutatakse laialdaselt mööbli jm valmistamisel.

NO tekib põlemisel hapnikuvaegusel, täieliku oksüdatsiooni saadused on NO₂ ja N₂O₄ segu. Lämmastikoksiide tähistatakse sageli NO_x. NO₂ kontsentratsioon atmosfääris on reglementeeritud. Lämmastikoksiidid on samuti õhu saasteained, suuremad saastealad on tööstuspiirkonnad.

Tabel 4.9. Mõnede lämmastikoksiidide füüsikalised omadused.

	N ₂ O	NO	NO ₂
Keemistemperatuur, °C	-88,49	-153	20
Külmumistemperatuur, °C	-102,4	-164	-11
Tihedus, g/l	1,978	1,34	1,49
Auru tihedus (õhk = 1)	1,53	1,04	1,16

Dilämmastik oksiid (*Nitrous Oxide*)

N₂O on värvitu, lõhnatu, narkootilise toimega gaas, lahustub külmas vees. Saadakse ammoniumnitraadi kuumutamisel (>250°)

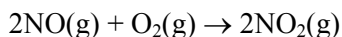


Ohutuskaalutlustel kasutatakse mõnikord segu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ (NH_4NO_3 võib äkilisel kuumutamisel plahvatada). N_2O kasutatakse sünnitusabis inhalatsiooninarkoosiks. N_2O on tuntud "naerugaasina" (lahustunud gaas), sest põhjustab sissehingamisel lõbusat tuju (mõnedes riikides on kasutusel gaasilise narkootikumina). N_2O ei toeta hingamist, kuid soodustab paljude ainete põlemist kuna $>500^\circ\text{C}$ temperatuuril laguneb lämmastikuks ja hapnikuks. Toatemperatuuril on ta suhteliselt passiivne ühend. Suur osa toodetavast N_2O -st kasutatakse tänapäeval jäätise valmistamiseks (eriti USA-s).

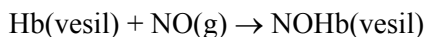
Tema atmosfääris põlevad S, P ja C. Vesinikuga ja ammoniaagiga moodustab plahvatava segu. Kustutusainena saab põlengul kasutada vett.

Transporditakse rõhu all veeldatult, ta on ka kui krüogeenne vedelik. Märge on "Mittepõlev gaas", "Oksüdeerija" (*Nonflammable Gas, Oxidizer*).

Lämmastikoksiid (*Nitric Oxide*) ehk lämmastik(mono)oksiid on värvusetu, mürgine gaas. NO on põlev gaas:



Looduses tekib NO sädelahendusel atmosfääris (välk). P ja Mg põlevad hästi NO atmosfääris. Põlengu kustutamisel võib kasutada vett. NO on mürgine, tema TLV on ainult 25 ppm. Seda peab arvestama lämmastikku sisaldavate ainete põlemisel. Tema mürgine toime avaldub sarnaselt CO-ga, ta ühineb samuti hemoglobiiniga moodustades methemoglobiini (NOHb):



NO tingitud sellist kahjustust nimetatakse methemoglobineemiaks (*methemoglobinemia*)

NO on samuti õhu saasteaine. NO veeldumisel ja tahkumisel toimub osaline dimerisatsioon. Vedel NO sisaldab umbes 25% dimeeri, tahke koosneb sellest täielikult.

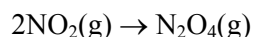
NO transporditakse surve all balloonides. Transpordimärge on "Mürgine gaas" (*Poison Gas*).

N_2O ja NO oksüdeerivate omaduste tõttu on nad kasutatavad raketikütuses.

Lämmastikdioksiid ja dilämmastik tetroksiid (*Nitrogen Dioxide and Dinitrogen Tetroxide*)

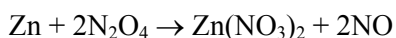


NO_2 esineb temperatuurisõltuvas tasakaalus dimeeriga N_2O_4 (normaalrõhul 40°C juures on 31% NO_2 , üle 140°C – 100%). Vedelas olekus koosneb segu peamiselt, tahkena aga täielikult dimeerist.



NO_2 leidub ka sigaretisuitsus (~300 ppm, mahuliselt). NO_2 on samuti õhu saasteaine, ta tekib ka atmosfääris oleva NO aeglasel oksüdatsioonil.

Mõlemad oksiidid on tugevad oksüdeerijad. S, P, C ja paljud orgaanilised ühendid põlevad NO_2 -s, CS_2 plahvatab. Mõned metallid (Zn, Cu jt) reageerivad vedela N_2O_4 -ga, moodustades veevabu nitraate



NO_2 ja N_2O_4 on mürgised, nad võivad põhjustada methemoglobineemiat. TLV on ainult 5 ppm. NO_2 sissehingamine kahjustab hingamisteid ja kopsu, NO_2 ekspositsioon võib olla letaalne (varjatud), pikaegne toime võib põhjustada surma.

Transpordimärge on "Mürgine gaas" ja "Oksüdeerija" (*Poison Gas, Oxidizer*).

Dilämmastikpentoksiid (*Dinitrogenpentoxide*)

N_2O_5 on värvitu iooniline tahke aine, mis sublimeerub $32,4^\circ\text{C}$ juures ebastabiilseks molekulaarseks gaasiks.

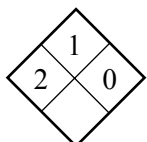
Lämmastik trioksiid (*Nitrogen trioxide*) NO_3 on ebastabiilne radikaal.

Lämmastikvesinikhape HN_3

HN_3 on värvitu, terava lõhnaga väga plahvatusohtlik, mürgine ja sööbiv vedelik (keemistemperatuur 36°C , sulamistemperatuur -80°C). Ta lahustub hästi vees, dissotseerudes annab nõrga happe. HN_3 on lahuses tugev oksüdeerija. Vedelas ja gaasilises olekus plahvatab lõõgist ja kuumutamisel.

Alustega moodustab sooli – asiide. Raskemetallide, eriti Pb ja Ag asiidid plahvatavad kergest lõõgist või kuumutamisel, plahvatus tekitab detonatsiooni. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – pliiasiidi kasutatakse sütitutes.

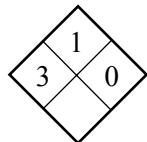
4.9. Ammoniaak (*Ammonia*)



Gaasiline

Ammoniaak NH₃ on värvitu, teravalõhnaline gaas, mis lahustub ülihästi vees (33,1% 20°C juures, s.o 701 mahuosa NH₃ 1 mahuosas vees) ja (vähemal määral) mõnedes orgaanilistes lahustites (etanool, atsetoon, benseen jt).

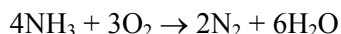
NH₃ on kergelt veelduv (toatemperatuuril rõhul 0,85MPa; 8,6 at) gaas; keemistemperatuur on -33,4°C, sulamistemperatuur -77,7°C.



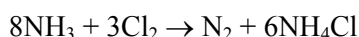
Vedel

NH₃ kõrget aurustumissoojust arvestades kasutatakse teda külmutusseadmetes. NH₃ on püsiv ühend, temperatuuril 1 200-1 300°C on täheldatav lagunemine.

NH₃ oksüdeerub hapnikus vaba lämmastikuni, õhus põleb raskustega, sest süttimispiirid on kitsad (16-25 ruumala % NH₃ segus)



Reaktsioonil Cl₂-ga võivad olenevalt tingimustest moodustuda mitmeid saadusi (N₂, NCl₃, NH₄Cl, NH₂Cl jt).



Tabelis 4.10 on toodud ammoniaagi füüsikalised omadused.

Biotoimelt on NH₃ (väliskeskkonnas) väikeses kontsentratsioonis pigem ärritav (nuuskpiiritus, NH₄OH vesilahus ~10%) kui mürgine. Organismi ainevahetussaadusena eritub NH₃ kohe peale tekkimist (kui seda ei juhtu, on organismisisene NH₃ väga mürgine). Tuletõrjujad võivad NH₃ lõhna tunda ka loomsest toorainest materjalide (nahast tooted, villavaibad) põlengul.

Ammoniaakhüdraat NH₃ · nH₂O moodustub NH₃ lahustumisel toimival reaktsioonil. Meditsiinis kasutatav "nuuskpiiritus" toimib näiteks minestuse puhul. NH₃ · H₂O on värvitu, ammoniaagilõhnaline, nõrgalt aluseliste omadustega vedelik, mis praktikas sisaldab kuni 25% NH₃.

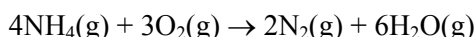
Tabel 4.10. Ammoniaagi füüsikalised omadused.

Keemistemperatuur, °C	-33
Külmumistemperatuur, °C	-78
Tihedus, g/l	0,771
Auru tihedus (õhk = 1)	0,596
Isesüttivustemperatuur, °C	651
Alumine süttivuspiir	16%
Ülemine süttivuspiir	25%

Ammoniaagimahuti (vedel NH₃) avarii korral paiskub atmosfääri suur kogus gaasilist NH₃, mis on nähtav valge uduna atmosfääri niiskuse kondenseerumise tõttu. Kaitseriietuse puudumisel on õhus nii katmata kehapiirkonnad (aluseline sööbiv toime), hingamisteed, kops, eriti õhus on silmad, sest aluseline sööbiv toime võib hävitavalt mõjuda silmadele. Gaasipilves viibimine on surmav.

Arvestades gaasilise NH₃ suurt lahustuvust vees (toatemperatuuril 1 mahuosa vett absorbeerib 1 176 mahuosa gaasilist NH₃), teeb vee kasutamine gaasilise NH₃ pilve mahasurumisel efektiivseks. Loomulikult tuleb arvestada gaasilise NH₃ tihedust õhu suhtes, temperatuuri ja tuule suunda.

NH₃ on tuleohtlik gaas, kuigi süttivuspiirkond on suhteliselt kitsas (16%–25%), alumine piir on suhteliselt kõrge. Hapnikus põleb NH₃ kollase leegiga:



Transpordimärge on "mürgine gaas" (*Poison Gas*).

Kasutusel on ka ammoniaakvesi (*aqueous ammonia*), mida ka ammooniumhüdrosüüdiks (*ammonium hydroxide*) kutsutakse, keemiline valem on NH₄OH. Vesilahuse kontsentratsioon on 27%-30%. Kasutust leiab ta põllumajanduses kui lämmastikväetis.

Tabelis 4.11 on toodud inhaleeritud gaasilise ammoniaagi sümptomid.

Transpordi märged on 10...35% NH₄OH puhul "Sööbiv" (Corrosive), üle 35% NH₄OH puhul "Sööbiv" või "Mittepõlev gaas" (Corrosive / Nonflammable Gas).

Tabel 4.11. Ammoniaagi toime inimesele.

Ammoniaagi kontsentratsioon õhus [ppm]	Sümptomid
5–10	Tuntav lõhna tase
50	Ei põhjusta kroonilisi kahjustusi
150–200	Üldised ebameeldivused: pisarad silmadest, nahaärritus, hingamisteede ärritus
400–700	Tuntavad ebameeldivused
2000	Kahjustused (nahk, kopsud, asfüksia) tekivad mõne hetkega, minutite pärast järgneb surm

4.10. Toksilised raskemetallid

Raskemetallideks loetakse neid metalle, mille molaarmass on suurem kui 50. Kui nad satuvad organismi, mõjuvad nad suuremalt jaolt mürgidena. Raskemetallideks loetakse antimoni, arseeni, berülliumi, kadmiumi, kroomi, vaske, seatina (plii), elavhõbedat, niklit, seleeni, hõbedat, talliumi ja tsinki. Mitmed nendest sisalduvad tööstuse heitvetes ja võivad kanduda suurematesse veekogudesse, ka pinnasesse sattumise võimalus on olemas. Veekogudes nad satuvad näiteks kalade organismi (rasvkude, maks) ja sealt edasi inimese organismi. Raskemetallid sattudes vereringesse annavad kergesti ühendeid rakuvedelikus oleva väävliga. Raskemetallidel on halvav toime inimese valgusünteesile ja ensüümsüsteemile. Ensüümid (fermendid) on biokatalüsaatorid, mille vahendusel toimuvad kõik elusorganismis toimuvad biokeemilised reaktsioonid (reaktsioonide süsteemid).

Järgnevalt peatume kolmel tähtsamal raskemetallil, arseenil, seatinal ja elavhõbedal.

Arseen (*Arsenic*)

Arseenühendid olid tuntud juba antiikajal. Keemilise elemendina (As) määratles teda Lavoisier 1789.a. As moodustab mitu allotroopi, milledest püsivam on tavaline, hall α -vorm (nn metalliline arseen). As on hõbedase läikega ja väga rabe. Hall arseen atmosfääriõhul ei sulata.

Kollane arseen on omadustelt lähedane valgele fosforile kuid palju ebapüsivam. Hapnikus või õhus tekib As pinnale õhuke oksiidikiht, kuumutamisel ta süttib ja põleb sinaka leegiga. Levinum ühend on arseen(III)oksiid As₄O₆. Ta on värvitu ühend (tihedus 3,87 g/cm³, sulamistemperatuur +278°C, vees lahustuvus on 2g/100g vees 20°C juures. Arseen(III)oksiid esineb ka looduses ning on väga mürgine. Arseen(III)oksiid esineb tegelikult dimeerina (monomeer As₂O₃).

Kõik arseeniühendid mis lahustuvad vees või nõrgalt happelistes keskkondades (ka maomahlas) on väga mürgised. As(III) ühendid on mürgisemad kui As(V) ühendid. Eriti ohtlik on AsH₃ (arsaan). Ta võib tekkida ka tahtmatult, näiteks metallide puhastamisel või söövitamisel (metallid võivad sageli sisaldada arseenilisandit). Mõned hallitusseened võivad lõhustada arseeniühendeid, eritades õhku väga mürgist trimetüülarsaani (CH₃)₃As (see asjaolu oli põhjuseks Napoleon Bonaparte' kroonilisele arseenimürgitusele Püha Helena saare niiskes kliimas, kus teatud hallitusseened transformeerisid As-ühendeid, mida tollal laialdaselt kasutati tapeedivärvadena). Osa keemilisi ründeaineid (sõjagaasid) on arseeniühendid, näiteks adamsiit (HN(C₆H₄)₂AsCl- difenüülkloroarsaan, seda kasutati 1917a sõjategevuses saksa vägede poolt).

Ajalooliselt üks tuntumaid ühendeid on peaaegu maitseta ja lõhnata "arsenik" (As₄O₆), mis on surmav organismi sattudes koguses 0,05-0,1g. Teatavasti on inimorganismil aeglase ja pideva väikese koguse doseerimisel kohanemisevõime, mis võib surmava doosi viia kuni 1g-ni!

As-ühendite mürgisuse põhjuseks on ensüümi struktuuris SH-rühmade blokeerimine. Vastumürgiks on Na₂S₂O₃ lahus ja MgO, kaseiini (piimvalk) sisaldavad toidud (piim, kohupiim jm) ning eriravimid. AsH₃ mürgisuse põhjuseks on ensüüm katalaasi blokeerimine, mis kutsus esile tekkiva mürgise H₂O₂ kogunemise organismi.

Pikaajalisel kokkupuutel As-ühenditega võivad välja kujuneda halvaloomulised kasvaja (eelkõige naha- ja kopsuvähk).

Vaatamata eeltoodule, on As-ühendite väikesekoguseline kasutamine meditsiinis tuntud juba sajandeid. Ajalooliselt on tuntuim orgaaniline As-ühend, süüfilisevastane ravim salvarsaan (1910). Üldtugevdava ja toniseeriva vahendina, mida kasutatavat seniajani, on kasutusel naatriumarseniti NaAsO₂ 1% lahus.

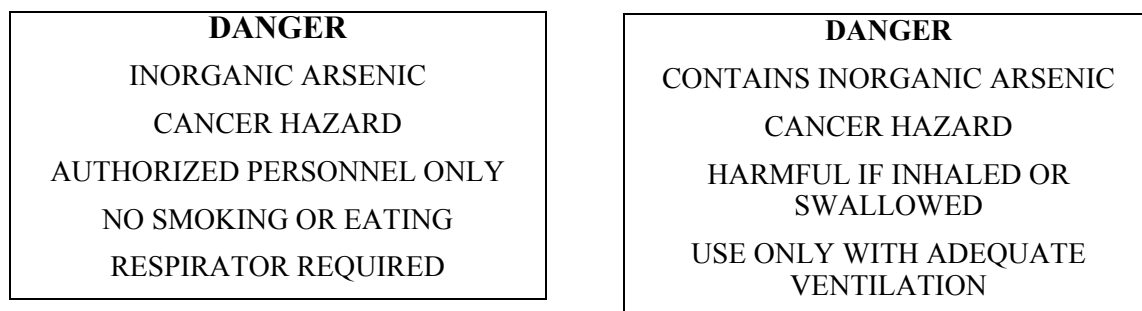
Arseeniühenditega kokkupuutevõimalusi on mitmeid. Näiteks pestitsiidide (seatina(II)arsenaat) kasutamisel puuviljakasvatustes. Pesemata puuviljade söömisel võivad pestitsiidide jäägid sattuda organismi.

Paljude värvide ja pigmentide koostises on arseeniühendeid (näiteks Pariisi roheline, mis koosneb vask(II)arsenitist, naatriumarsenaadist ja seatina(II)arsenaadist).

Arseeniühendeid kasutatakse sulamite valmistamisel, elektroonikatööstuses (germaanium ja räni pooljuhid, valgusdiodid jm).

As₂O₃ letaalne doos on ca 0,1g. Õhus on samuti reglementeeritud, alates 5µm/m³ 8 tunnise tööpäeva puhul. Arseeniühenditega töötavad inimesed peavad kandma kaitseriidet ja respiraatorit.

As-ühendite konteinerid ja mahtid on varustatud hoiatussiltidega (joonis 4.6)



Joonis 4.6. Näide hoiatussiltidest As ühendite puhul.

Transportimisel märgistatakse neid kui mürkaineid (*Poison*) ning mida tuleb hoida eemal toiduainetest (*Keep Away from Food*).

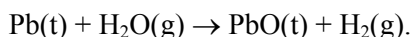
Seatina (Lead)

Seatina (plii) sisaldavad ühendid on samuti väga mürgised. Oma leviku ja kasutuse tõttu on tänapäeval ohtlikumad kui arseeniühendid. See on ka keskkonna saaste probleem.

Plii on ammutuntud ja laialdaselt kasutatud metall. Tööstusliku tähtsusega on galeniit ehk pliiläik PbS, mis on plii saamisel tooraineks. Looduslik plii koosneb 5 stabiilsest isotoobist massiarvudega 202, 204, 206, 207 ja 208. Viimased 3 (206, 207, 208) on vastavalt U, Ac ja Th radioaktiivse lagunemise rea viimased liikmed.

Indias ja Kreekas kasutati pliid hõbeda metallurgias, Roomas veetorustike ehitamisel. Pb on kasutusel ka sõjanduses ja jahinduses. Trükitehnika sai üldse võimalikuks selle metalli baasil, sest plii oli trükitahtede põhikomponendiks.

Plii on lihtainena hõbevalge, sinaka läikega metall (tihedus 11,34 g/cm³, sulamistemperatuur +327°C, keemistemperatuur 1751°C). Plii on keemiliselt suhteliselt inertne, värske metallipind kattub õhus kiiresti kaitsva oksüüdikihiga. Kuumaaauruga plii reageerib, reaktsioonil tekib vesinik:



Vees on plii pikaajaliselt püsiv, kui seal pole palju lahustunud CO₂, vastasel korral ta korrodeerub ja moodustab vett mürgitava pliivesinikkarbonaadi Pb(HCO₃)₂.

Täiskasvanud inimese organismis on ca 130 mg pliid, tema eluline tähtsus on leidnud tõestust kuigi biotoime paljud aspektid on ebaselged.

Aktuaalsem on siiski tema mürgisus, eriti arvestades tema laia kasutusala ja kumuleerumist organismis. Veekogudesse suubub tööstuspiirkondadest väga suurel hulgal (ookeanidesse sadu tuhandeid tonne pliid). Pliisisaldus on reglementeeritud, plii normaalne sisaldus kuivatamata toiduainetes on 0,02-0,1 µg/m³. Pliireostus aga suurendab vastavaid näitajaid mitmekordselt. Eriti palju põhjustavad keskkonna reostust pliiga värvilise metallurgia tööstus, teda tekib söe ja nafta põletamisel, samuti ka akudest (sel põhjusel peabki kasutuskõlbmatud akud viima spetsiaalsesse kogumiskohta või konteinerisse).

Töökodades peavad olema hoiatussildid:

<p>WARNING LEAD WORK AREA POISON NO SMOKING OR EAT</p>

Selline hoiatussilt on kohustuslik, kui 8-tunnise tööpäeva jooksul kontsentratsioon õhus on $>50 \mu\text{m}^3$.

Transpordimärge on "Mürgine" või "Hoida eemal toiduainetest" (*Poison/Keep Away from Food*).

Elavhõbe (*Mercury*)

Elavhõbe on haruldane element. Elavhõbe sisaldub üle 300 mineraalis, tööstuslikult kasutatakse ainult kinaveri HgS.

Elavhõbe oli tuntud juba muinasajal (Egiptus, Hiina, India), ta oli ka alkeemikute huviobjektiks. Kinaveriga on seotud olnud mitmed maagilised riitused. Elavhõbeda märkimisväärsed füüsikalised ja keemilised omadused on võimaldanud teda kasutada paljudes loodusteadusalastes uuringutes. Teda on kasutatud mitmete seadmete loomisel (termomeetrid, rõhumõõturid, Hg lambid (UV-kiirguse allikad), alalid jt)].

Elavhõbe on hõbedane vedel metall, suhteliselt halb soojuse- ja elektrijuht. Hg aurud ja kristallid on värvusetud, Hg aurud kiirgavad elektriväljas sinakasrohelist UV-komponendi poolest rikast valgust. Tahke Hg muutub ülijuhiks u 4 K juures. Keemiliselt on ta küllalt inertne, vees lahustuvus on väga väike. Kuivas õhus ja hapnikus on Hg püsiv, niiskes õhus tekib tema pinnale oksiidide kiht. Paljude metallidega moodustab ta sulameid või ühendeid – amalgaame.

Ühenditest on märkimisväärsem elavhõbe(II)fulminaat $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ - triviaalnimetusega paukelavhõbe. Teda kasutatakse initsieeriva lõhkeainena sütikutes ja detonaatorites. Saadakse $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ lahuse reageerimisel etanooliga. Plahvatab kergest löögist, hõõrdumisest või kuumutamistest:

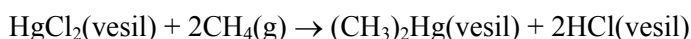


Samalaadse toime ja kasutamisega on ka elavhõbe(II)asiid $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$.

Elavhõbedat on väga väheses koguses leitud ka elusorganismides. Elavhõbe uuringud on siiski enamikul juhtudel seotud olnud tema kahjuliku toimega. Eelkõige on Hg närvimürk, põhjustades taju ja mõtlemishäireid, mälu nõrgenemist ning nõdrameelsust. Siseorganistest on kahjustatud mürgituse korral eeskätt neerud. Eluohtlik on nii akuutne kui ka krooniline mürgitus.

Hg eritumisel bioloogiline poolestusaeg inimorganismis on umbes 70 päeva, kalades aga umbes 2 aastat. Olenevalt piirkonnast eeskätt mereäärsed alad võivad kalad olla peamiseks Hg organismi sattumise allikaks (sellised juhused on olnud 20. sajandi teisel poolel Jaapanis, Iraagis, Rootsis jm).

Kuid Hg sisaldub ka õhus, kust inimene omastab teda ca 80% ulatuses. Hg eraldub ka Maa sügavusest normaalsetes geoloogilistes protsessides. Teatud mikrobioloogilistes metabolismiprotsessides võib looduses anorgaanilisest elavhõbedast moodustuda äärmiselt mürgine dimetüülelavhõbe $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ja metüülelavhõbeioon CH_3Hg^+ . Metogeensed bakterid järve mudas võivad HgCl_2 muuta mürgiseks ühendiks:



Tekkiv mürgine ühend võib absorbeeruda näiteks kalade vms organismi.

Lahustuvate Hg-ühendite surmav annus inimesele (ühekordsel sissevõtmisel) on ca 200-300mg. Vedela metallina on Hg lühiajalisel kokkupuutel suhteliselt ohutu, ohtlik on aurude regulaarne (eriti pikaajaline) sissehingamine.

Eriti ettevaatlik peab olema vaba metalliga, sest tema tilgad võivad kergesti laiali paiskuda ja mürgitada suure pindala (põrandapraod jms!). Sarnasel juhul tuleb Hg-tilgad kokku koguda (näiteks niiske filterpaberi või riidega). Demerkureerimisel puistatakse saasteala üle väävlipulbri, FeCl_3 või ammoniumpolüsulfiidi lahusega (see seob Hg lahustumatuks ühendiks).

Tööruumides, kus on Hg-mürgituse oht tuleb perioodiliselt teha Hg-sisalduse analüüse (Tervisekaitseamet). Hg-jäägid kogutakse eraldi kokku ja antakse ära eraldi teistest ohtlikest jääkidest.

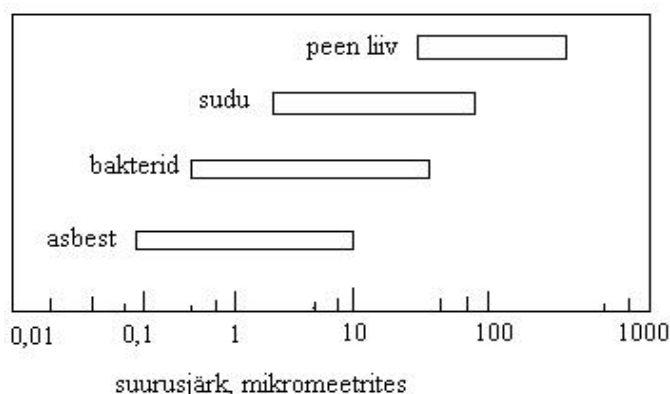
Elementaarse Hg TLV on 0,1 ppm (absorptsioon nahale), tööruumis on piinormiks $0,05\text{-}0,1\text{mg}/\text{m}^3$, olenedes selles ruumis viibimise ajast.

Transpordimärge on "Mürk" või "Hoida eemal toiduainetest" (*Poison / Keep Away from Food*).

4.11. Asbestid (*Asbestos*)

Asbestid on lai mineraloogia termin, mis haarab mitmeid kiulisi räniühendeid, mis sisaldavad Si, O, H, metalliioonidest Na, Mg, Ca ja Fe-ioone. Tuntud on 8 asbestide vormi.

Asbestid on kõrge sulamistemperatuuriga, mittepõlev ja heade isolatsiooniomadustega materjal. Asbeste leidub looduses kivimites, teatud geoloogilistes tingimustes nad moodustavad kristalseid asbestikiude. Asbest on kasutatav tulekindla materjalina, eriti segatult MgO-ga. Üldiselt on asbestil lai kasutusala. Tema kasulikkuse juures on märkimisväärsed ka tema ohtlikud omadused, sealhulgas vähki tekitav. Asbestiosakesed on väga väikesed (0,1-10 μ m) (joonis 4.7), nad läbivad ka hingamiskaitse respiraatoreid. Hingamisteede kaudu kopsu jõudes nad sinna jäävadki, võivad esile kutsuda kopsuvähi.



Joonis 4.7. Asbestiosakeste võrdlus teiste mikroosakestega.

Asbestoosi vältimiseks on tööruumides asbestisisaldus rangelt reglementeeritud, samuti on asbesti rakendusala tublisti koondunud tänu sarnaste omadustega ent ohutumate materjalide kasutusele võtmisega.

Transpordil märgistatakse teda kui mitmesuguste ohtlike omadustega materjali.

4.12. Orgaanilised pestitsiidid (*Organic Pesticides*)

Pestitsiidideks nimetatakse taimekahjurite, loomakahjustajate ja umbrohu tõrjeks mõeldud keemilisi preparaate (ladina keeles *pestis* – taud, katk, *caedo* – tapan). Laiemas mõttes kuuluvad siia ka mitmesugused muud kasulikku toimet avaldavad preparaadid (näiteks taimede kasvu reguleerivad ained). Kasutusala järgi jaotatakse pestitsiidid seitsmesse rühma:

1. Insektsiidid ehk putukamürgid, mida kasutatakse taimekahjurite ja parasiitide ning haiguste edasikandjate hävitamiseks.
2. Fungitsiidid ehk seenemürgid, on seenhaiguste tõrjeks kasutatavad taimekaitsevahendid.
Kui insektsiidide või fungitsiidide kasutatakse gaasi, auru või suitsuna, mis toimivad läbi putukate väliskesta või hingamisorganite kaudu, siis nimetatakse neid fumigantideks.
3. Herbitsiidid ehk keemilised umbrohutõrjevahendid (taimemürgid).

Neid kolme rühma koos nimetatakse mürgkemikaalideks.

4. Taimede kasvuregulaatoreid käsitletakse nende suure tähtsuse tõttu herbitsiididest eraldi. Siia kuuluvad taimede kasvustimulaatorid (soodustavad vahetult seemnete ja taimede kasvu), samuti ka muud kasulikku toimet avaldavad ained nagu: defoliandid, mida kasutatakse koristuseelsete lehtede langetamiseks; dessikandid, mis soodustavad teraviljade koristuseelset kuivamist; deflorandid, mida kasutatakse liigsete õite ja sigimike eemaldamiseks.
5. Insektorepellendid (tõrjeained), on ained, mis kaitsevad loomi, inimesi, taimi ja ruume putukate eemalepeletamise teel.
6. Insektoatraktandid ehk peibutusained on ligimeelitavad ained.
7. Kemosterilisaatorid on kahjulike organismide paljunemist pidurdavad ained.

Toime poolest jagunevad pestitsiidid söötmürkideks, puutemürkideks, hingamismürkideks ja süsteemseteks ehk taimesisesteks mürkideks. Viimased muudavad taimemahlad kahjuritele mürgisteks.

Pestitsiididena kasutatakse ka mitmesuguseid anorgaanilisi aineid (CuSO₄, As- ja Hg-preparaadid) sünteetilisi orgaanilisi aineid (kloor ja fosfororgaanilised ühendid jt) ja looduslikke orgaanilisi ühendeid.

Pestitsiididelt nõutakse võimalikult väikest mürgisust inimese ja teiste soojavereliste suhtes. Seda hinnatakse doosiga, mis surmab 50% katseloomadest (LD₅₀). Vähetoksiliseks loetakse preparaate, mille LD₅₀>1000 mg/kg, väga ohtlikeks neid, mille LD₅₀<200 mg/kg. Selline hinnang ei arvesta aga kaudseid tagajärgi, mis on seotud preparaadi kuhjumisega, mutageense, allergeense jmt mõjuddega.

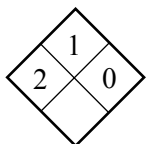
Pestitsiidide mõju biosüsteemidele on keerukas. Eriti ohtlik on püsivate pestitsiidide tarvitamine. Need toimivad väga pikka aega ja biosüsteem jõuab nendega kohaneda. Kohanemise kõige olulisemaks ilminguteks on kahjuri resistentsete rasside kujunemine (looduslik valik) ja tema vaenlaste arvukuse vähenemine. (Pestitsiidid kuhjub toitumisahela järgmistes lülides).

Püsiva pestitsiidi korduval kasutamisel on esinenud juhuseid, kus kahjuri arvukus hakkab kiiresti kasvama, sest kahjur (fütofaag) on pestitsiididega juba kohanenud, tema looduslikud vaenlased (entomofaagid) aga nii kaugele veel jõudnud ei ole. Biokoosluse rikkumise korral kaasnevad püsivate ja laia toimespektriga taimekaitsevahendite kasutamisega veel kasulike putukate arvu vähenemine ja muud soovimatud tagajärjed. Nüüdisajal püütakse välja töötada selliseid preparaate, mis toimuvad fütofaagile, mitte entomofaagidele ja teistele kasulikele putukatele. Keemiliste preparaatide kõrval kasutatakse ka bioloogilisi kahjuritõrjevahendeid, mis on tunduvalt ohutumad, kuid mitte täiesti ohutud.

Pestitsiidide kasutamisel esinevad ohud ja kulutused nende tootmisel ning kasutamisel tasuvad siiski enamsaagi näol keskmiselt kümnekordselt.

Soovimatute kõrvalmõjude vähendamiseks on pestitsiidide kasutamine reglementeeritud seadusandlusega.

Mürkkemikaalid



Lahused

Praktikas olulisemate mürkkemikaalide enamik on puutemürgid või süsteemsed mürgid.

Orgaanilistest insektsiididest (kloororgaanilised pestitsiidid) on seni tuntud DDT ja heksakloraan. Puhast toimeainet (taimekaitses tuntud lindaani nime all) saadakse heksakloraanist ekstraheerimise teel. See on väga tugev sööt-, puute- ja hingamismürk. Tugev mürk soojavereliste elusorganismidel. Ohtlikuks teeb teda veel asjaolu, et ta on püsiv ja koondub toitumisahela lõppülidesse. DDT on vähem mürgisem, ent püsivam, tema lagunemisperiood on kuni 30 aastat. Seetõttu on enamikus maades keelatud, nii heksakloraani kui DDT kasutamine.

DDT asendajana on kasutusele võetud seviin. Ta on soojaverelistele vähem toksiline ja tema lagunemisperiood on kuni 3 kuud.

Kõige arvukamalt kasutatakse taimekaitses fosfor- ja fosfoonhappe derivaate – fosfororgaanilisi insektsiide. Kasutusel on ka suhteliselt vähetoksilised (inimese ja looma suhtes) preparaadid näiteks ektoparasiitide (täid jt) tõrjeks. Fosfororgaaniliste preparaatide lagunemisperiood on alla 3 kuu ja annavad seejuures mittemürgised laguprodukte. Fosfororgaaniliste insektsiidide toime põhineb ensüümisüsteemide inhibeerimisel. Inimorganismi võivad nad tungida põhiliselt naha kaudu.

Parasiitide tõrjeks eluruumides kasutatakse mõnede karikakraliikide õites leiduvate looduslike insektsiidide sünteetilisi analooge – püetroide. Need on soojaverelistele vähemohtlikud.

Fungitsiidid. Seenemürke tarvitatakse nii taimehaiguste vältimiseks kui ka ravimiseks. Enamik preparaate on profülaktilise toimega ja kasutatakse enne vegetatsiooniperioodi (näit seemnete puhtimine).

Anorgaanilistest fungitsiididest on tuntud väävel, vasevitriol, sublimaat jt. Nüüd on need enamikus orgaanilised ühendid.

Herbitsiidid jagunevad üldise ja selektiivse toimega keemilisteks umbrohutõrjevahenditeks. Taimekaitses on kasutusel ca 150 herbitsiidi.

Mittemürgised taimekaitsevahendid

Mittemürgiste taimekaitsevahendite hulka kuuluvad repellendid, atraktandid ja kemosterilisaatorid.

Repellendid ja atraktandid on ained, mis tõrjuvad või peibutavad lüljalgseid (putukad, lestad) ja teisi kahjureid. Nende kasutuskontsentratsioonid ei ole kõrged.

Repellente on kasutatud ka metsa- ja põllukultuuride kaitsel metsloomade ja -lindude eest.

Kemosterilisaatorite puhul kasutatakse ära nende tsütostaatilist (rakku seiskav) toimet, mis halvab putukate paljunemisvõimet.

Taimede kasvuregulaatorite hulka kuuluvad kasvustimulaatorid ja -inhibiitorid ning muud kasulikku toimet avaldavad ained. Siia kuuluvad ka defoliandid, dessikandid ja deflorandid.

Nagu varem öeldud, peavad vabariigis kasutatavad pestitsiidid olema registreeritud ja nende kasutamisel peab, nagu kõikide kemikaalide puhul, järgima kasutusjuhendit (kaitsma end kaitseriietusega ja kasutama hingamisteid kaitsvaid respiraatoreid).

Põlengu puhul peavad tuletõrjujad vältima suitsu sees olemist, läheneda võib põlemiskoldele pealtnähtu suunast. Efektivsem on kasutada hajutatud veejuga võrreldes kompaktjoaga. Hajutatud veepiisad absorbeerivad paremini pestitsiididest tulenevaid mürgaineid. Vee kasutamisel peab lähtuma ökonoomsusest sel põhjusel, et kustutusvesi on saastunud ja ohtlik keskkonnale (pinnasele). Seetõttu on vajalik kustutusvesi kokku koguda ja saneerida vastavalt jäätmekäituse nõuetele.

5. RADIOAKTIIVSED MATERJALID JA NENDE BIOLOOGILINE TOIME

5.1. Aatomi ehitus

Kõigi elementide aatomid koosnevad väga väikeste mõõtmetega positiivselt laetud tuumast ja kindlast arvu elektronidest, mis moodustavad aatomi elektronkatte.

Tänapäeval tuntakse palju mitmesuguseid osakesi, mis üksteist vastastikku mõjutades moodustavad aatomi tuuma, mille tähtsaimateks elementaarosakesteks on prooton ja neutron.

Prooton (kreeka k. *protos* – esimene) on püsiv elementaarosake. Prootoni massi võib praktiliselt lugeda võrdseks ühega. Tema laeng on +1 ja raadius $1,4 \cdot 10^{-13}$ cm. Prootonit tähistatakse tähega *p*.

Neutron (kreeka k. *neuter* – ei üks, ega teine) on ebapüsiv elementaarosake. Tema mass on ligikaudu võrdne prootoni massiga s.o samuti ühega. Prootonist erinevalt on neutron elektroneutraalne osake, mille laeng võrdub nulliga. Neutroni raadius on ligikaudu võrdne prootoni raadiusega. Neutronit tähistatakse tähega *n*.

Tuumaosakesi – prootoneid ja neutroneid – nimetatakse ka **nukleonideks** (ladina k. *nucleus* – tuum). Need osakesed on omavahel seotud kindlate üleminekutega. Neutroni ebapüsivus avaldub selles, et teatavates tingimustes saadab ta välja elektroni (e^-) ja muundub seejuures prootoniks (reaktsioon $n \rightarrow p + e^-$). Iseloomulik on, et neutron on suhteliselt püsiv ainult siis, kui ta kuulub aatomi tuuma koostisse. Vaba neutron laguneb kiiresti vastavalt ülaltoodud võrrandile.

Elektron (e^-) on püsiv negatiivselt laetud elementaarosake. Tema mass on $9,1085 \cdot 10^{-28}$ g ehk $5,48 \cdot 10^{-4}$ aatommassi süsinikuühikut. Elektroni laeng on elementaarne s.o väikseim looduses teadaolev elektrilaeng, mille väärtuseks on $4,8 \cdot 10^{-10}$ elektrostaatilist laenguühikut. Ühe kuloni suurune laeng vastab $6,25 \cdot 10^{18}$ elektroni laengule.

Elektroni nagu kõikide materiaalsete osakeste mass oleneb tema liikumiskiirusest.

Elektroni laeng loetakse keemias võrdseks ühega: $e^- = -1$.

Prootoni puhul võime vastavalt kirjutada $p^+ = +1$ (prootoni ja elektroni laengud on absoluutväärtuselt võrdsed, kuid märgilt vastupidised). Kõigi elementaarosakeste laengud on absoluutväärtuselt võrdsed elektroni laenguga ja võrduvad nulliga. Mitme laenguga elementaarosakesi pole olemas.

Kujutades elektroni tinglikult kerakujulise moodustisena, saame määrata tema raadiuse, mis on $2,81 \cdot 10^{-13}$ cm. Järelikult kuuluvad kõigi kolme vaadeldud elementaarosakese (prootoni, neutroni ja elektroni) mõõtmed ühte ja samasse suurusjärku (10^{-13} cm).

Elementaarosakeste masse võrreldakse tihti elektroni massiga (m_e). Nii näiteks prootoni mass $m_p = 1836,1 m_e$ ja neutroni mass $m_n = 1838,6 m_e$. Seega on neutron veidi raskem, kui prooton.

Aatom on elektroneutraalne osake. See on tingitud sellest, et ühe tuumas oleva prootoni (laeng +1) kohta tuleb alati üks tuuma ümber tiirlev elektron (laeng -1).

Prootonite arv aatomi tuumas võrdub elemendi järjenumbriga Z perioodilisuse tabelis. Selle numbriga võrdub ka elektronide arv aatomi elektronkattes.

Aatomite raadiused kuuluvad 10^{-8} cm suurusjärku. Nii näiteks on vesiniku aatomi raadius $0,53 \cdot 10^{-8}$ cm, hapniku aatomi raadius $0,66 \cdot 10^{-8}$ cm, väävli aatomi raadius $1,02 \cdot 10^{-8}$ cm jne. Mistahes elemendi aatomi tuuma raadiust on võimalik arvutada. Tuuma raadiuse suurusjärguks on 10^{-13} cm. Niisiis on tuum oma mõõtmetelt palju väiksem aatomist.

Tuumaine tihedus on erakordselt suur: selle suurusjärg on 10^{14} g/cm³. Sellise tiheduse puhul kaaluks kirjaklamber või rõhknael miljoneid tonne.

Vaatamata sellele, et tuum võtab aatomi struktuuris enda alla suhteliselt väga väikese ruumala, on praktiliselt kogu aatomi mass koondunud tuuma. Elektronide mass siin olulist osa ei etenda. Nii näiteks moodustab elektronide mass vesiniku aatomi massist ainult ligikaudu 0,05% ja uraani aatomi massist ligikaudu 0,02%.

Aatomi tuum on väga püsiv moodustis. Nukleonidevahelise sideme kogu energia kujutab endas tööd, mida tuleks teha antud tuuma kõigi prootonite ja neutronite eemaldamiseks üksteisest, s.o tuuma täielikuks lõhkumiseks. On leitud, et nimetatud energia moodustab heeliumi aatomi puhul 28,2 MeV¹, hapniku aatomi puhul 127,2 MeV, uraani aatomi puhul 1 780 MeV jne. Võrdluseks märgime, et keemilise sideme energia kuulub 10 eV suurusjärku. Sellest näeme, et tuuma nukleonide sideme energia ületab miljoneid kordi tavalise keemilise sideme liht- ja liitainete molekulides.

Energia jäävuse seaduse kohaselt vabanevad eespool toodud energiahulgad aatomituumadest sünteesi korral. Nad eralduvad aatomist mitut liiki kiirgustena, millel on materiaalne iseloom. Selle tulemusel osutub tekkiva tuuma mass väiksemaks teda moodustavate nukleonide masside summast.

Tuuma sünteesi puhul kaduma minevat massi nimetatakse **massidefektiks** ja tähistatakse sümboliga Δm .

Seega

$$\Delta m = (m_{ap} + m_{bp}) - m_t,$$

kus m_{ap} - kõigi prootonite mass;
 m_{bp} - kõigi neutronite mass;
 m_t - tuuma mass.

Albert Einstein tuletas massi ja energia vahelise seose, mille järgi

$$\Delta E = \Delta m c^2,$$

kus Δm - massi muutus grammides;
 c - valguse kiirus ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s);
 ΔE - massi muutusele Δm vastava energia hulk ergides.

Toodud valemist selgub, et isegi väga väikeste masside kiirgumisel eraldub tohutul hulgal energiat. See on tingitud Einsteini valemis sisalduva teguri c^2 väga suurest väärtusest ($c^2 = 9 \cdot 10^{20}$).

Aatomituumade sünteesi protsess on ülimalt eksotermiline, kuid tema teostamiseks on vajalikud temperatuurid, mis ulatuvad kümnetesse ja sadadesse miljonitesse kraadidesse.

5.2. Isotoobid

Neutronite olemasolu mõjustab tuuma massi, aga mitte laengut. Selle pärast ei põhjusta neutronite arvu suurenemine elektronide arvu suurenemist, ega ka muudatusi aatomi elektronkatte struktuuris. Järelikult võib neutronite arv aatomi tuumas muutuda, ilma et seejuures muutuks elemendi keemiline koostis. Ühe ja sama elemendi aatomid võivad ühesuguse prootonite arvu juures sisaldada erineval hulgal neutroneid. Antud juhul on tegemist **elementide isotoopia** nähtusega.

¹ 1 elektronvolt (lühendatult eV) on energiahulk, mis kulub vaba elektroni ümberpaigutamiseks aeglustavas elektriväljas, mille potentsiaalide vahe on 1 V. Energia jäävuse seaduse põhjal omandab niisama suure energiahulga vaba elektron, mis liigub kiirendavas elektriväljas, mille potentsiaalide vahe on samuti 1 V. Tuumaprotsesside energeetilised efektid ulatuvad harilikult miljonitesse elektronvoltidesse. Selle pärast on otstarbekam kasutada suuremat mõõtühikut – megaelektronvolt (lühendatult MeV, 1 MeV = 10^6 eV). Kasutatakse ka kiloelektronvolti (keV, 1 keV = 10^3 eV) ja gigaelektronvolti (GeV, 1 GeV = 10^9 eV).

Isotoobid on ühe ja sama elemendi teisendid, mille aatomid erinevad üksteisest massilt, kuid omavad ühesugust tuumalaengut, elektronide arvu ja elektronkatte struktuuri.

Antud elemendi kõigi isotoopide aatomite ühesugune tuumalaeng on tingitud prootonite võrdsest arvust. Seepärast on ühe ja sama elemendi isotoopidel ühesugune järjenumbrer ning nad paiknevad perioodilisuse tabelis ühes ja samas lahtris. Sellest tulenebki termin „isotoop” (kreeka k. *isos* – sama, *topos* – koht). Seega võib isotoope vaadelda antud elemendi teisenditena, millel on ühesugune järjnumber, kuid erinev aatommass. Laeng ja mass on aatomi tuuma tähtsamad omadused, mis määravad kindlaks tema individuaalsuse. Isotoobi aatomi tuuma nukleonilise koostise tähistamiseks kasutatakse järgmist kirjutusviisi:



kus E - vastava elemendi sümbol;

A - isotoobi aatommassile lähim täisarv (isotoobi massiarv), mis näitab ühtlasi nukleonide arvu tuumas;

Z - tuuma positiivne laeng (isotoobi laenguarv) ehk prootonite arv tuumas, mis vastab ühtlasi elemendi järjenumbrile perioodilises tabelis.

Et antud elemendi kõigil isotoopidel on ühesugune järjnumber, siis näidatakse tavaliselt ära ainult massiarv (ülemine indeks isotoobi struktuuri tähises). Elemendi järjnumber on vajaduse korral kergesti leitav perioodilises tabelis. Hapniku isotoobid näiteks on ^{16}O , ^{17}O ja ^{18}O . Järjnumber $Z = 8$ on ühine kõigile neile isotoopidele, mille tõttu ta lihtsalt jäetakse näitamata.

Antud elemendi kõigi isotoopide keemiliste omaduste sarnasus ei tähenda seda, et neil omavahelisi erinevusi polegi. Vastupidi – igal isotoobil on suuremal või vähemal määral ainult temale iseloomulikud omadused. Iseärasusi ühe ja sama elemendi erinevate isotoopide omadustes ja käitumises nimetatakse **isotoopseks efektiks**.

Võrdleme näiteks omavahel kahte vesiniku isotoopi: prootiumi (kerget vesinikku) H ja deuteeriumi (rasket vesinikku) D. Nimetatud isotoopide kui lihtainete omadused on erinevad:

	H ₂	D ₂
Sulamistemperatuur, °C	-259,4	-254,5
Keemistemperatuur, °C	-252,8	-249,9

Vastavad oksiidid – tavaline vesi H₂O ja raske vesi D₂O – erinevad omadustelt samuti tunduvalt. Näiteks raske vesi elektrolüüsib halvemini kui tavaline vesi. Sellel omadusel põhineb D₂O eraldamine looduslikust veest (viimane sisaldab umbes 0,02% rasket vett). Raske vesi pidurdab paljude keemiliste reaktsioonide kulgu, lammatab organismide elutegevust ja vähendab fermentide (biokatalüsaatorite) aktiivsust. D₂O on püsivam aine kui H₂O jne.

Samal ajal ühe ja sama elemendi üksikute isotoopide omadused on palju väiksemad eri elementide isotoopide omaduste erinevustest: iga isotoop säilitab antud elemendi keemilise individuaalsuse ja spetsiifilise kvaliteetivse omapära. On kindlaks tehtud, et isotoopse efekti suurus on antud elemendi isotoopide aatommasside erinevusest: mida suurem on nimetatud erinevus, seda tugevam on isotoopne efekt. Vesiniku isotoopide puhul paistab see kõige rohkem silma, sest deuteeriumi aatommass on prootiumi aatommassist kaks korda suurem, tritiumi puhul aga muutub erinevus juba kolmekordseks. Näiteks isotoopide ^{206}Pb ja ^{208}Pb aatommassid aga erinevad teineteisest ainult ligikaudu 1% võrra, mistõttu ka isotoopne efekt on antud juhul üsna väike. Üldiselt väheneb isotoopne efekt kiiresti aatomituuma massi suurenemisel. Raskete elementide puhul on ta väärtus tühine.

Vaatamata suurele keemilisele sugulusele, esinevad ühe ja sama elemendi isotoopidel olulised erinevused aga tuumade omadustes (näiteks kiirguse iseloomus radioaktiivsel lagunemisel). Isotoobid erinevad üksteisest ka adsorbeerimisvõimelt, füsioloogiliselt toimelt jne.

Isotoopide omaduste erinevusi kasutatakse tänapäeval nende lahutamiseks.

5.3. Isobaarid

Esineb jutumeid, kus erinevate elementide isotoopide aatommassid ühtivad. Ühesugune aatommass (54) on näiteks kroomi isotoobil ja raua isotoobil. Selliseid elementide teisendeid nimetatakse **isobaarideks** (kreeka k. *isos* – sama, *baros* – raskus, kaal). Isobaarid erinevad üksteisest aatomituuma laengult, elektronide arvult ja elektronkatte struktuurilt.

Isotoopide ja isobaaride mõisteid saab lühidalt väljendada järgmisel viisil:

- isotoobid on elementide teisendid, mille aatomituumadel võrdsete laengute Z puhul on erinevad massiarvud A ;
- isobaarid on elementide teisendid, mille aatomituumadel on võrdsete massiarvude A puhul erinevad laengud Z .

5.4. Isotoopide püsivus

Isotoope liigitatakse püsivateks ja ebapüsivateks. Isotoobi püsivus oleneb suurel määral prootonite ja neutronite arvu suhtest aatomi tuumas. Püsivatel isotoopidel on suhe p/n teatava kindla väärtusega. Sellised isotoobid ei muundu spontaanselt (iseeneslikult) isegi küllalt pika ajavahemiku vältel. Kui aga suhe p/n ei vasta teatavatele kindlatele nõuetele, siis on isotoobi aatomi tuum ebapüsiv ja laguneb lühema või pikema aja jooksul. Ebapüsivate aatomituumadega elemente nimetatakse **radioaktiivseteks** (ladina k. *radius* – kiir, *activus* – tegev). Niisugune nimetus tuleneb sellest, et aatomituumade muundumisega kaasneb alati mitmesuguste osakeste ja energia kiirgumine. Kiiratavate (väljasadetavate) osakeste hulka kuuluvad elektronid (β^- -osakesed), positronid (β^+ -osakesed), heeliumi aatomi tuumad He^{2+} (α -osakesed), mitmesuguste tuumade killud jne. Aatomituumade radioaktiivsel lagunemisel täheldatavat elektromagnetilist kiirgust iseloomustab kõrge sagedus (10^{20} s^{-1} ja rohkem). Seetõttu on kiiratavatel fotonitel (nn γ -fotonitel) väga suur energiavaru. Seda on võimalik arvutada järgmise valemi abil:

$$E_{\gamma} = h \nu$$

kus E_{γ} - footoni energia ergides (10^{-7}J);
 h - Plancki konstant, mille väärtus on $6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
 ν - γ -kiirguse sagedus.

Näide: Kui γ -kiirguse sagedus $\nu = 10^{20} \text{ s}^{-1}$, siis $E_{\gamma} = h\nu = 6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{20} = 6,625 \cdot 10^{-7} \text{ ergi}$.

Kasutades käsiraamatute tabelite andmeid, leiame, et E_{γ} väärtuseks on antud juhul $4 \cdot 10^5 \text{ eV}$ footoni kohta ehk $9\,200\,000 \text{ kcal}$ Avogadro arvuga võrduva footonite hulga kohta.

Võrdluseks märgime, et tugevalt eksotermiliste keemiliste reaktsioonide energeetilised efektid ei ületa $100\text{-}200 \text{ kcal}$ sama hulga molekulide kohta (1 mooli kohta).

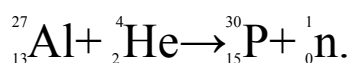
γ -kiirgus pole ainsaks energia vabanemise vormiks tuumareaktsioonides. Teistest energiavormidest võib nimetada tohtu kiirusega liikuvate reaktsiooniproduktide (elementaarosakeste, tuumakildude) kineetilist energiat, samuti „tagasilöögi energiat”, mille omandab tuum elementaarosakese väljasaatmisel. Mõnikord kaasneb tuumareaktsioonidega ka röntgenikiirgus.

Raskete tuumade puhul on olulise tähtsusega suhe Z^2/A , kus Z tähistab isotoobi laenguarvu ja A isotoobi massiarvu. Selle suhte väärtuse suurenemisel, mutub tuum ebapüsivamaks. Kui $Z^2/A > 35$, siis tekib tuumal kalduvus laguneda lihtsama koostisega tuumadeks.

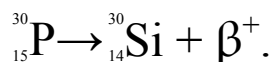
Suhte väärtusel $Z^2/A > 45$ on tuum täiesti ebapüsiv.

Radioaktiivseid isotoope esineb looduses ja neid saab valmistada ka kunstlikult. Püsivatest isotoopidest on võimalik saada radioaktiivseid isotoope, kui muuta nende tuumade koostist, s.o suhet p/n . Sel juhul läheb tuum püsivast (stabiilsest) olekust üle ebapüsivasse olekusse. Kunstlikult saadud ebapüsivad tuumad teevad edasi läbi spontaanse lagunemise, mille tulemusel moodustuvad püsivate isotoopide aatomite tuumad.

Näide: Alumiiniumi kiiritamisel α -osakesega, tekib fosfori radioaktiivne isotoop (radiofosfor):



Radiofosfor teeb läbi spontaanse β -lagunemise ja muundub püsivaks (mitteradioaktiivseks) räni isotoobiks:



Tänapäeval tuntakse ligikaudu 50 looduslikku radioaktiivset isotoopi. Samal ajal aga on valmistatud kõigi elementide kunstlikke radioaktiivseid isotoope, kusjuures iga elemendi kohta tuleb selliseid isotoope isegi mitu. Tuntakse näiteks 26 mitmesugust broomi isotoopi massiarvudega 75 kuni 88 (broomi püsivatel isotoopidel on massiarvud 79 ja 81). On teada 7 väävli isotoopi, millest ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S ja ^{36}S on püsivad, ^{31}S , ^{35}S ja ^{37}S aga radioaktiivsed.

Mitmesuguste tuumareaktsioonide abil saadud kunstlike radioaktiivsete isotoopide üldarv ulatub tänapäeval kaugelt üle tuhande.

Kunstlike radioaktiivsete isotoopide saamine näitab, et kõiki elemente võib lugeda polüisotroopseteks. Monoisotroopseid elemente pole olemas. Püsivaid isotoope tuntakse praegu umbes 250, kusjuures mõned elemendid esinevad looduses ainult isotoobina. On põhjust arvata, et selliste elementide radioaktiivsed isotoobid on jõudnud looduslikes tingimustes maakera eksisteerimise vältel täielikult laguneda.

Loodusliku radioaktiivsuse nähtuse avastas 1896. aastal Prantsuse teadlane Henri Becquerel. Suurt uurimistööd sellel alal tegid Prantsusmaal XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul abikaasad Marie Sklodovska-Curie ja Pierre Curie. Nad avastasid 1898. aastal raadiumi ja polooniumi, mis on looduslikud radioaktiivsed elemendid.

Kunstliku radioaktiivsuse nähtuse avastasid samuti prantsuse teadlased – Frederic Joliot-Curie ja Irene Curie 1934. aastal.

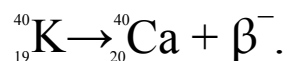
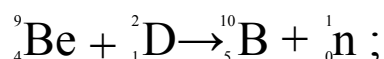
5.5. Tuumareaktsioonide võrrandid

Kõige sagedamini saadakse kunstlikke radioaktiivseid isotoope mitmesuguste elementide püsivate isotoopide kiiritamisel neutronitega. Et neutronitel puudub elektrilaeng, siis tungivad nad kergesti kiiritavate aatomituumade sisse. Tuumareaktsioone kutsuvad esile ka prootonid – α -osaksed jne. Ka küllaldase energiavaruga γ -fotonid on suutelised tuumareaktsioone põhjustama.

Tuumareaktsioonide kirjutamiseks kasutatakse võrrandeid, mis sarnanevad tavaliste keemiliste võrranditega. Tuumavõrrandite koostamisel ja lugemisel tuleb aga arvestada järgmisi iseärasusi:

- neis võrrandis kasutatavate elementide sümbolid ei tähistata aatomeid, vaid nende tuumasid (tuuma laengut ja massi teades on kerge ette kujutada ka aatomit tervikuna).
- indeksid elemendi sümboli juures tähistavad:
 - a) ülemine indeks – massiarvu, s.o antud isotoobi aatommassi, mis on ümardatud lähima täisarvuni;
 - b) alumine indeks – tuuma positiivset laengut, mis arvuliselt võrdub elemendi järjenumbriga perioodilisuse süsteemi tabelis (laenguarv).

Näited tuumareaktsioonide kohta:



Esimene võrrand näitab, et berülliumi isotoopi Be kiiritatakse deuteeriumi aatomite tuumadega (deutroneid D). Tekib boori isotoop B. Reaktsiooni käigus eralduvad neutronid (n).

Teine võrrand näitab, et kaaliumi isotoop K laguneb spontaanselt (ründav osake puudub) ja tekib kaltsiumi isotoop Ca. Reaktsiooni käigus eralduvad elektronid (β -osakesed).

Tuumavõrrandid peavad rahuldama järgmisi tingimusi:

- massiarvude (ülemiste indeksite) summad peavad võrrandi vasakus ja paremas pooles olema võrdsed. Elektronide ja γ -fotonite masse seejuures ei arvestata.
- osakeste laengute (alumiste indeksite) summad peavad võrrandi mõlemas pooles samuti võrdsed olema. Elektroni laengut arvestatakse miinusemärgiga, prootoni laengut pluss märgiga. Neutronil ja γ -fotonil laeng puudub.

Tuumaprotsesside energeetilist efekti väljendatakse harilikult megaelektronvoltides (MeV) ühe muunduva aatomituumaga kohta.

Näide: Võrrand



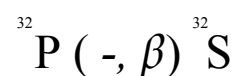
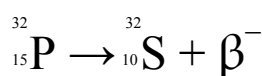
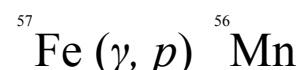
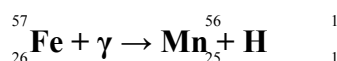
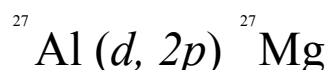
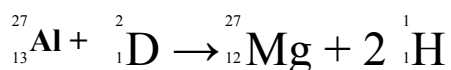
näitab, et iga berülliumi aatomi tuuma muundumisel boori aatomi tuumaks, eraldub 4,2 MeV energiat.

Tihti kasutatakse tuumareaktsioonide tähistamiseks lühendatud kirjutusviisi. Selleks kirjutatakse üksteise järele lähtetuum, sulg, toimiv osake (spontaanse radioaktiivse lagunemise protsessi puhul asendatakse toimiva/ründava osakese sümbol Kriipsuga), väljasaadetav (sekundaarne) osake, sulg, tekkiv tuum. Alumisi indekseid tavaliselt ei näidata, sest neid on kerge kindlaks teha perioodilisuse tabeli abil.

Näide:

Täielik kuju

Lühendatud kuju



Radioaktiivsete isotoopide puhul vaadeldakse antud isotoobi püsivust, radioaktiivse lagunemise protsessi intensiivsust, kiirguse liike ja energiat.

Isotoobi püsivust väljendatakse harilikult poolestusaja abil, see on aeg, mille jooksul laguneb pool antud elemendi kogusest. Poolestusaeg iseloomustab ebapüsiva isotoobi radioaktiivse lagunemise kiirust ja on antud isotoobi jaoks kindel suurus. Poolestusajad erinevad üksteisest väga suurel määral. Elemendi poolestusaja väärtus oleneb peamiselt tema aatomi tuuma ehitusest.

Radioaktiivse lagunemise protsessi intensiivsust saab väljendada ajaühiku jooksul lagunevate aatomituumade hulgaga. **Intensiivsuse põhiühikuks on kюри (cu)**, see on selline kiirgusallika aktiivsus millele vastab $3,7 \cdot 10^{10}$ (37 mljardit) lagunevat aatomituumat sekundis. Kasutusel on ühikuteks milli- ja pikoküriid

Iga isotoobi aatomituumat radioaktiivset muundumist iseloomustab teatav kindel kiirguse koostis ja energia. **Alfa lagunemine** on iseloomulik suure järjekorranumbriga looduslikele radioaktiivsetele elementidele ($Z > 60$). Kunstlikele radioaktiivsetele elementidele, eriti aga väikese järjenumbriga isotoopidele on **tüüpilisem beeta-lagunemine**. Aatomituumade radioaktiivse lagunemisega kaasneb tavaliselt mitmesuguse **energiaga gammakiirgus**. Tuumakiirguse toimel kaotavad õhu koostisse kuuluvate gaaside molekulid oma elektrilise neutraalsuse: tekivad positiivseid ja negatiivseid laenguid kandvad osakesed – ioonid. Seda protsessi nimetatakse gaasi ioniseerumiseks. Ioniseeritud õhul on suur elektrijuhtivus. Analoogiliselt õhuga võivad tuumakiirguse toimel ioniseeruda ka teised gaasid. **Seetõttu nimetatakse tuumakiirgust ka ioniseerivaks kiirguseks.**

Ioniseeriv kiirgus on kahjutu ainult väga väikeses annuses. Suuremad kiirguseannused on ohtlikud nii inimestele kui ka loomadele. Kiirgus kutsub kiiritatavates süsteemides esile ulatuslikke keemilisi muundumisi.

Kiirgusel ja kiiritamisel saadavate dooside mõõtmiseks kasutatakse erinevaid mõõtühikuid.

Kiirgusenergia hulka, mis on neeldunud kiiritatud keha (organi, koe) massühikus, nimetatakse **neeldunud doosiks** ja mõõtühikuks on SI süsteemis Grey, algselt oli kasutusel rad. Kuid neeldunud doos ei arvesta seda, et erinevad kiirguse liigid omavad organismis erinevat ohtlikkuse taset. Peamine kiirgust iseloomustav näitaja on **ekvivalentdoos**. Tema mõõtühikuks on SI süsteemis Sievert, algselt oli kasutusel "rem" (venekeelses kirjanduses BER – *biologitseskij ekvivalent rengena*).

Erinevate kiirguste erinevatest ainetest läbitungimisvõime oleneb energiast, samuti osakese laengust, sest elektriliselt laetud osakesed pidurduvad aines kiiresti vastastike elektriliste jõudude toimel. Näiteks radioaktiivsest fosforist pärinevad beeta-osakesed tungivad kudedesse kuni 1 mm sügavusele, radoonist pärinevate alfa-osakeste läbitungimisvõime on aga ca 200 korda väiksem. X- ja gamma-kiired, samuti laenguta neutronid tungivad sügavale kudedesse, mistõttu organismi välise kiirituse korral on ohtlikud just

nemad. Alfa- ja beeta-osakesed on tõsiseks ohuks juhul, kui nad satuvad organismi toiduga, joogiga või sissehingatava õhuga. Suured kiirgusdoosid on organismile surmavad, väiksemad doosid põhjustavad mitmesuguseid raskeid, ka surmaga lõppevaid, haigusi. Küllalt väikesed doosid võivad põhjustada muudatusi sugurakkudes, mis võivad põhjustada väärendite ilmumist järgnevatel sugupõlvetes.

Meid ümbritsevas keskkonnas on looduslik kiirgus tavapärane. Kiirgusfoonile on omane mõningane kõikumine. Maa erinevates piirkondades on looduslik foon väga erinev. **Eesti kuulub piirkonda, kus looduslik foon on väga madal. Eestis ei ole ühtegi tuumareaktorit ega tuumaelektrijaama.** Lähemad asuvad Loviisas (Soome), Sosnovõi Boris (Venemaa, Peterburgi oblast), Ignalinas (Leedu). Eluruumides on peamiseks kiirgusallikaks radoon, mis difundeerub maapinnast keldritesse ja esimese korruse ruumidesse ning veest eraldub radoon vannitubades, duššikabiinis ja köökides. Paljudes arenenud maades on väljatöötatud normatiivid radooni sisalduse kohta elu- ja tööruumides. Tehakse vahet olemasolevate (vanade) ja uusehituste vahel. Näiteks Kanadas kehtivad võrdsed nõudmised nii uus- kui ka olemasolevate ehituste kohta ja see on 800 Bq/m^3 , Teine äärmus on Ameerika Ühendriigid, kus sama nõue on 150 Bq/m^3 . Enamus riikides (Norra, Rootsi, Soome, Tsehhi jt) on normatiiv olemasolevate hoonete kohta 400 Bq/m^3 ja uusehituste kohta 200 Bq/m^3 . Eesti Kiirguskeskuse /J.Kalam/ arvates võiks kehtestamisel lähtuda vahemikust $200\text{-}400 \text{ Bq/m}^3$. Soomes tehtud mõõtmised on näidanud /Eesti Kiirguskeskus, J. Kalam/, et kui vannitubades on keskmine õhu radoonisaldus ca 150 Bq/m^3 , siis pärast dussi avamist tõuseb see 7-8 minuti jooksul ca 3500 Bq/m^3 -ni ja jõuab suletud ukse korral kuni 8500 Bq/m^3 -ni. Vee kasutamise tõttu kraanides, nõudepesu- ja pesupesemismasinates võib radooni sisaldus köökides ulatuda kuni 3000 Bq/m^3 -ni. Elutubades on tavaliselt kuni 200 Bq/m^3 . Käesoleval ajal ollakse arvamisel, et tõsist ohtu tervisele põhjustab radooni sisaldus alates $10\,000 \text{ Bq/m}^3$. Kaevanduskäikudes võib halva ventilatsiooni korral radooni sisaldus ulatuda kuni $700\,000 \text{ Bq/m}^3$.

5.6. Radoon

Radoon on looduslik radioaktiivne gaas, mis tekib raadiumi lagunemisel. Radoon võib lahustuda vees, veres ja koevedelikes. Vastavalt Eesti standardile peab elu-, puhke- ja tööruumide radoonisaldus jääma alla 200 Bq (bekrelli) kuupmeetri kohta aastas. See radioaktiivne gaas võib pikaajalise sissehingamise korral põhjustada hingamisteedes ja kopsudes vähki.

Kuidas radoon majja sattub?

Põhiliseks radooni allikaks on pinnas hoone all, kusjuures mitte ainult looduslikud pinnasekihid, vaid ka tootmis- ja kaevandamisjäätmetest täitepinnased. Pinnasest satub radoon tuppa koos ventileeritava õhuga. Kuna kütteperioodil on ukse-aknad tihedalt suletud, siis ruumide ventileerimisel ja ka näiteks ahjude kütisel tõmmatakse ruumidesse rohkem maaalust õhku, mis on pinnasega kontaktis. Maa all pinnas ei külmu ja sinna satub radooni ka külmunud pinnaseõhust maja ümbruses. Seepärast ongi radoonisaldused hoonetes kõige suuremad just talvekuudel. Eesti põhjaosa on täis maju, mis on ehitatud enne radooniohu avalikustamist.

Mida suurem ja pikaajalisem on kiirgusdoos, seda suurem on ka haigestumise võimalus. Kiirguskeskuse uuringud näitavad, et elamutes olev radoon põhjustab igal aastal Eestis ligikaudu 100 uut haigusjuhtu. Radooni tõttu kõrgemat kopsuvähki haigestumise riski tõstab järsult ka suitsetamine.

Kõige radooniohtlikum on Põhja-Eesti, sest siin asub radioaktiivne diktüoneemakilt maapinnale väga lähedal või lausa maapinnal. Tabasalu pankrannikul võivad kõik seda oma silmaga vaadata ja käega katsuda. Sellest radioaktiivsest kildast radoon õhku pääsebki. Lühiajaline viibimine näiteks pankranniku paljandite kohal pole tervisele ohtlik. Iseasi on selle peal elamine, kui maja vundamendi ehitamisel radooniohtu arvestatud pole.

Eesti Kiirguskeskuse osakonnajuhataja Raivo Rajasalu (2005) sõnul ei pea inimesed nendest kohtadest nüüd kohe ära kolima: „Kui ehitamisel on kõiki meetmeid õigesti rakendatud, arvestatud ehitusfüüsikat, gaaside liikumist jne, siis võib lausa diktüoneemakilda peale ka maja ehitada ja ikka on ohutu”. Tema sõnul on maja turvaliseks muutmiseks kaks võimalikku teed. Esimene, maja alla, vundamendi ümber tehakse plastmasstorudest dreanaazisüsteem, mille otsad ulatuvad majast eemal maapinnale. Otstesse ühendatakse aga ventilaatorid. See tähendab, et dreanaazisüsteemi kaudu tõmmatakse maja alt õhk ja ka radoon välja. Õhk ei liigu seega läbi põrandapragude mitte tuppa vaid vastupidi. Maakeeli hakatakse maaalust tuulutama. Teise variandina kasutatakse maja aluse voorderdamist spetsiaalse kangaga, mis toimib nii hüdro- kui ka gaasisolaatorina.

Ehitajale on eelnev jutt ilmselt täiesti arusaadav. Mida tuleb aga ülejäänutel peale hakata? Eesti Kiirguskeskuse osakonnajuhataja soovib maja ostes uurida maja projekti ja lasta endale näidata, kus on kirjas, et vundament on ehitatud arvestades Eesti Vabariigi standardit number 840 aastast 2003. Selles standardis on ära toodud kõik kriteeriumid, skeemid ja juhised vundamendi ning maja kaitsmiseks radooni eest. Standardil pole siiski seaduse jõudu, seega pole radooniohutu maja ehitamine kohustuslik. Küll saab kohalik omavalitsus standardi järgimist nõuda ehitusmäärusega. Mitmes vallas, näiteks Harkus, Jõelähtmes on radooniohu vältimine sisse kirjutatud ka ehitusmäärusesse. Seega ei saa ehitusluba ükski hooneprojekt, kus vundamenti radooni eest ei kaitsta. Põhja-Eesti vallad võiksid Harkust ja Jõelähtmest eeskujuga võtta. Kiirguskeskuses on ettevalmistamisel standardi täiendamine nii, et ohustatud vallad oleksid kohustatud radooniuuringuid tegema ja andma siis juba väga konkreetsed lähteülesanded majade projekteerimisele.

Tundub, et maja ehitama hakates saab radooniohtu ja sellest põhjustatud haigusi vältida juba eos – õigesti ehitades. Samas on Eesti põhjaosa täis maju, mis ehitatud ammu enne radooniohu avalikustamist. „See on probleem”, tõdeb kiirgusspetsialist ja ütleb, et näiteks Pirita-Kosel, Toilas ja Aseris on elumajad ehitatud praktiliselt kildale ja lõhedele. Siiski pole kõik vanad majad veel ohtlikud, isegi kui need on paepangale ehitatud. Kõik oleneb pinnase radoonisisaldusest. Kui see on mõõdukas, siis on kasu isegi ruumi sundventilatsioonist. Piltlikult öeldes on vaja toas tekitada väike ülerõhk. See tähendab sissepuhumist, mitte väljapuhumist nagu tavaliselt. Jälgida tasub ka, et tube ning keldreid piisavalt tihti tuulutatakse. Sellestki on väike abi, kuigi talvisel ajal on tubade tuulutamine muidugi probleemne.

Asja vastu huvi tundvad majaomanikud saavad põhjalikumalt teavet radooni kohta otse Kiirguskeskusest. Spetsialistid annavad suurima heameelega inimestele nõu. Radooniuuringut saab ka tellida, kuid see on tasuline. Ka selle asja saab täpsemat teavet Kiirguskeskusest.

5.7. Ioniseeriv kiirgus. Inimene kiirgusväljas. Käitumine kiirgushädaolukorras.

Nii inimene kui teda ümbritsev aine koosneb aatomitest. Kõik aatomid on sarnase ehitusega, nad koosnevad tuumast ja selle ümber tiirlevatest elektronidest. Aatomituumad koosnevad prootonitest ja neutronitest ning on tavaliselt väga püsivad. Kuid mõnedel aatomituumadele on omane iseeneslikult laguneda. Selle lagunemise käigus tekiavad uued tuumad ning vabanevad suure energiaga osakesed ja elektromagnetiline kiirgus (gammakvandid). Aatomituumade võimet iseeneslikult laguneda nimetatakse radioaktiivsuseks ja selliseid aatomituumi radionukliidideks.

Vabanenud osakesed ja gammakvandid on võimelised ioniseerima ümbritsevat ainet. Seepärast nimetatakse vabanenud osakeste ja gammakvantide voogu *ioniseerivaks kiirguseks*. Radioaktiivsel lagunemisel tekib põhiliselt kolme liiki ioniseerivat kiirgust alfa-, beeta- ja gammakiirgus.

Alfakiirgus on kahest prootonist ja kahest neutronist koosnevate nn alfaosakeste voog. Alfaosakesed omavad suurt energiat, on suhteliselt rasked ning neelduvad aines kiiresti. Näiteks paberileht on nende jaoks läbimatu.

Beetakiirgus on suure energiaga elektronide voog. Beetakiirgus on palju suurema läbimisvõimega. Elektronide neelamiseks on vaja mitme millimeetri paksust plastmassilehte.

Gammakiirgus on gammakvantide voog. Gammakvandid on väga suure läbimisvõimega ja neid suudab peatada alles 5 sentimeetri paksune seatinakiht või poolemeetrine betoonkiht.

Igal radionukliidil on oma keskmine eluiga, mida väljendatakse poolestusaja kaudu. Poolestusaeg on ajavahemik, mille kestel jõuab laguneda pool esialgsest radionukliidide arvust. Radionukliidide poolestusajad on väga erinevad, alates sekundi tuhandikest kuni miljardite aastateni.

Radionukliidid võivad esineda puhtal kujul või mõne aine koostises. Kui aines on radionukliidide suurel hulgal, nimetatakse seda ainet *radioaktiivseks* aineks. Olenevalt aines sisalduvate radionukliidide hulgast ja nende poolestusaja kestusest toimub aines iga ajaühiku jooksul kindel arv tuumalagunemisi. Ainele omast tuumade lagunemiskiirust nimetatakse selle aine *aktiivsuseks* ja aktiivsuse mõõtühik on *bekerell*, mis vastab ühele tuumalagunemisele sekundis.

Aines neeldumisel annab ioniseeriv kiirgus ära teatud koguse energiat. Kiirguse toimet ainele mõõdetakse *kiirgusdoosiga* ehk lühidalt väljendudes doosiga. Inimese kogu keha kiiritust väljendava doosi ehk *efektiivdoosi* mõõtühik on *siivert* (Sv). Praktikas kasutatakse tihti siiverti tuhandikku (mSv).

Nii meis endis kui ümbritsevas keskkonnas leidub alati vähesel määral radionukliide ja seega ka ioniseerivat kiirgust, mis annab inimese nn loodusliku kiiritusdoosi. Näiteks annab kosmiline kiirgus aastas 0,3 mSv suuruse doosi, inimkehas sisalduvad radionukliidid umbes 0,2 mSv ning maapinnast ja ehitistest lähtuv

kiirgus 0,5 mSv suuruse doosi. Nende doosikomponentidega peab Eestimaal arvestama iga inimene. Kuid lisaks võib mõnes piirkonnas pinnasest, ehitusmaterjalidest ja kraaniveest eluruumidesse tungiv radoon põhjustada aastas 10 mSv või suuremgi kiiritusdoosi.

Eestis on radoonist põhjustatud aastane doos siiski keskmiselt vaid 1 mSv. Looduslikule doosile võib lisanduda meditsiiniprotseduuridel aastas saadav 0,5 mSv suurune doos. Tehisradionukliididest põhjustatud keskmine doos on meil tühiselt väike. Seega on Eesti elanike keskmine kiirguskoormus umbes 2,5 mSv aastas.

INIMENE KIIRGUSVÄLJAS

Kiirgusliik	Kiiritusdoos
Kosmiline kiirgus	0,3 mSv
Maapinnast ja ehitistest lähtuv kiirgus	0,5 mSv
Radoon	1 mSv
Meditsiiniprotseduurid	0,5 mSv
Radionukliidid inimkehas	0,2 mSv

Ioniseeriv kiirgus kahjustab elusaid rakke. Mida rohkem kiiritust inimkeha saab, seda enam kahjustuvad ta rakud. Ühekordse suure (500 mSv ja enam) kiiritusdoosi korral tekivad mõne päeva jooksul tervisekahjustused, mille tunnuseks on näiteks naha punetus, iiveldus, oksendamine. 3000 mSv suurune doos võib põhjustada pooltel inimestel surma mõne nädala jooksul. Väikesed doosid ei pruugi kohe kahjustusi tekitada, kuid need suurendavad kasvajate ja pärilike haiguste tekkimise tõenäosust. Näiteks, kui kaks tuhat noort inimest saavad 10 mSv suuruse kiiritusdoosi, siis areneb tõenäoliselt ühel neist edasise elu jooksul kiiritusest tingitud pahaloomuline kasvaja.

Tervisekahjustuse raskus ei sõltu otseselt kiiritusdoosi suurusest, mõnikord võib ka väike doos kutsuda esile väga raskeid tagajärgi. Kuid kiirituskahjustuste tekkimise tõenäosus on võrdeline doosi suurusega. Seetõttu tuleb põhjendamatut kiirituse saamist vältida ja püüda hoida kiiritusdoosid nii väikesed, kui see olemasolevate vahenditega võimalik on.

Inimliku vea, tehniliste põhjuste või loodusjõudude tõttu võivad tuumaseadmetega või kiirgusallikaid sisaldavate seadmetega juhtuda avariid, mille tagajärjel satub keskkonda suur hulk radionukliide. Radionukliidid võivad põhjustada elanikel suuri kiiritusdoose. Selliseid olukordi nimetatakse *kiirgushädaolukordadeks*.

Eestis võib kiirgushädaolukorra põhjustada avariid:

- naaberriigi tuumaelektrijaamas (Loviisa Soomes, Sosnovõi Bor Venemaal, Ignalina Leedus);
- radioaktiivsete jäätmete käitlemisel;
- liikluses radioaktiivseid aineid vedava veokiga;
- kiirgusallikaga töötamisel ohutusnõuete eiramise tõttu.

Kiirgushädaolukorra võib põhjustada ka:

- varastatud radioaktiivse aine sattumine keskkonda;
- „räpase pommi” lõhkamine;
- tuumakütusel töötava satelliidi kukkumine Eesti territooriumile või selle lähedusse;
- tuumalaengu tahtlik või tahtmatu lõhkamine.

Keskkonna radioaktiivse saastumise korral võib inimene saada väliskiiritust õhus sisalduvatest või maapinnale sadenenud radionukliididest või sisekiiritust nendest radionukliididest, mis on sattunud kehasse hingamisel või saastunud toiduainete või vee kasutamisel.

Informatsiooni võimaliku kiirgushädaolukorra tekkimise kohta valdavad Päästeamet ja Kiirgusikeskus. Eestis toimuvatest kiirgusavariidest teavitab elanikkonda Päästeamet, kes on ka juhtiv asutus elanike kaitse organiseerimisel.

Teistes riikides toimunud kiirgusavariide kohta saab hoiatavat informatsiooni eelkõige Kriisikeskus. Samuti jälgib Kiirguskeskus ööpäevaringselt atmosfääri radioaktiivsuse taset üle kogu Eesti ja vajadusel alarmeerib

Päästeametit võimalike saastepilvede liikumisest meie piiridele. Atmosfääri kiirgusseire andmeid on kõigil võimalik jälgida Kiirguskeskuse kodulehel www.envir.ee/kiirgus

Kiirgusseirevõrgu jaamad on Tallinnas, Kundas, Narva-Jõesuus, Mustvees, Tartus, Võrus, Valgas, Pärnus, Türil, Kärđlas ja Sõrve poolsaarel.

Kiirgushädaolukorra tekkimisel antakse elanikele kõiki ametlikke sidekanaleid kasutades teada, kus avarii toimus, milline on oht, kui kaugemale see ulatub ja mida tuleb kiirituse vältimiseks teha.

Kui ametivõimud teatavad tõsisest õhu saastumisest, varju lähimasse ruumi: koju, töökohta või tuttavate juurde. Sule tihedalt aknad, ukсед ja muud välisõhu sissepääsud. Lülita välja ventilatsioonisüsteem.

Võimaluse korral varu plast- või klaastarasse pakendatud toitu ja jooki.

Täida täpselt politsei- ja päästetöötajate juhiseid. Ära lahku elupaigast omal algatusel, tee seda ainult ametivõimude soovitusel.

Objektiivse teabe saamiseks kuula pidevalt kohaliku raadio või Eesti Raadio saateid või vaata Eesti Televisiooni saateid. Need allikad edastavad kõige täpsemaid juhtnõure.

Püüa vältida või vähendada saadavat kiiritusdoosi. Kaitstes end väliskiirituse eest, arvesta järgmisi põhimõtteid:

- mida lühem on kiiritamise aeg, seda väiksem on doos;
- mida kaugemal kiirgusallikast asud, seda väiksem on doos;
- saadavat doosi vähendab igasugune varjestus.

Sisekiirituse ärahoidmiseks tuleb vältida radionukliidide sattumist organismi. Selleks:

- viibi radioaktiivselt saastunud aladel nii vähe kui võimalik, seal viibides kaitse hingamisteid ja nahka;
- ära söö, joo ega suitseta saastunud alal;
- pärast saastatud alalt väljumist kontrolli võimaluse korral riiete ja naha saastatust;
- ära korja saastunud alal marju ega seeni.

Kui märkad märki „Kiirgusohu” või leiad sellise märgistusega eseme, hoia sellest eemale, mine sellest vähemalt 10 meetri kaugusele.

Teata oma leiust kindlasti hädaabi numbril 112 või Keskkonnainspeksiooni valvetelefonil 1313. Helista isegi siis, kui ese on märgistamata, kuid tekib kahtlus, et tegemist võib olla kiirgusallikaga. Jäta meelde leiu asukoht, et oskaksid päästemeeskonda sinna juhatada.

5.8. Radioaktiivsuse ühikud

Aktiivsus (lagunemise kiirus) on avaldatav järgmiselt:

$$A = \lambda N = \ln 2 \cdot N / T_{1/2} \text{ [Bq, lagunemist/s]},$$

kus N - radionukliidi tuumade arv,
 λ - lagunemiskonstant [1/s],
 $\ln 2$ - 0,693.

Poolestusaeg $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ [s] on aeg, mille jooksul pooled tuumad on ära lagunenu.

Anname veel aktiivsuse radionukliidi massi kaudu:

$$A = bm / MT_{1/2} \text{ [Bq]},$$

kus $b = 4,17 \cdot 10^{23}$ (kui $T_{1/2}$ on sekundites),
 $b = 1,32 \cdot 10^{16}$ (kui $T_{1/2}$ on aastates),
 m - radionukliidi mass [g],
 M - aatomi (või molekuli) massiarv.

Varjatult on siin sees Avogadro arv – $N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ gramm-ekvivalendi (või mooli) kohta.

Kiirguse (osakese ja ka footoni) energiaühikuks Si-süsteemis on **pJ (pikodžaul)**.

$$1 \text{ pJ} = 10^{-12} \text{ J (Joule)}.$$

Traditsiooniliselt aga kasutatakse megaelektronvolti $\text{MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

$$1 \text{ pJ} = 6,25 \text{ MeV}.$$

See on energia, mida elektriväljaga vaakumis kiirendatav elektron saab vastava potentsiaalide vahe läbimisel.

Näiteks värviteleri kineskoobis 25 kV annab 25 keV, röntgeniaparaaadis 100 kV annab 100 keV = 0,1 MeV.

Tabel 5.1. Radioaktiivsuse ühikud.

Suurus	Tähis	SI-süsteem			Traditsiooniline süsteem			Suhe
		Ühik	Nimetus	Definitsioon	Ühik	Nimetus	Definitsioon	
Aktiivsus	A (I)	Bq	bekkerell (Bequerel)	lagun./s	Cu*	kürii (Curie)	$3,7 \cdot 10^{10}$ lagun./s	1 Cu = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq
Eriaktiivsus ¹ (Radionukliidi kontsentrats.)	Q	Bq/kg Bq/l		lagun./s·l	Cu/kg Cu/l		$3,7 \cdot 10^{10}$ lagun./s·l	
Pinna- aktiivsus		Bq/m ²				lag./min · cm ² Cu/km ²		1 lag. / min·cm ² = 167Bq/m ² = $3,7 \cdot 10^4$ Bq/m ²
Neeldunud doos ²	D	Gy	grei (Gray)	J/kg (džauli/kg)	rad		100 erg/g	1 Gy = 100 rad
Eksposit- sioonidoos ³	D _{eks} (X)	C/kg		kulonit/kg	R	röntgen		1 C/kg = 3900 R
Ekvivalentne doos ⁴	D _{ekv} (H)	Sv	siivert (Sievert)		rem	Röntgen equivalent man	röntgeni bioloogi- line ekvivalent	1 Sv = 100 rem
Efektiivne doos ⁵	D _{eff} (E)							
Neeldunud doosi intensiivsus	P	Gy/s			rad/s			
Eksposit- sioonidoosi intensiivsus	P _{eks}	A/kg		C/kg·s=A/k g (amprit/kg)	R/s (R/h)			
Ekvivalentse doosi intensiivsus	P _{ekv}	Sv/s (Sv/h)			rem/s			1 Sv/s = 100 rem/s

* Endise Nõukogude Liidu aladel kasutati tähistust Cu, kuid rahvusvaheliselt Ci.

Märkused tabeli 5.1 juurde:

¹ Tahked ained – kg. Vedelad ja gaasilised – liitrid.

² Neeldunud doos: mistahes liiki ioniseeriva kiirguse poolt mistahes aines neeldunud (eri)energia: džauli 1 kg-s aines (või 100 ergi grammis).

³ Ekspositsioonidoos: γ -kiirguse poolt kuivas õhus tekitatud mõlemat märki ionide (eri)laeng: Kulonit 1 kg õhus (või 1 CGSE laenguühikut 1 cm³ õhus). Soovitatakse kasutada γ -kiirguse jaoks (kuni 3 MeV).

Kui ioniseeritav keskkond on õhk, siis ekspositsioonidoosile vastab kindel neeldunud doos:

$$1 \text{ R} = 0,877 \text{ rad}; 1 \text{ C/kg} = 34 \text{ Gy}.$$

4 Ekvivalentne doos: mistahes liiki ioniseeriva kiirguse poolt bioloogilises koes tekitatud bioloogiline efekt, mis on võrdne seal γ -kiirguse neeldunud doosi poolt tekitatuga.

Suhe neeldunud ja ekvivalentse doosi vahel: $D_{ekv} = W_R \cdot D$, kus W_R – kiirguse kaalutegur.

5 Efektiivne doos: arvestab eri kudede (elundite) tundlikkuse erinevust (et täita veel oma funktsiooni) ja kudede suhtelist massi kaaluteguri W_T abil.

$D_{eff} = \sum W_T \cdot D_{ekv,T}$, kus $D_{ekv,T}$ – vastava koe poolt saadud ekvivalentne doos.

1 Gy = $W_R \cdot 1$ Sv (1 rad = $W_R \cdot 1$ rem). W_R iseloomustab energeetilise ja bioloogilise efekti suhet, mis oleneb kiirguse liigist ja energiast. Keskmiselt on W_R lähedane 1'le.

α -kiirgus: $W_R = 10-20$, β - ja γ -kiirgus $W_R = 1$, seega siin $D_{ekv} = D$.

Seega varem levinud kiiritusdoosi väljendamine röntgenites (R) ei ole rangelt võetuna võrreldav doosiga röntgeni bioloogilises ekvivalendis (rem, või SI-süst. Sv), kuigi hinnanguliselt R on lähedane rem'le (keskmiselt).

Fooniline 10 μ R/h on lähedane väärtusele 0,1 μ Sv/h.

Mõnevõrra tinglikum on keemilise elemendi liikumist organismis iseloomustav suurus: see on bioloogilne "poolestusaeg" $T_{b1/2}$

See tähendab aega, mille jooksul on pool organismi sattunud keemilist elemendi sealt eritunud ($T_{b1/2}$ on sama teatud elemendi kõikidele isotoopidele, olgu nad stabiilsed või mitte). Kiiresti liiguvad on leelismetallid ja halogeenid (Na, K, Cs, Cl, I); keskmised -Ca, Sr, C, P, Fe, Mn, Mo, Te; väheliiguvad - raskemetallid Ba, Hg, Pb, Cd, Ra, U, Pu. Kõige liikuvam on muidugi vesi, (3 H).

Organismi sattunud radionukliidi toimet iseloomustab *kogunenud* efektiivne doos D_{eff} sissesattunud nukliidi aktiivsuse ühiku kohta [Sv /Bq]. Selle kohta on rahvusvahelised organisatsioonid (IAEA jt.) koostanud ulatuslikud tabelid sõltuvalt sisseneelamisest või -hingamisest ja inimese east (3 kuust täiskasvanuni), mis sisaldavad andmeid 584 (!) radionukliidi kohta. Kogunenud doos muutub suures ulatuses: 3 H jaoks 0,02 μ Sv/kBq kuni 239 Pu jaoks 0,07 Sv/kBq (erinevus 3 miljonit korda!).

5.9. Looduslik kiirgus

Esimene komponent: kosmiline kiirgus saab alguse üldisest kosmilisest kiirgusest ja päikeselt pärit avakosmoses kiirendatud prootonitest (päikesetuul). Nendest ülikõrge energiaga osakekestest tekib γ -kiirgus, mida mõõdtjad registreerivad. Keskmise foon sellest on 0,035-0,040 μ Sv/h (4 μ R/h).

Teine komponent: looduslikud pika poolestusperioodiga isotoobid.

Tabel 5.2. Looduslike isotoopide (radionukliidide) kiirgus.

Element	Isotoop	Sisaldus	Poolestusaeg $T_{1/2}$	Kiirguse liik	Energia MeV
Kaalium	^{40}K	0,012%	$1,28 \cdot 10^9$ a	β - 89% γ - 11%	1,3 1,5
Radoon	^{222}Rn	1)	3,8 p	α	5,5
Radium	^{226}Ra	100%	1620 a	α - 94% γ - 6%	4,8 4,6
Toorium ²	^{232}Th	100%	$1,4 \cdot 10^{10}$ a	α ; γ	4,0; 4,0
Uraan ²	^{235}U	0,72%	$7,1 \cdot 10^8$ a	α ; γ	4,6; 4,4
- " -	^{238}U	99,27%	$4,5 \cdot 10^9$ a	α ; γ	4,2; -

Märkused tabeli 5.2 juurde:

1) Tekib ^{226}Ra 'st, mida lühikese poolestusaja tõttu looduses eraldi ei esine.

2) Th ja U vallandavad terve lagunemise ahela, andes rea lühiaegseid isotoope ($T_{1/2}$ on sekundi osadest mõne päevani) elementide reas Pa, Th, Ac, Ra, Fr, Rn, Po, Bi, Pb, lõppedes stabiilsete plii isotoopidega ^{207}Pb ja ^{208}Pb .

Nendest radionukliididest tingitud looduslik foon oleneb paikkonnast, alates nullilähedasest merel või järvel kuni 0,12 $\mu\text{Sv/h}$ mulla-liiva-savi pinnasega aladel ja tavalises tehiskeskkonnas. (Kaljustel aladel ja Eesti diktüoneemakilda aladel on suurem). Soome normi järgi mõõdetakse 1 m kõrgusel maapinnast. Seega kogufoon on 0,04-0,20 $\mu\text{Sv/h}$.

5.10. Levinumad tehislikud radionukliidid

Tabel 5.3. Tekkeallika järgi klassifitseeritud levinumad isotoobid.

Saasteallikas	Nukliid	Poolestusaeg $T_{1/2}$	Aktiivsus Bk/Mt ¹	Märkused	
Tuuma- ja termotuumarelv; lokaalne saaste	¹³¹ I	8 p	$4 \cdot 10^{18}$	Laguproduktid atmosfääris	
	⁸⁹ Sr	50 p	$6 \cdot 10^{17}$		
	¹³⁷ Cs	30 p	$6 \cdot 10^{15}$		
	⁹⁰ Sr	28 p	$4 \cdot 10^{15}$		
	²³⁸ Pu	90 a	$1,3 \cdot 10^{14}$		
	¹³² Te	2,8 p	-		
	⁹⁹ Mo	3,1 p	-		
	¹⁴⁰ Ba	12,8 p	-	Aktivatsioon atmosfääris	
	¹⁴ C	5600 a	$1,2 \cdot 10^{14}$		
	³⁹ Ar	260 a	$6 \cdot 10^{11}$		
		³ H	12 a	$4 \cdot 10^{10}$	Aktivatsioon pinnases
		⁵⁶ Mn	2,6 a	$1,2 \cdot 10^{22}$	
		²⁴ Na	15 a	$1 \cdot 10^{22}$	
		⁴² K	12 a	$1,1 \cdot 10^{20}$	
³² P		14 p	$7 \cdot 10^{18}$		
⁴⁵ Ca		152 p	$2 \cdot 10^{18}$		
⁵⁵ Fe		2,9 a	$6 \cdot 10^{17}$		
⁵⁹ Fe	46 p	$8 \cdot 10^{16}$	Sademetega, eriti äikesevihmaga		
Sama: globaalselt stratosfääri kaudu	⁹⁰ Sr	28 a		-	
	¹³⁷ Cs	30 a		-	
	²³⁹ Pu	24 000 a	-		
Kosmoseaparaatide energiaallikate allakukkumisel	⁹⁰ Sr	28 a	$8 \cdot 10^{15}$	Ühe allika kohta	
	²³⁸ Pu	24 000 a	$6 \cdot 10^{14}$		
Tuumareaktorid ²	⁹⁰ Y	2,5 p	-	Normaalne töö (ventilatsioon)	
	⁴¹ Ar	2 h	-		
	¹³¹ I	8 p	-		
	¹³¹ I	8 p	-	„Kerge” avarii	
	¹³⁷ Cs	30 a	-		
Radiokeemiline tööstus ³	var.	-	-	Vette, atmosfääri	
	¹³¹ I	8 p	-		

Märkused tabeli 5.3 juurde:

a – aastat, p – päeva, h – tundi.

¹ Bq plahvatusvõimsuse 1. megatonni trotüülekviivalendi kohta.

² 1000 MW tuumareaktoris lõhustub aastas 1 kg raskeid aatomeid ja moodustub radioaktiivseid elemente koguaktiivsusega $6 \cdot 10^{18}$ Bq, millest ¹³¹I – $7 \cdot 10^{17}$ Bq, inertgaase ²²Ne, ⁴¹Ar, ²²¹Rn, ²²²Rn – $4 \cdot 10^{17}$ Bq ja ⁹⁰Sr – $7 \cdot 10^{15}$ Bq.

³ kütuseelementide ümbertöötamine reaktorite ja tuumarelva jaoks.

Tabel 5.4. Olulisemate tehisradionukliidide iseloomustus.

Element	Isotoop	Poolestusaeg $T_{1/2}$	Kiirguse liik	Energia MeV ¹
Triitium	³ H	12 a	β	0,02
Süsinik	¹⁴ C	5600 a	β	0,156
Naatrium	²⁴ Na	15 h	β, γ	3,7; 2,7
Fosfor	³² P	14 p	β	1,7
Argoon	³⁹ Ar	260 p	β	0,56
- " -	⁴¹ Ar	2 h	β, γ	1,25; -
Kaltsium	⁴⁵ Ca	163 p	β	0,26
Raud	⁵⁵ Fe	2,6 a	-	-
Mangaan	⁵⁶ Mn	2,6 h	β, γ	2,9; 0,7
Raud	⁵⁹ Fe	45 p	β, γ	0,46; 0,26
Koobalt	⁶⁰ Co	5,2 a	β, γ	0,31; 1,3
Strontsium	⁸⁹ Sr	60 p	β	1,5
- " -	⁹⁰ Sr	28 a	β	0,54
Üttrium	⁹⁰ Y	2,5 p	β	2,3
Molübdeen	⁹⁹ Mo	2,8 p	β, γ	1,23; 0,5
Jood	¹³¹ I	8 p	β, γ	0,6; -
Telluur	¹³² Te	3,2 p	β, γ	0,22; -
Tseesium	¹³⁷ Cs	30 a	β, γ	0,52; 0,66
Baarium	¹⁴⁰ Ba	12,8 p	β, γ	1,02; 0,48
Poloonium	²¹⁰ Po	138 p	α	5,3
Plutoonium	²³⁸ Pu	90 a	α	5,5
- " -	²³⁹ Pu	24 000 a	α, γ	5,1

Märkus tabeli 5.4 juurde:

¹ β -spektri ülemine piir (vt tabel 5.5 märkust).

5.11. Füüsikalisi andmeid

Tabel 5.5. Kiirguste läbitungimisvõime.

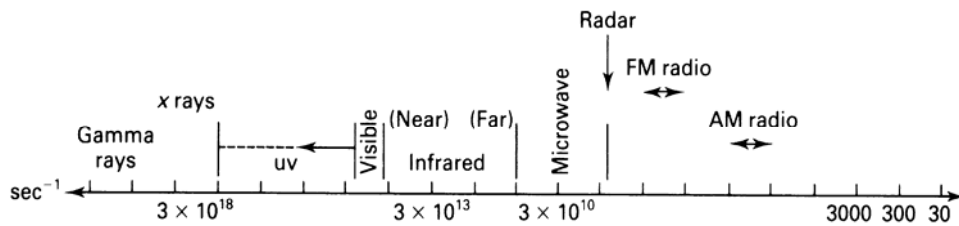
Läbitungimisvõime iseloomustus	Neeldumiskeskkond	Ühik	Osakese energia, MeV				
			0,3	0,6	1,0	2,0	6,0
α-osakesed							
Keskmine lennutee l^*	õhk	cm	0,23	0,35	0,50	0,10	4,4
	Al	mg/cm ²	0,51	0,78	1,1	2,0	7,8
		μ m	1,95	2,9	4,0	7,4	29
	Vesi, biol.kude	μ m	2,1	3,4	5,1	10	49
β-osakesed							
Intensiivsuse vähenemine 2 korda	Al	mg/cm ²	7,6	22	48	130	300
		mm	0,028	0,08	0,18	0,48	1,1
Max. lennutee (neeldub peaaegu kõik)	Al	mg/cm ²	75	200	395	910	3000
		mm	0,28	0,73	1,5	3,4	10,1
Vesi, biol.kude	mm	0,75	2,0	4,0	9,1	30	
γ-osakesed							
Intensiivsuse vähenemine 2 korda $d_{1/2}$	Õhk	m	51	67	85	120	210
	Vesi	cm	5,9	7,7	10	14	25
	Al	cm	2,5	3,3	4,2	6,0	9,1
	Betoon	cm	2,8	3,8	4,8	6,7	11

	Fe	cm	0,83	1,2	1,5	2,1	2,9
	Pb	cm	0,16	0,52	0,9	1,4	1,4
Intensiivsuse vähenemine 10 korda $d_{1/10}$	Õhk	m	168	220	280	400	710
	Vesi	cm	20	24	33	47	83
	Al	cm	8,2	11	14	20	32
	Betoon	cm	9,4	12	16	22	37
	Fe	cm	2,8	3,9	4,9	6,9	9,6
	Pb	cm	0,55	1,7	3,0	4,5	4,6

Märkus tabeli 5.5 juurde:

* - Keskmise lennutee l suhtub 2- ja 10-kordse nõrgenemise kihipaksustesse:

$$d_{1/2} = 1 / \ln 2 \cdot l = 0,693 l; \quad d_{1/10} = 2,3 l.$$



Joonis 5.1. Elektromagnetkiirguse spekter kui funktsioon sagedusest.

Radionukliidide poolt kiiratud β -osakesed on teatud energia jaotusega, tabelites 5.2 ja 5.4 on toodud energia maksimaalväärtus. Seetõttu nende keskmine lennutee on mõnevõrra teistsugune, veidi varieeruv tabel 5.5 andmete suhtes.

Tabel 5.6. β -kiirguse nõrgenemine alumiiniumis 2 korda (antud nii massina pinnakihi kohta kui ka paksusena).

Isotoop	mg/cm ²	mm	Isotoop	mg/cm ²	mm
³ H	ca 0,2	ca 0,001	⁵⁶ Mn	144	0,53
¹⁴ C	ca 3,5	ca 0,013	⁵⁹ Fe	16	0,06
²⁴ Na	87	0,32	⁸⁹ Sr	80	0,30
³² P	130	0,48	⁹⁰ Y	15	0,55
⁴⁰ K	75	0,27	¹³¹ I	ca 35	ca 0,13
⁴⁵ Ca	5,5	0,02	¹³⁷ Cs	ca 32	ca 0,12

Rahvusvaheline hinnang vabaõhu kiirgustasemele (tegevusega ärahoitav doos):

- tuleb varjuda 3 mSv/6 tundi (500 μ Sv/h);
- evakueerimine 10 mSv/päevas (400 μ Sv/h);
- ajutine ümberasumine 30 mSv/kuus (40 μ Sv/h);
- tagasitulek 10 mSv/kuus (13 μ Sv/h);
- alaline ümberasumine 1 Sv eluajal – olenevalt aktiivsuse vähenemise kiirusest.

Tšernobõli avari saastepilv läkski üle Kesk-Rootsi. Kui Lõuna- ja Põhja-Rootsis oli pinnaaktiivsus alla 3 kBq/m², siis Kesk-Rootsis lausalana 10-40 ja väikestel aladel üle 70 kBq/m². Eestis oli suurem ¹³⁷Cs-saaste Kirde-Eestis, 11-18 kBq/m², mujal aga kohati isegi fooni piires. Keskmiselt sai Rootsi 9,5 kBq/m², Soome 10,7 ja Eesti <5, mis andis Soomes lisadoosi <2 mSv. On ka teada, et Põhja-Soomes oli Tšernobõli avariist saadud Cs kogus inimeste organismis 5 korda väiksem, kui 1963. a Novaja Zemlja termotuumakatsetustes.

Näited saasteallikate “võimsusest” (võrdle tabel 5.3):

Sillamäe radioaktiivsete jääkide mudatiik sisaldab aktiivsust $2,6 \cdot 10^{14}$ Bq, millega saaks keskmiselt (ca 100 kBq/m²) ära saastata 50x50 km suuruse pinna.

Avari ajal **Kõshtõmi** tuumakompleksis Lõuna-Uuralis plahvatas 1957. aastal mahuti $7,5 \cdot 10^{17}$ Bq aktiivainega, saastates 7x10 km >150 kBq/m² (teistel andmetel >75 kBq/m²).

Tšernobõli reaktor paiskas atmosfääri rahvusvaheliste organisatsioonide hinnangul $2,4 \cdot 10^{18}$ Bq ("Greenpeace" hinnang on $6 \cdot 10^{18}$ Bq). Näitlikult on öeldud, et pääses lahti 2 kuni 200 (eri andmetel) Hirošimale heidetud pommi aktiivsus. Tabel 5.3 järgi on see arv siiski 5-12, kui mitte arvestada neutronaktivatsiooni pinnases. Kui aga arvestada, on tegemist vaid ca 0,01 osaga pommi tekitatud aktiivsusest. 3-5 miljonit ("Greenpeace" järgi 9 miljonit) inimest sai arvestatavalt kiiritada, 200 tuhat evakueeriti. Puhastustöödel sai "Greenpeace" järgi 46 tuhat inimest 600 000 osavõtnust (Eestist võttis osa 4 900) kiiritust 25-50 rem (norm oli 25 rem). 6 000 ("Greenpeace" järgi 15 000) inimest on surnud. Enim tuvastatud haigestumine on laste kilpnäärme vähk (^{131}I toimel), järgnevad teised endokriinsed haigused ja psüühilised häired, eriti enesetapuga lõppevad.

2003. a detsembris teatas Soome Radiatsiooniturvakeskus, et Soome marjades, seentes ja põdralihas on endiselt palju Tšernobõli tuumaõnnetusest pärit radioaktiivset tseesiumi. Uuriti pohli, mustikaid ja riisikaid. Enam sisaldasid tseesiumit riisikad. Tseesiumi sisaldust ei vähendanud ka seente kupatamine. Smuti ületas tseesiumisisaldus oluliselt Euroopa Liidu lubatud taset. Marjade ja põdraliha tseesiumisisaldus euronormidest kõrgemale ei ulatanud. Nende kõikide loodusandide kasutamine pole küll otseselt eluohtlik, kuid nende tarbimist on kasulik mõnevõrra piirata.

5.12. Tuumakiirguse lühiiseloostus

Tuumakiirguse energia neeldumist organismi kudedes iseloomustab kiirgusedoos ning selle bioloogiline ekvivalent. Röntgeni- ja gammakiirguse doosi mõõtühikuks on röntgen. Röntgen on röntgeni- või gammakiirte doos, mille toimel 1 cm^3 -s õhus normaaltingimustel (atmosfäärirõhul 101 325 Pa ja temperatuuril 0°C), moodustub $2,08 \times 10^9$ paari ioone. 1 röntgen (R) = $2,58 \times 10^{-4}$ C/kg.

Radioaktiivse kiirguse bioloogilist toimet iseloomustab röntgeni bioloogiline ekvivalent ehk rem. Rem on tuumakiirguse doos, mis tekitab organismis samasuguse bioloogilise mõju nagu röntgeni- või gammakiirguse doos tugevusega üks röntgen.

Kiirguse neeldumiskoostühikuks on grei (Gy), mille puhul ühes kilogramis aines neeldub üks džaul (J).

1 Gy = 1 J/kg, st grei kujutab endast kaudse ionisatsiooni teel tekkinud osakeste esialgse energia ja aine massi jagatist.

Raad (rad) on tuumakiirguseenergia neeldumiskoostühiku mõõtühik, mille puhul ühes kilogrammis kiiritatavas aines neeldub 0,01 džauli kiirguseenergiat. 1 raad (rad) = 0,01 Gy.

Radioaktiivsus on aatomituumas kulgevate protsesside tulemus. Radioaktiivse kiirguse kolm põhiliiki on alfa-, beeta- ja gammakiirgus.

Alfa-kiired kujutavad endast osakeste voogu, mis koosneb kahest prootonist, kahest neutronist ja heeliumi tuumast. Õhus läbivad need kiired 3-7 cm, organismi kudedes 0,02-0,06 mm, nad neelduvad juba paberilehes või tavalises riides. Alfa-kiired omavad suurt ioniseerivat võimet, mis ületab gamma-kiirte analoogse võime tuhandekordselt. Alfa-kiirgus on ohtlik siseelunditesse sattumisel.

Beeta-kiired kujutavad endast kiirte elektronide või positronide voogu. Õhus läbivad nad 15 m, vees ja organismi kudedes 0,2-0,5 mm. Nad kahjustavad organismi nii välispidisel toimimisel kui organismi sattumisel. Talveriietus, isoleeriva aluskihiga kaitseriietus ja kaitseprillid (3-4 mm) kaitsevad välise beeta-kiirguse eest.

Gamma-kiired on footonite voog, mis levib valguse kiirusega. Neil on väga suur läbistav võime (vees ja kudedes kuni üks meeter) ning organismi kahjustav toime.

Tuumaplahvatuse ajal vabaneb suur hulk neutroneid. Õhus läbivad nad mitu tuhat meetrit ning neil on suur läbistav võime. Neutronid võivad esile kutsuda indutseeritud ehk kunstlikku radioaktiivsust kokkupuutel paljude elementide (Na, K, P, Co jt) aatomituumadega.

Tuumaplahvatuse momendil avaldavad inimesele suurimat kahjustavat toimet gamma-kiired ja neutronite voog.

Neutronpommi plahvatuse energiast läheb 80% kiirte neutronite ja gamma-kiirguse arvele ning 20% energiast teiste kahjustavate tegurite arvele. Ühe kilotonnise võimsusega neutronpommi plahvatamisel kujunevad järgmised kahjustused:

- raadiuses kuni 128 m purunevad ehitised täielikult, inimestele toimivad hävitavalt lööklaine ja valguskiirgus;
- raadiuses kuni 822 m tekib inimestel neutronite voo toimel letaalne ehk surmaga lõppev kiiritustõbi;
- raadiuses kuni 1 600 m tekib inimestel kiiritustõbi, mis mõnel juhul lõpeb ka letaalselt;
- raadiuses kuni 2 000 m kujuneb inimestel peamiselt kerge kiiritustõbi.

Kuna loomuliku radioaktiivsusega elemendid on looduses ulatuslikult levinud, satuvad nad elusorganismidesse, sealhulgas ka inimese organismi. Eluskeskkonnas allub inimene pidevalt radioaktiivse kiirguse toimale: kosmiline kiirgus merepinna tasemel annab doosi 50 milliremi aastas, radioaktiivsed mikroelemendid inimese kehas – 20 milliremi, radioaktiivsed gaasid betoonhoonetes – 450 milliremi, röntgendiagnostilised uuringud haiglas – 140 milliremi. Inimesele toimiva ioniseeriva kiirguse loomulik foon on 140-200 milliremi aastas.



Joonis 5.2. Aatomipomm „Väike poiss”.

(*Little Boy*, pühendati USA presidendile Franklin Delano Roosevelt'ile), mis õhiti 6. augustil 1945. a Jaapanis Hiroshima linna kohal. Ta sisaldas 60 kg rikastatud maaki uraan 235 isotoobi suhtes, pommi diameeter oli 28 ja pikkus 120 tolli ning kaalus ca 9 000 naela (3 600 kg). Rünnak oli vastutasuks Jaapani ootamatule rünnakule 1941. a. USA mereväebaasile Pearl Harbouris. Esialgselt plaaniti rünnata küll Kyotot, ent Hiroshima oli sobivam teda ümbritsevate mägede tõttu. Pommi viskas USA pommitaja B-29 „Enola Gay”, pomm õhiti kell 8.15 600 m kõrgusel. Linnas oli 255 000 inimest, 4 km raadiuses hävis kõik 10 sekundi jooksul. Plahvatuse tagajärjel hukkus enam kui 90 000 inimest, 145 000 inimest suri paari kuu jooksul.



Joonis 5.3. Aatomipomm „Paks mees”.

(*Fat Man*, pühendati Suurbritannia peaminister Winston Churchill'ile), mis õhiti 9. augustil 1945. a 500 m kõrgusel Jaapanis Nagasaki linna kohal. Ta sisaldas 6,2 kg plutoonium 239 isotoopi, pommi diameeter oli 60 ja pikkus 128 tolli ning kaalus ca 10 000 naela. Plaanis oli rünnata Kokura linna, kuid selle kohal oli suur vihmapiiv. Nagasakis elas 250 000 elanikku, plahvatuse tagajärjel hukkus 75 000 inimest (40 000 inimest hukkus kohe, aasta lõpuks oli surnud kiirituse tagajärjel 75 000 inimest). 1950. aastal tuvastati 280 000 inimest, kes olid üle elanud tuumaplahvatuse.

5.13. Ioniseeriva kiirguse bioloogiline toime

Ioniseeriva kiirguse bioloogiliseks toimeks nimetatakse organismis neeldunud kiirgusenergia poolt esilekutsutud nähtuste kompleksi. Kiirituse momendist kuni haigusnähtude avaldumiseni kuluvat aega nimetatakse bioloogilise toime peite- ehk latentsperioodiks.

Tuumakiirguse kahjustav toime organismile põhineb kiirguse võimel ioniseerida kudede ja rakkude koostises olevate elementide aatomeid (siit ka nimetus – ioniseeriv kiirgus).

Ionisatsiooniks nimetatakse elektriliselt laetud osakeste ehk ionide moodustumise protsessi neutraalsetest osakestest. Selle protsessi olemus seisneb selles, et alfa-, beeta- ja gammaosakeste toimel eemalduvad elektronid oma tavaliselt orbiidilt ning elektrone kaotanud aatomid muutuvad positiivselt laetud ionideks. Vabanenud elektron ühineb teise neutraalse aatomiga, andes sellele täiendava negatiivse laengu, mille tõttu aatom muutub negatiivse laenguga ioniks. Nii tekib ionide paar. Ioonide eksisteerimise periood on väga lühike (umbes 10^{-5} sekundit), kuid nad muundavad aine molekulid keemiliselt väga aktiivseteks, mille tõttu need molekulid lakkavad organismis täitmast oma tavalist füsioloogilist funktsiooni ning muutuvad organismile kahjulikuks. Raku talitluse muutmiseks piisab 1-10% tema molekulide ioniserimisest.

Samal ajal ionisatsiooniga kulgeb organismis veel teine protsess – aatomite ergastumine st täiendava energia andmine elektronile või aatomi tuumale, millega võib kaasneda elektroni üleminek kõrgemale orbiidile. Ergastunud aatom püüab vabaneda lisaenergiast ning edastab seda molekulidele, mille koosseisu nad kuuluvad. Ka sel teel muutuvad organismi molekulid keemiliselt väga aktiivseks. Raku molekuli keemilise struktuuri muutmiseks piisab ühe aatomi ioniseerimisest.

Ioniseeriva kiirguse vahetut toimimist nimetatakse kiirguse otseseks toimeks. Sõltuvalt neeldunud kiirgusenergia doosist, võib kulgeda kolloidstruktuuride depolümeerisatsioon või polümeerisatsioon. Mõlemal juhul moodustuvad organismile võõrad toksilised ehk mürgised ühendid.

Ioniseeriva kiirguse kaudne toime seisneb vee radiolüüsi produktide kahjustavas mõjus rakkudele ja kudedele. Organismi veesisaldus on suur – ligemale kaks kolmandikku keha massist. Eriti palju vett leidub aktiivselt funktsioneerivates elundites (aju hallaines 84%, neerudes 81%, südames 78%, maksas ja skeletilihastes 75%, veres tervikuna 80%). Seetõttu on kiiritamisel veemolekulide ioniseerimise tõenäosus väga suur. Vee radiolüüsil moodustuvad peroksiidühendid on tugevad oksüdeerijad ning toksiliste omadustega. Ühinedes organismis aatomite ionisatsiooni või ergastumise tulemusena tekkinud kõrge keemilise aktiivsusega molekulidega, põhjustavad nad valkude ja teiste orgaaniliste ühendite denatureerumist ja toksiliste histamiinilaadsete ainete moodustumist. Toksilised ühendid kahjustavad eriti kergesti organismi tiolrühmi (-SH) sisaldavaid ensüüme, mille tagajärjeks on rakkude kasvu ja paljunemise pärssimine.

Ioniseeriva kiirguse suurte dooside mõjul võib rakkude ainevahetus muutuda sedavõrd oluliselt, et see kutsub esile perifeersetel retseptoritel ülitugeva ärrituse, mis kesknärvisüsteemi saabudes kutsub esile šokiseisundi.

Kiirguse mõjul vallanduvad radiokeemilised protsessid põhjustavad rakumembraanide läbilaskvuse tõusu. Näiteks suureneb selle tagajärjel veresoonte seinte läbilaskvus ning tekivad verejooksud ja verevalumid. Raku valgumolekulide hüdrolüüsumine põhjustab onkootse rõhu² tõusu, DNA ja raku teiste struktuuride lõustumist ning rakkude hävimist.

Radiobioloogiline efekt ehk organismi kahjustuste aste sõltub kiirguse ülddoosist, selle toimeajast, kudedes neeldunud energiahulgast ja organismi individuaalsetest iseärasustest. **Mida suurem on ühekordne kiirgus, seda kiiremini kujuneb välja kahjustus.** Kiirgusdoos 150 Gy ja üle selle põhjustab kohest või mõne tunni möödumisel saabuvat surma, kusjuures domineerib kesknärvisüsteemi kahjustus. Doosi 50-100 Gy puhul, saabub surm umbes kahe päeva möödumisel, ülekaalus on jällegi kesknärvisüsteemi kahjustus. Doosi 12-50 Gy toimel järgneb surm umbes seitsme päeva möödumisel, kusjuures ülekaalus on mao-sooletrakti kahjustus. Doosi 1-10 Gy toimel kujuneb välja kiiritustõbi. Organismi vastusreaktsioon korduvale (pikas ajavahemikus) väikeses doosis kiiritamisele, erineb reaktsioonist ühekordsele suures doosis kiiritamisele. Näiteks inimese pikemaajalisel kiiritamisel gamma-kiirguse doosidega, mis moodustab

² **Onkootne rõhk:** Vee ja temas lahustunud ainete filtratsioon läbi erinevate seinte, toimub kapillaarides valitseva vere hüdrostaatilise rõhu tõttu. Mida kõrgem on rõhk, seda intensiivsem on filtratsioon. Filtratsiooniprotsessid on seotud osmoosiga. Osmootne rõhk sõltub nende ainete kontsentratsioonide erinevusest, mis pole võimelised läbima poolläbilaskvat membraani (valgud jt). Kuna valkude kontsentratsioon on veres kõrgem, kui koevedelikes, on ka osmootne rõhk veres kõrgem. Valkude ja teiste kolloidide osmootne rõhk, mida nimetatakse **onkootseks rõhuks**, säilitab vee vere koostises.

0,05-0,25 Gy kuus, kujuneb 1,5-3 aasta jooksul välja krooniline kiiritustõbi. **Kutsetöös on maksimaalselt lubatud kiiritusdoosiks kvartalis 3 remi ja aastas 5 remi. Geneetilisi muutusi mitteesilekutsuvaks kiirgusdoosiks loetakse 12 remi 30 aasta jooksul.** Lubatud kiiritusdoosid on tunduvalt madalamad nende doosidega võrreldes, mida inimene tegelikult suudab taluda töövõimet kaotamata. Näiteks ei põhjusta lühiajaline maksimaalne kiirgusdoos 2 Gy inimesel raskeid tagajärgi. Radioaktiivse kiirguse kumulatsiooni ehk kuhjumist organismis ei toimu. Küll aga süvenevad organismi korduval kiiritamisel erinevate elundkondade morfoloogilised ja talituslikud kahjustused.

Inimese organismis kujunevatest kiirguskahjustustest on pöördumatuid umbes 10%, kusjuures taastumisprotsesside kulgemise kiirus ehk pooltaastumise periood on 28 päeva. Radioprotektorite kasutamisega on võimalik seda perioodi tunduvalt lühendada.

Küllalt erinev on inimese organismi individuaalne tundlikkus radioaktiivse kiirguse suhtes: kõige tundlikumad on noored ning intensiivselt talitlevad ja paljunevad rakud ning koed. Sama kehtib ka organismi erinevate kudede ja elundite vastupanuvõime kohta ioniseeriva kiirguse suhtes. Vastavalt tundlikkuse vähenemisele radioaktiivse kiirguse suhtes, paiknevad organismi rakud sellises järjestuses:

- kõrget tundlikkust omavad – luuüdi vereloome rakud, lümfotsüüdid, müelotsüüdid, erütroblastid, suguja looterakud, peensoole krüpteepiteeli rakud, karvanääpsude rakud (hävitav doos on 3,5-8 Gy);
- keskmist tundlikkust omavad – naha ja limaskestade kasvukihi rakud, rasunäärmete ja higinäärmete rakud, silma läätse epiteeli rakud, kõhrkoe rakud, osteoblastid, veresoonte endoteeli rakud (hävitav doos on 10-30 Gy);
- madala tundlikkusega on – maksa rakud, näärmeepiteel, neerukanalikeste epiteel, kesknärvisüsteemi gliiarakud, närvirakud, alveoolide epiteelirakud, lihaskoe rakud, retikulaarsed rakud, side- ja luukoe rakud (hävitav doos on 50 Gy).

Sellele vaatamata, et närvikoe rakud on morfoloogiliste kahjustuste suhtes väikese tundlikkusega, on nende talitus väga tundlik radioaktiivse kiirguse suhtes. Seetõttu esinevad juba üldise kiirituse algstaadiumis erutuse-pidurduse protsesside tasakaalu häired, häiritud saab tingitud refleksi kujunemine ja ajukoore bioelektriline aktiivsus.

Kudede ja rakkude hapnikuvaegus nõrgendab ja hapnikusisalduse tõus suurendab radioaktiivse kiirguse kahjustavat toimet organismile. Organismi hapnikuvaeguse kaitsev toime ei sõltu selle esilekutsumise viisist ning see saavutatakse hapniku partsiaal- ehk osarõhu langusega atmosfääriõhus, veresoonte kinnisurumisega kiiritatavas kehaosas, hingamiskeskuse talitluse pärssimisega ravimitega, koehingamise pärssimisega või blokeerimisega tsüaniidide ja teiste keemiliste ühenditega, hemoglobiini blokeerimisega met- ja karboksühemoglobiini tekke teel või gaasiga (lämmastiku, heeliumi, argooni, vesiniku) kasutamisega. Eelnimetatutest on ainukeseks füsioloogiliseks meetodiks hapniku partsiaarõhu langetamine atmosfääriõhus (kõrgmäestikus või barokambris), kuna teised meetodid toimivad organismi füsioloogilisi protsesse kahjustavalt (hemoglobiini ja koehingamise ensüümide blokeerimine, 10% hapniku ja 90% lämmastiku segu pikaajaline sissehingamine jne). Parim kaitseefekt saavutatakse juhul, kui organism viibib mõõduka hapnikuvaeguse tingimustes kiiritamise ajal ning üks kuu enne ja pärast seda. Organismi vastupanuvõime suurenemine kiiritusele hapnikuvaeguse ehk hüpoksia seisundis, on tingitud vereloome intensiivistumisest, ainevahetuses anaeroobsete protsesside aktiveerumisest, energeetiliste kulutuste vähenemisest, sest rakutalitus kulgeb madalamal tasemel ning raku mitokondrite suurenenud võimest kasutada hapnikku.

Ioniseeriv kiirgus kahjustab tugevasti organismi vastupanuvõimet ehk immuunsust haigustekitavate mikroorganismide suhtes. See on tingitud kolmest põhjegurist:

- 1) suureneb kõikide bioloogiliste barjääride (naha limaskesta, sooleepiteeli, veresoonte endoteeli jne) läbilaskvus mikroorganismide suhtes;
- 2) pärstakse organismi mittespetsiifilised kaitsemehhanismid (langeb makrofaagide arv ja fagotsütoosivõime, naha ja limaskestade bakteritsiidsus ehk mikroobe hävitav võime, interferooni produktsioon, väheneb lüsotsüümi ja komplemendi hulk jne);
- 3) pidurdub antikehade süntees. Immuunsuse kiirguskahjustuse tagajärjel muutub normaalne mikrofloora organismile ohtlikuks ning võib haigusi esile kutsuda (kujuneb nn autoinfektsioon ehk enesenakkus). Kiiritatud organismis on nakkushaiguste tunnused väärastunud, kehatemperatuuri tõus võib puududa, lühiajaline leukotsütoos asendub kiiresti leukopeeniaga, tüüpilised haigustunnused võivad puududa, organism muutub ülitundlikuks ravimite ja vaktsiinide suhtes, antikehi ei teki.

Ioniseeriva kiirguse bioloogilise toime üheks iseärasuseks on kaugtagajärgede kujunemine. Need võivad tekkida nii üldisel kui osalisel kiiritamisel väga erineva aja möödumisel. Näiteks kiiritustõve põdemise järgselt võivad leukoosid ja kasvaja areneda 5-8 aasta möödumisel. Ioniseeriva kiirguse toime kaugtagajärjeks on ka üldine kurnatus, ainevahetuse (valgu, süsivesikute, rasva, vitamiinide, vee ja mineraalainete) häired, silmakäe tekkimine, juuste halliksminek, täielik või ajutine viljatus, enneaegne vananemine ja eluea lühenemine. Järeltulevatel põlvkondadel võivad ilmuda geneetilised kiirguskahjustused – mittetäisväärtuslike pärilike omaduste edasikandumise tagajärjel tekivad mitmesuguste elundkondade kaasasündinud haigused, väärearengud ja surnult sündivus. Nimetatud kaugtagajärgede esinemine on kinnitust leidnud Hiroshima ja Nagasaki tuumaplahvatused ja Tshernobõli tuumaavarii üle elanud inimeste meditsiinilise jälgimise tulemusena.

Neutronkiirgus erineb bioloogilise toime poolest teistest kiirguseliikidest. Neutronkiirguse bioloogiline toime inimese organismile seisneb järgmises:

- neutronid, erinevalt teistest kiirguse liikidest, ise ei ioniseeri rakke ja kudesid, sest neil puudub elektriline laeng. Neutronid annavad kudedes 95% oma energiast prootonitele, mis kutsuvad esile molekulide ionisatsiooni; bioloogiliselt on eriti aktiivsed suure energiaga kiired neutronid;
- neutronite toimimisel organismile praktiliselt puudub hapniku efekt, keemiliste radioprotektorite toime on nõrk või puudub üldse;
- neutronkiirguse bioloogilise toime iseärasuseks on selgelt väljendunud mutageenne efekt ning kiirete neutronite väikeste dooside poolt esile kutsutav kantserogeenne ehk vähkitekitav efekt.

Neutronkiirguse toimimisel organismile kahjustub koehingamine ning hapniku omastamine kudede poolt, häiritud saab vereloome ning osa hemoglobiinist muutub methemoglobiiniks, varakult kahjustuvad vere valgelible. Oluliselt muutub raku bioenergeetika, häirub eeskätt valkude, lipiidide ja süsivesikute ainevahetus. Tugevat kahjustavat toimet avaldavad kiired neutronid nukleiidide ainevahetusele, mille tõttu kahjustub DNA ja pidurdub selle süntees. Nõrgeneb organismi immuunsus. Kõik need muutused loovad koosmõjus soodsa fooni kasvaja tekkeks.

5.14. Läbiva kiirguse poolt põhjustatud äge kiiritustõbi

5.14.1. Ägeda kiiritustõve perioodid ja tunnused

Kiiritusdooside 1-10 Gy poolt põhjustatud ägeda kiiritustõve kulus eristatakse nelja perioodi:

- 1) esmasreaktsiooni periood;
- 2) peiteperiood ehk näilise heaolu periood;
- 3) väljakujunenud haiguse periood;
- 4) paranemisperiood.

Esmasreaktsiooni perioodi kujunemise kiirus, haigusnähtude raskus ja kestvus sõltuvad saadud kiirgusdooside suurusest, summaarse kiirgusdoosi toimeajast, organismi kiirgustundlikkusest ja seisundist kiirituse momendil ning vanusest (vt tabel 5.7 ja 5.8).

Tabel 5.7. Esmasreaktsiooni kujunemise kiirus, kestvus ja haigusnähtude ilmumise sagedus.

Kiirgusdoos (Gy)	Reaktsiooni ilmumise kiirus (t)	Reaktsiooni kestvus (t)	Nähtude ilmumise sagedus (%)
1,0	3-4	10-11	1-5
1,5	2-3	14-16	30-60
2,0	1-2	20	75-80
3,0 ja enam	1-2	23	100

Tabel 5.8. Haigusnähtude esinemine esmasreaktsiooni perioodis sõltuvalt saadud kiirgusdoosi suuruselt.

Saadud doos (Gy)	Kiiritustõve raskusaste			
	I	II	III	IV
	1-2	2-4	4-6	6 ja rohkem
Oksendamine (algus)	2 t ja hiljem	1-2 t pärast korduv	0,5-1 t pärast korduv	5-20 min pärast pidev
Kõhulahtisus	Pole	Pole	Pole	Võib esineda
Peavalu	Lühiajaline	Esineb	Esineb	Tugev
Teadvus	Selge	Selge	Selge	Häiritud
Keha temperatuur	Normaalne	37,5°C	37,5-38°C	38-39°C
Naha muutused	Normaalne	Mööduv punetus	Möödukas punetus	Tugev punetus
Perioodi kestvus	Mõni tund	Kuni 1 päev	Kuni 2 päeva	Üle 2-3 päeva

Kiirituse esmasreaktsiooni algnähud ilmnevad kesknärvisüsteemi kahjustumise tulemusena: tekivad peavalud, pearinglemine, unisus või kõrge erutuvus, kehatemperatuur tõuseb, tekib higistamine, näo punetus ja üldine nõrkus. Raskematel juhtudel lisandub iiveldus, oksendamine ja kõhulahtisus. Südameveresoonekonna kahjustuse tagajärjel südamentalitus kiireneb, see muutub ebaühtlaseks ning vererõhk langeb (võib tekkida kollaps). Neerutalitluse häirimise tõttu erituvat uriini hulk suureneb ning uriini ilmub valk, suhkur ja keto kehad. Nahakahjustuse nähtudest esineb tugev naha punetus, põletus- ja torkimistunne ning sügelemine. Veres väheneb lümfotsüütide hulk (tekib lümfopeenia).

Peiteperiood võib kesta mõnest päevast 4-5 nädalani, sõltudes saadud kiirgusdoosi suuruselt. Mida suurem on saadud kiirgusdoos, seda lühem on peiteperiood. Suurte dooside saamisel võib peiteperiood puududa ning esimene periood läheb kohe üle kolmandasse perioodi (vt tabel 5.9).

Tabel 5.9. Haigusnähtude esinemine peiteperioodis.

Saadud doos (Gy)	Kiiritustõve raskusaste			
	I	II	III	IV
	1-2	2-4	4-6	6 ja rohkem
Perioodi kestvus (päevad)	30	15-25	8-17	Pole või alla ühe nädala
Juuste väljalangemine	Pole	Algab 12. kuni 20. päeval	Algab 10. kuni 20. päeval	Algab 7. kuni 10. päeval
Kõhulahtisus	Pole	Pole	Pole	Esineb
Lümfotsüütide arv veres 3. kuni 6. päeval	1000-600 1 mm ³	500-300 1 mm ³	200-100 1 mm ³	Alla 100 1 mm ³
Valgeliblede arv veres 7. kuni 9. päeval	4000-3000 1 mm ³	2900-2000 1 mm ³	1900-500 1 mm ³	Alla 500 1 mm ³

Peiteperioodile on iseloomulik esmasreaktsiooni ajal esinenud haigusnähtude nõrgenemine ja enesetunde paranemine, mille tõttu seda haigusjärku nimetatakse ka näilise heaolu perioodiks. Näilise heaolu foonil süveneb luuüdi, vere, sooleepiteeli ja spermatogeneesi kahjustumine ning arenevad naha limaskestade ja karvkatte kahjustused.

Verepildis kujuneb 3.-4. haiguspäevaks leukopeenia, süveneb lümfopeenia ning 8.-20. haiguspäeval tekib trombotsütopeenia ehk vereliistakute arvu oluline vähenemine.

10.-17. haiguspäeval algab nendel nahapindadel, millele sattunud kiirgusdoos oli 5,5 Gy ja rohkem, epilatsioon ehk karvkatte (juuste) väljalangemine.

Kiiritatud nahal taastekib 8.-15. päeval tugev punetus, valulikkus ja turse. Kiirgusdoosi puhul kuni 6 Gy püsivad need nähud ühe nädala, seejärel kaovad, jättes järele naha pigmentatsiooni ja ketenduse. Doosi 8 Gy ja rohkem puhul tekivad nahal villid ning raskesti paranevad haavandid. Seega, teise haigusperioodi raskusele viitab epilatsioon, trombotsütopeenia ja nahakahjustuste varajane väljakujunemine.

Väljakujunenud haiguse periood kestab üks kuni kolm nädalat ning kujuneb välja ägedale kiiritustõvele iseloomulik haiguspilt.

Taastuvad tugevad peavalud, pearinglemine, unetus ja tugev nõrkus. Arenevad raskekujulised seedekulglataalitluse häired: isutus, iiveldus, oksendamine ja kõhulahtisus, kahjustub organismi ainevahetus ning kujuneb välja tugev kõhnumine.

Suureneb veresoonte läbilaskvus, langeb vere hüübivus, mille tõttu tekivad verevalumid nahal ja limaskestadel ning verejooksud ajus, kopsudes, maos, sooltes, ninas, naistel emakas ja teistes elundites.

Seedekulglataalitluse häired: isutus, iiveldus, oksendamine ja kõhulahtisus, kahjustub organismi ainevahetus ning kujuneb välja tugev kõhnumine.

Kopsudes tekivad verejooksude ja käreusega kaasnevad kopsupõletikud umbes 50% haigetest.

Jätkeb peiteperioodis alanud epilatsioon – karvkate langeb välja ulatuslikul nahapinnal.

Kuna kõikide elundite kaitsefunktsioon on tunduvalt langenud, omandab haigusttekitava võime organismi alaline mittehaiguslik mikrofloora. Lisanduva välisnakkuse osavõtul kujuneb välja sepsis ehk veremürgitus, millele viitab kehatemperatuuri tõus 40°C-ni. Areneb kehveres.

Rasketel kiiritustõve juhtudel järgneb surm verejooksudele elutähtsatesse organitesse, vereloome pärssimisele ja nakkusliku päritoluga tüsistuste lisandumisele.

Hea prognostilise tähendusega on vereloome taastumine organismis. Paranemisperiood kestab mõnest nädalast kolme kuni kuue kuuni ja kauem olenevalt organismi kiirguskahjustuse raskusest. See periood algab kehatemperatuuri normaliseerumise ja haige enesetunde paranemisega. Vähenevad peavalud, lakkab oksendamine ja kõhulahtisus, taastub mao-sooletrakti talitus, hakkavad paranema haavandid nahal ja limaskestadel, kaovad verevalumid, aeglaselt taastub vereloome. Järk-järgult taanduvad ka teised haigusnähud. Väga kauaks, vahel kogu eluks, säilivad mõned kesknärvisüsteemi talitluse häired (erutuspidurdusprotsesside liikuvus ehk labiilsus, kiire kurnatuse kujunemine jne), südame-veresoonkonna kahjustuse nähud (kalduvus vererõhu langusele jne), vereloome ja sisenõrenäärmete talitluse häired.

Juhul, kui läbiva kiirguse doosist moodustab neutronite voog kolmandiku või enam, kujuneb välja kiiritustõbi, mille haiguskulg omab rida iseärasusi. Nende tekke põhjuseks on neutronite energia ebahüütlane jaotumine organismi elundites ja kudedes. Nimetatud iseärasused kiiritustõve kulgemisel on järgmised:

- esmasreaktsioon on tugevalt välja kujunenud – esimese 3-5 tunni jooksul esineb sage oksendamine, seedimine pidurdub, esineb adünaamia;
- 2.-5. haiguspäeval kujunevad välja intensiivselt väljendunud seedetrakti talitluse häired – oksendamine, kõhulahtisus (sageli verelisandiga) ja üldseisundi halvenemine. Eeskätt kahjustub peensool. Suurte kiirgusdooside saamisel peiteperiood praktiliselt puudub;
- ulatuslikult kahjustuvad limaskestad, varakult tekivad verejooksud ning eeskätt suu limaskestal kujunevad haavandilis-käreuslikud protsessid rasketel nakkuslike tüsistustega;
- varakult kujuneb veres välja leukopeenia ehk valgeliblevähesus;
- kehakaalu vähenemine ja kõhnumine on suurem ning kestmam;
- paranemine on aeglasem; kaasnevad paljud tüsistused.

5.14.2. Ägeda kiiritustõve jaotus kahjustuse raskusastme alusel

Äge kiiritustõbi jaotatakse sõltuvalt organismile toimunud kiirgusdoosi suurusest nelja astmesse:

I-astme kiiritustõbi ehk kiiritustõve kerge vorm kujuneb kiirgusdoosi 1,0-2, 5 Gy toimel;

II-astme kiiritustõbi ehk keskmise raskusastmega kiiritustõbi tekib kiirgusdoosi 2,5-4,0 Gy toimel;

III-astme kiiritustõbi ehk kiiritustõve raske vorm tekib kiirgusdoosi 4,0-6,0 Gy toimel;

IV-astme kiiritustõbi ehk kiiritustõve üliiraske vorm tekib kiirgusdoosi 6,0-10,0 Gy ja suuremate dooside toimel.

Kiirgusdooside 1,0-10,0 Gy toimel kujunenud ägeda kiiritustõve kulg jaguneb nelja perioodi:

- 1) esmasreaktsiooni;
- 2) peiteperiood;
- 3) väljakujunenud haiguse periood;
- 4) paranemisperiood.

Kiirgusdooside 10,0-50,0 Gy toimimise järgselt kujunevad haigusnähud välja kiiresti, kusjuures ülekaalus on mao-sooletrakti kahjustusnähud. Haigus lõpeb surmaga kahe nädala jooksul.

Kiirgusdooside 50,0-100,0 Gy toimel arenevad väga kiiresti sügavad ainevahetuse ja kesknärvisüsteemi talitluse häired, mis lõpevad surmaga 4-8 päeva jooksul. Kiirgusdooside puhul, mis ületavad 100,0 Gy saabub surm 1-3 päeva jooksul.

I-astme kiiritustõbi. Esmasreaktsioon kujuneb välja mõne tunni jooksul pärast kiiritamist, haigusnähud on nõrgalt välja kujunenud ja mitteselgepiirilised ning kaovad 2-4 tunni möödumisel või puuduvad üldse. 25%¹ kannatanutest tekib iiveldus ja oksendamine. Veres esineb lühiajaline lümfopeenia (10-20%).

Peiteperiood kestab 3-4 kuni 5 nädalat. Harva säilivad sellised nähud nagu kiire väsimine, suurenenud higistamine, isu kadumine, perioodiline südameklõppimine. Veres langeb valgeliblede arv, võib esineda mõõdukas lümfopeenia ja trombotsütopeenia. Väljakujunenud haiguse periood kestab üks-kaks nädalat. Lühiajaliselt tõuseb kehatemperatuur, tekib kiire väsimine ja nõrkus, peavalud, isutus, iiveldus. Muutusi seedetraktis ja nahal ei esine. Veres esineb leukopeenia, mõõdukas lümfopeenia ja trombotsütopeenia.

Paranemisperioodis normaliseerub kõikide elundite talitus kahe-kolme kuu jooksul. Tüsistusi esineb harva. Surmajuhte ei esine.

II-astme kiiritustõbi. Esmasreaktsioon tekib kõikidel kiiritatutel ja see kestab mõnest tunnist kahe päevani. Haigusnähtudest esineb kiire väsimine, isutus, iiveldus, oksendamine, harva ka kõhulahtisus. Veres esineb liimfopeenia (10%).

Peiteperiood kestab kaks-kolm nädalat: sel ajal esineb emotsionaalne labiilsus, suurenenud erutuvus, pearinglemine, kiire väsimine, perioodilised valud südame piirkonnas, kalduvus kõhulahtisusele. Harvem esineb juuste väljalangemist, spermatogeneesi ja naistel menstruaaltsükli häireid. Veres esineb leukopeenia, lümfopeenia ja trombotsütopeenia.

Väljakujunenud haiguse periood kestab õigeaegsel ravi alustamisel kaks-kolm nädalat. Algul tõuseb kehatemperatuur 38-38,5°C-ni, esineb asteenia ehk jõuetus, depressioon ehk masendus, isutus, kõhuvalud, kõhulahtisus, verevalumid ja verejooksud, pulss on kiire, vererõhk langenud, jätkub juuste väljalangemine, harvem esineb haavandilis-kärbuslik angiin. Veres esineb leukopeenia, lümfopeenia, trombotsütopeenia, mõõdukas punaliblede arvu vähenemine.

Paranemisperioodi kestvus on ravi puhul viis-kuus kuud. Selles perioodis taastub isu ja kehakaal – järkjärgult kaovad haigusnähud. Kaugtagajärjeks võib olla silmaläätse epiteeli kiirguskahjustuse tagajärjel kae tekkimine. Puuduliku ravi puhul on suremus 20%.

III-astme kiiritustõbi. Esmasreaktsioon kujuneb 10-60 minuti pärast ning kestab kaks-kolm päeva. Sel ajal esineb tugev nõrkus, isutus; iiveldus, oksendamine, janutunne, kõhuvalud ja kõhulahtisus. Lisaks võivad esineda peavalud, pearinglemine, naha- ja limaskestade punetus, suurenenud higistamine, une- ja südame-talitluse häired.

Peiteperiood kestab 10-16 päeva, kuid suuremate kiirgusdooside saamisel lüheneb tunduvalt (3-10 päevani) või kaob üldse. Haigusnähtudest esineb sel ajal üldist nõrkust, isutust, kuivust suus, oksendamise lakkamist, vahelduvat pulssi, vererõhu langust ja nahakahjustusi, harva ka kõhulahtisust või kõhukinnisust, hingeldamist, nüstagmi, liigutuste koordineerimishäireid. Veremuutusi iseloomustab süvenev leukopeenia, süveneb ka lümfopeenia, trombotsütopeenia ja erütrotsütopeenia.

Väljakujunenud haiguse perioodi kestvuseks on kuni kolm nädalat. Sellele on iseloomulik kehatemperatuuri tõus 40°C¹ ni, nõrkus, üldine pidurdatud seisund, isutus, janutunne, kõhulahtisus koos veris-limase väljaheite ja valuliku soolepakitsusega, verevalumid nahal ja limaskestadel, verejooksud elutähtsates elundites ning kusiveresus. Lisaks võib kujuneda haavandiline suupõletik, kärbuslik angiin, bronhiit, kopsupõletik, südame-talitluse häired, sepsis ning teised nakkuslikud tüsistused.

Veres esineb leukopeenia, süveneb lümfopeenia ja trombotsütopeenia, punaste vereliblede arv langeb ühe miljonini 1 mm³-s. Paranemisperiood vältab 6-8 kuust kuni ühe-kahe aastani, paranemine pole täielik, sest säilivad vereloome, sisenõrenäärmete ja närvisüsteemi talitluse häired ning morfoloogilised kahjustused. III astme kiiritustõve puuduliku ravi puhul on suremus 50% ning kümne aasta jooksul kuni 75%.

IV-astme kiiritustõbi. Esmasreaktsioon kujuneb koheselt ning kestab kuni neli päeva. Haigusnähtudest esineb pidev oksendamine, südame-talitluse ja teadvuse häired, kõhukinnisus, krambid, võib kujuneda kusiveresus. Peiteperiood praktiliselt puudub. IV astme kahjustused lõpevad 5-12 päeva jooksul surmaga.

Kiiritustõve soolevormi puhul kujuneb esmasreaktsioon välja koheselt ning kestab kuni neli päeva. Haigusnähtudest esineb pidev oksendamine, südametalitluse ja teadvuse häired, kõhukinnisus, krambid, kusiveresus. Kehatemperatuur võib tõusta 39-40°C-ni ja esineb tugev naha punetus. Peiteperiood puudub ning järgneva ühe-kahe päeva jooksul muutub haige seisund väga raskeks: palavik on 40°C piires, esinevad kõhuvalud ja tugev kõhulahtisus, kujuneb välja mürgistuseseisund ning tüsistusena sepsis.

Kiiritustõve ajuvorm kujuneb välja tavaliselt kolju kiiritamise tagajärjel suurte kiirgusdoosidega. Varsti pärast kiiritamist tekib väga raske seisund: esineb pidev oksendamine, krambid, nüstagmid, kollaps ja komatoosne seisund. Peiteperiood puudub. Aju ja ajukelme kahjustuse tagajärjel ilmuvad meningeaalsed ärritusnähud ja ajukahjustuse tunnused (ebatavalised refleksid, teadvusekadu jne). Surm saabub ühe kuni viie päeva jooksul.

Radioaktiivsete ainetega saastunud maa-alal kujuneva kiiritustõve kulu iseärasused. Radioaktiivsete ainetega saastunud maa-alal võib inimesi kahjustada radioaktiivse kiirguse kolm liiki:

- 1) väline gamma-kiirgus, mis põhjustab kiiritustõbe sõltuvalt saadud doosi suuruselt;
- 2) pindmine beeta-kiirgus ja nõrk gamma-kiirgus, mis kutsuvad esile naha kiirguskahjustuse;
- 3) seespidine kiirguskahjustus, mida põhjustavad koos joogiveega, toiduainetega, õhuga ning haavade ja põletushaavade kaudu organismi sattunud radioaktiivsed ained. Seespidise kiirguse doos moodustab 5-10% välispidisest gamma- ja beeta-kiirgusest.

Kiiritustõve kulgemisel, mis kujuneb inimese kestval viibimisel radioaktiivsete ainetega saastunud maa-alal, esinevad järgmised iseärasused:

- esmasreaktsioon kujuneb välja aeglasemalt ning on kergema kuluga;
- seedetrakti varajaste kahjustusnähtude (isutus, iiveldus, kõhulahtisus, kõhuvalud) ja naha ning limaskestade kahjustusnähtude (naha sügelemine, pisara- ja süljeeritus, laugude punetus, valu silmades, kuiv kõha jne) intensiivsem väljakujunemine ja pikaajalisem püsimine (kuni üks nädal);
- verekahjustuse aeglasem taastumine tingituna organismi sattunud radioaktiivsete ainete pikaajalisest toimest maksale, luudile ja lümfisõlmedele. Radioaktiivsete ainete kogunemisel maksa, luudesse, kilpnäärmesse ja teistesse elunditesse avalduvad ka kiiritustõve haiguspildis nende elundite kahjustusnähud.

5.15. Seadusandlus

Kiirgusseaduse (vastu võetud 23. 04. 1997 ja jõustunud 26. 05 1997, RT I 1997, 37/38, 569; vt muutmisi RT I 1998, 97, 1520; RT I 1999, 88, 804; RT I 2000, 102, 670; RT I 2001, 56, 337; RT I 2002, 9, 46; RT I 2002, 61, 375; RT I 2002, 63, 387)

Seadus käsitleb:

- 1) gammakiirgust, röntgenikiirgust, korpuskulaarkiirgust ja teisi koes ioone tekitavaid kiirgusi (ioniseerivad kiirgused).
- 2) ultraviolettkiirgust, nähtavat valgust, infrapunast valgust, raadiosageduslikku kiirgust ja madalsageduslikke ning staatilisi elektri- ja magnetvälju (mitteioniseerivad kiirgused) niivõrd, kui see ei ole reguleeritud teiste seadustega.
- 3) iseeneslikult lagunevate aatomituumadega ja lagunemise käigus ioniseerivat kiirgust kiirgavaid aineid, sealhulgas tuumamaterjale U-233, U-235 ja Pu-239 sisaldavaid aineid (radioaktiivsed ained).

Seadus reguleerib:

- 1) Inimest ioniseeriva kiirgusega ohustavat kiirgusallikaga seotud mistahes tegevust (kiirgustegevus).
- 2) Inimese ohtlikku kiiritamist looduskiirgusega põhjustavaid või põhjustada võivaid tingimusi.
- 3) Kiirgusohutuse erimeetmete rakendamist radioaktiivsete ainetega ohtlikult saastunud keskkonnas (sekkumistegevus).

Kiirgusohutuse tagamiseks vajalike rakendamist korraldatakse kiirgustegevuskavaga (Kiirgusseadus § 4).

Seadus käsitleb kiirituse liike (§'d 10 – 22), eristades kutsekiiritust, looduskiiritust, elanikukiiritust, meditsiinkiiritust ja avariikiiritust. Seaduse § 27 sätestab radioaktiivsete ainete, radioaktiivseid aineid sisaldavate, kiirgusseadmete ja radioaktiivsete jäätmete veo- ja ohumärkidega varustamise. Radioaktiivseid jäätmeid käsitleb seaduse 5. peatükk.

Kiirgusseaduse § 32 lg 1 ja § 32 lg 2 sätestatud väärtegade kohtuväline menetleja on keskkonnainspektion ja politseiprefektuur. Riiklikku järelevalvet teostavad keskkonnajärelevalveametnikud ja kiirgus-keskus.

Vabariigi Valitsuse määrus nr. 162 21. 07. 1998 reguleerib korra kiirgusallika pakendamisel, märgistamisel ja kaitsevahenditega varustamisel ning kehtestab lisatavale kiirgusohutuslasele dokumentatsioonile kiirgusallika vedamisel esitatavad nõuded. See määrus sätestab ka ohumärgistuse ja radionukleiidide A1 ja A2 aktiivsuste väärtused, samuti radioaktiivsete jäätmete ekspordiks loa väljaandmise korra.

Tuumaohutusega tegelevad järgmised rahvusvahelised organisatsioonid:

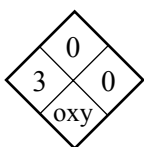
- Joint Secretariat for the Basic Safety Standards – asub Viinis IAEA juures ja koostab rahvusvahelisi ohutusstandardeid ioniseeriva kiirguse vastu kaitsmiseks ja radiatsiooniallikate ohutuse kohta, koondades järgnevalt loetletud organisatsioonide andmeid.
- IAEA – International Atomic Energy Agency (Rahvusvaheline Aatomienergia Agentuur)
- FAO – Food and Agriculture Organisation of the United Nation (ÜRO Toidu- ja Põllumajandusorganisatsioon)
- ILO – International Labour Organisation (Rahvusvaheline Tööorganisatsioon)
- OECD/NEA – Nuclear Energy Agency of the Organisation for Economic Cooperation and Development (Majanduskoostöö- ja arengu Organisatsiooni Tuumaenergia Agentuur)
- PAHO – Pan American Health Organisation (Üleameerikaline Terviseorganisatsioon)
- WHO – World Health Organisation (Ülemaailmne Tervishoiuorganisatsioon)



Joonis 5.4. Radioaktiivse ohu märgistused.

6. OLULISEMATE KEEMILISTE ELEMENTIDE OHTLIKKUS

6.1. Hapnik



Hapnikul on omadusi, mis teevad ta üheks tähtsamaks elementiks teiste hulgas. Atmosfääris leidub teda umbes 21%, väga suur osa hapnikust on ühendites teiste elementidega, vesi ja süsihappegaas on olulisemad näited. Tema sisaldus maakoos, ookeanides ja atmosfääris on kokku ca 50%. Molekulivalem on O₂, tavalistes tingimustes on ta värvitu, lõhnatu ja õhust natuke raskem gaas. Hapnikku saab tavaliselt vedelast õhust. Õhk veeldatakse rõhul 37,1 atm (545 psia) ja temperatuuril -190°C (-318°F).

Tabel 6.1. Hapniku füüsikalised omadused.

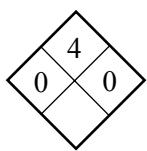
Külmumistemperatuur	-218,4°C
Keemistemperatuur	-182,96°C
Sulamissoojus	3,3 cal/g
Aurustumissoojus	50,9 cal/g
Vedelikutihedus keemistemperatuuril	1,140 g/l
Gaasitihedus keemistemperatuuril	4,3 g/l
Gaasitihedus ruumitemperatuuril	1,3 g/l
Auru tihedus (õhk=1)	1,105
Vedelik → gaas paisumissuhe	875

Transportimisel märgitakse “Mittepõlev gaas” (*Nonflammable Gas*) ja “Oksüdeerija” (*Oxidizer*). Õhu hapnikusisaldusel on tähtis osa tuletõrjajate-päästjate töös, hapnikusisalduse vähenemisel õhus on positiivne mõju põlengu vähenemise seisukohalt, kuid negatiivne mõju tervise seisukohalt.

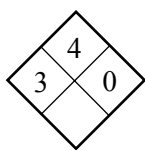
Sissehingamisel seob hemoglobiin kopsudes hapniku. Tekkiv oksühemoglobiin HbO_2 kannab selle verega kudesse, kus ta vabaneb O_2 -st ja redutseerub tagasi hemoglobiiniks. Kõrgel O_2 sisaldus õhus kergendab küll hingamist, ent puhta O_2 sissehingamisel tekivad hingamisteedes põletikulised protsessid. Inimesel algab toksiline toime ca 55% O_2 sissehingamisel, 70-80% O_2 sissehingamine põhjustab kopsupõletiku.

Õhu hapnikusisaldus	Mõju organismile
>20	normaalne
12-15	muskulatuuri koordinatsioonihäired
10-14	teadvus kaob
6-8	kollaps
<6	surm saabub 6-8 min jooksul

6.2. Vesinik



Gaas



Vedel

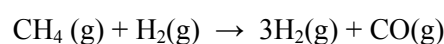
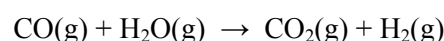
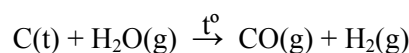
Vesinik on lõhnatu, värvitu, maitsetu ja mittemürgine aine. Vabalt leidub teda vähe, enamasti ühendites (vesi, happed, kütused jpm).

Tavalistes tingimustes on ta gaasilises olekus. Veeldatakse rõhul 20 atm (294 psi) ja -234,5°C (-390°F), ingliskeelse tähistusena on LH2 (*liquid hydrogen*). Vedelas olekus on ta samuti värvitu ja lõhnatu. Gaasilises olekus hoitakse teda rõhu all balloonides. 1937. a. plahvatas vesinikuga täidetud Saksamaa dirižabel “Hindeburg”. See õnnetus lõpetas vesiniku kasutamise sel eesmärgil ja hiljem asendati teda heeliumiga.

Vedel vesinik leiab kasutamist kosmosetehnikas. H_2 ja O_2 segu leegi temperatuur on 1800-2400°C. transporditakse märgistusega “Kergesti süttiv gaas” (*Flammable Gas*)

Tabel 6.2. Vesiniku füüsikalisi omadusi.

Külmumistemperatuur	-259,14°C
Keemistemperatuur	-252,85°C
Sulamissoojus	13,9 cal/g
Aurustumissoojus	106,5 cal/g
Vedeliku tihedus keemistemperatuuril	71 g/l
Gaasitihedus keemistemperatuuril	1,3 g/l
Gaasitihedus ruumitemperatuuril	0,082 g/l
Põlemissoojus	58,8 kcal/mol
Alumine plahvatuspiir	4%
Ülemine plahvatuspiir	75%



Auru tihedus (õhk=1)	1,105
Vedelik → gaas paisumissuhe	875

6.3. Fluor



Fluor on üks keemiliselt aktiivsemaid mittemetalle, reageerides ülienergiliselt paljude lihtainetega ja ühenditega, sageli plahvatuslega. Vaba fluoriga kokkupuutel süttivad kergesti ka sellised tulekindlad materjalid nagu vesi, asbest, tellis ja paljud metallid. Teiste elementide suhtes on fluor alati oksüdeerija.



Toatemperatuuril on fluor nõrgalt kollaka värvinguga, õhust raskem väga mürgine gaas (vedel fluor on erkkollane). Mõned olulisemad füüsikalised omadused on toodud tabelis 6.3.

Transpordil märgistatakse kui “Mürgine gaas” (*Poison Gas*) ja “Oksüdeerija” (*Oxidizer*). Fluori teiseks ohtlikuks omaduseks suure oksüdeerimisvõime kõrval on mürgisus: väiksegi kogus põhjustab ärrituse, väga ohtlik on ka kokkupuude nahaga.

Tabel 6.3. Fluori füüsikalised omadused.

Külmumistemperatuur	- 220 °C
Keemistemperatuur	-188 °C
Sulamissoojus	9,8 cal/g
Aurustumissoojus	39,7 cal/g
Vedeliku tihedus keemistemperatuuril	1,505 g/l
Gaasitihedus keemistemperatuuril	1,108 g/l
Gaasitihedus ruumitemperatuuril	1,56 g/l
Auru tihedus (õhk=1)	1,312
Vedelik → gaas paisumissuhe	965

6.4. Kloor



Kloor on samuti keemiliselt aktiivne element. Looduses teda vabalt ei leidu, küll aga rohkesti paljude ainete koostises. Väga suured on ookeanide kloriidide varud. Maailmamere soolsus on 3,4%, millest üle poole moodustavad kloriidioonid.

Toatemperatuuril on kloor kollakasrohelise värvusega, terava lõhnaga, mürgine, õhust ca 2,5 korda raskem gaas. Ta veeldub kergesti. Tema olulisemad füüsikalised omadused on toodud tabelis 6.4.

Tabel 6.4. Kloori füüsikalised omadused.

Külmumistemperatuur	-100,98 °C
Keemistemperatuur	- 34,05 °C
Gaasitihedus 0°C-l	3,2 g/l
Vedeliku tihedus 0°C-l	39,7 g/l
Soojusmahtuvus 0°C-27°C	0,113 cal/g °C
Aururõhk	3,617 atm
Auru tihedus (õhk=1)	2,486
Vedelik → gaas paisumissuhe	457,6
Aurustumissoojus kt ^o -l	68,7 cal/g

Kloor lahustub paremini vähepolaarsetes vedelikes, halvemini vees (0°C juures 1,44% ja 20°C juures 0,711%). Vees lahustudes reageerib kloor temaga, tekib kaks hapet.

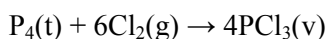
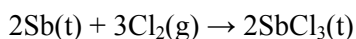
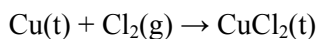


kus HOCl – hüpokloorishape (vähedissotseeruv).

Kloori transporditakse vedeldatult terassilindrites (-balloonides) rõhu 5,7 at (84 psi) ja temperatuuri 21°C (70°F) juures. Transpordil märgistatakse teda kui “Mürgine gaas” (*poison gas*). Transpordimahutid on varustatud kaitseventiilidega (rõhk, mis tekib 70-74°C juures, avab ventiili ja kloor saab aeglaselt valguda keskkonda).

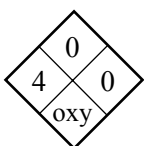
Vedela kloori puhul tuleb meeles pidada, et 1 mahuosa vedelat kloori vastab 460-le gaasilise kloori mahuosale. Õnnetuse korral veeldatud kloori mahutiga tuleks leida võimalus überpumpamiseks teise mahutisse.

Kloor on mittepõlev gaas, kuid tema atmosfääris põlevad mitmed metallid ja mittemetallid:



Kloori sisaldus õhus 0,006 mg/l on hingamisteedele ärritava toimega, eluohtlik on 0,1 mg/l kontsentratsioon.

6.5. Broom



Broom on vähelevinud element. Ta on ainus vedel mittemetall toatemperatuuril, väga sööbiv, raske, mürgine ja terava lõhnaga aine. Vees lahustub ta kloorist paremini (20°C juures 3,58 g broomi lahustub 100 g koguses vees). Alla -7°C juures sadestuvad (kristalluvad) vesilahusest pruunikaspunased broomhüdraadi kristallid $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Broomi küllastunud vesilahust nimetatakse broomveeks. Enamike orgaaniliste lahustitega seguneb broom igas vahekorras. Reaktsioonivõimelt on broom kloori ja joodi vahel. Mõned füüsikalised omadused on toodud tabelis 6.5.

Tabel 6.5. Broomi füüsikalised omadused.

Keemistemperatuur	- 58,8 °C
Külmumistemperatuur	-7,2°C
Gaasitihedus 59°C-l	2,928 cal/g
Aurustumissoojus keemistemperatuuril	43,7 cal/g
Aururõhk	0,2303 at

Broomi kasutab keemiatööstus suitsutekitajate (flumigantide), haloonide (näiteks Haloon 1301), arstimite, värvide, fotokemikaalide jt tootmisel.

Transportimisel märgistatakse teda kui “Korrosiivne” (*Corrosive*) ja “Mürgine” (*Poison*) ainet. Kuna broom on hea oksüdeerija, siis temaga kokkupuutel (tilgad, väike vedeliku kogus vms) puiduga või saepuruga võivad need süttida. Seega ettevaatust tselluloosete materjalidega!

Broomi aurud ärritavad nii silmi (pisarad) kui ka hingamisteid. Nahale sattunud broomi tuleb kohe maha pesta rohke külma veega, seejärel 5-10% naatriumtiosulfaadi lahusega.

6.6. Fosfor

Fosfor on looduses küllalt levinud element. Tuntud on ca 200 fosforit sisaldavat mineraali, tähtsamad neist apatiidid ja fosforiidid. Ka Eestis on fosforiidivarud märkimisväärsed, olles tähtsaim maavara. Seda hakati kaevandama 1924. a., kuid praegu kaevandamist pole. Fosforil on üle kümne allotroobi, tähtsamad on valge, punane ja must fosfor.

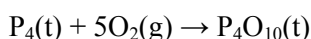
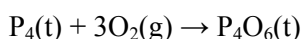
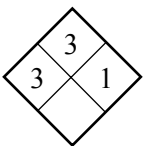
Tabel 6.6. Mõned fosfori füüsikalised omadused.

	Valge fosfor	Punane fosfor
Sulamistemperatuur	44°C	59°C
Keemistemperatuur	280°C	280°C

Tihedus	1,82 g/cm ³	2,34 g/cm ³
Isesüttivustemperatuur	30°C (spontaanselt kuivas õhus)	260°C

Must fosfor on keemiliselt kõige passiivsem, väliselt meenutab ta grafiiti. Kuumutamisel atmosfäärirõhul ta sublimeerub.

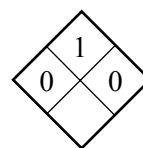
Valge fosfor on fosfori kõige tavalisem allotroop. Ta on valge või helekollase värviga vahataoline küüs-laugulõhnaline aine. Sageli nimetatakse seda seetõttu ka kollaseks fosforiks. Kuiv valge fosfor on roheka varjundiga helenduse tõttu, mis ilmestub pimedas. Ta on väga mürgine, inimesele surmav annus on juba 0,1 g, vastumürgiks on 2% CuSO₄ lahus. Nahale sattudes tekitab ta sügavaid haavandeid. Tema suure tuleohtlikkuse tõttu säilitatakse teda tavaliselt vees. Kuiv valge fosfor võib spontaanselt või hõõrdumisel kergesti süttida. Põlemisel tekivad fosforioksiidid on valged. Kustutamisel on otstarbekas kasutada märga liiva.



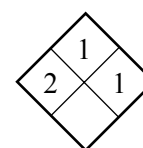
Vees on valge fosfor praktiliselt lahustumatu, küll aga lahustub hästi süsinikdisulfiidis (CS₂), teistes orgaanilistes lahustites vähe.

Transportimisel märgistatakse teda üldiselt kui "Isesüttiv" (*Spontaneously Combustible*) ja "Mürgine" (*Poison*), täpsustavalt aga millisel kujul ta esineb: kuivana (*Phosporus, White, Dry*), vees (*Phosporus, White, Lender Water*), lahuses (*Phosporus, in Solution*) või sulas olekus (*Phosporus, White, Molten*). Valge fosfori tööstustoodangust kasutatakse 80-90% ulatuses puhta fosforhappe saamiseks.

Punane fosfor on tumepunane amorfne pulber (esineb ka tükikestena). Ta tekib valge fosfori pikaajase kuumutamise juures temperatuuril ca 200°C õhu juurdepääsuta. Punane fosfor pole väga tuleohtlik, kuid lisandid ja hõõrdumine võivad süttimist soodustada. Puhtana pole punane fosfor ka mürgine. Kuumutamisel õhu juurdepääsuta aine lendub (üle 400°C, aurude jahtumisel, tekib valge fosfor). Õhu käes oksüdeerub ta aeglaselt (eksotermiline reaktsioon). Suuremate koguste puhul on oht süttimisele. Punast fosforit kasutatakse tuletikutööstuses, pürotehnikas jm. Kuna vesi reageerib põleva fosforiga (tekib mürgine fosfiin PH₃), siis on otstarbekas kasutada kustutustöödel vahtu või kuivkemikaale. Transpordil märgistatakse "Süttiv tahke aine" (*Flammable Solid*).



6.7. Väävel



Väävel sai tuntuks juba ürgajal, leidudes ehedana vulkaanide jalamil, samuti asuvad väävlilademed tihti maapinna lähedal kuni paarikümne meetri paksuste kihtidena. Väävel on üks maailma tähtsamaid toormaterjale. Väävel esineb aminohapete koostises ning kuulub seega valkude koostisse.

Väävlil on rohkesti allotrope, sest väävli aatomitest ...-S-S-S-... võib moodustada lineaarseid, spiraalseid, sik-sakilisi või tsüklilisi struktuure.

Tahkes väävli esineb aine tsükliliste molekulidena. Termodünaamiliselt on püsivaim selline molekul, mis koosneb 8 väävli aatomist moodustunud tsüklist (cyclo-oktaväävel, S₈). Toatemperatuuril on stabiilseks vormiks rombiline väävel (kollane, kristallne aine), ta on püsiv 96°C-ni, millest kõrgemal tekivad monokliinse väävli helekollased kristallid, mis pole aga stabilised. Aeglaselt muutub ta tagasi rombiline struktuuriga väävliks.

Polümeerne ehk plastiline väävel saadakse sulatatud väävli valamisel külma vette. Ta on samuti ebastabiilne ja muudab aja jooksul oma struktuuri.

Vedel (sulatatud) väävel on kollane vedelik, mis tekib väävli sulatamisel.

Väävliaurud. Aurudes on molekulid S₂ kuni S₁₀.

Omadustelt on väävel kollane, rabe tahke aine. Ta ei lahustu vees (on hüdrofoobne), lahustub hästi süsinikdisulfiidis, vähesel määral orgaanilistes lahustites (etanool, benseen). Väävel on keemiliselt aktiivne mittemetall.

Üle poole väävli maailmatoodangust kasutatakse H₂SO₄ tootmiseks, Ameerika Ühendriikides isegi ligi 90%. Tabelis 6.7 on toodud väävli mõned füüsikalised omadused.

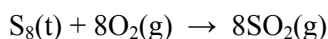
Tabel 6.7. Väävli füüsikalised omadused.

Tahke väävel		Vedel väävel	
Sulamistemperatuur	110-119°C	Keemistemperatuur	444°C
Isesüttimistemperatuur: - disperseeritult õhus - mittedispergeeritult	190°C 220°C	Süttimis- temperatuur õhus	248-261°C
Tihedus	2,07g/ml	Leekpunkt	168-188°C
Soojusmahtuvus	0,16 cal/g °C	Soojusmahtuvus	(143°C) 0,25 cal/g °C
Põlemissoojus	2210, 4 cal/g	Aururõhk	(140°C) 0,0001447 atm
Pulbri plahvatuspiir õhus	0,025-1,4 oz/ft ³	Tihedus (138°C)	1,79 g/ml
Vees lahustuvus	lahustumatu		

Toatemperatuuril on väävel põlev materjal. Elementaarne väävel sulab temperatuuri toimet (>120°C) ning võib valguda laiali, suurendades ohtlikku maa-ala. Ta võib olla süttinult teiste ainete põlengu põhjustaja.

Transporditakse nii vedelat kui ka tahket väävli. Tahket väävli transporditakse ja hoitakse puittaras. Kustutusainena võib kasutada vett. Märgistatakse kui "Süttiv aine" (*Flammable Solid*), vedela väävli puhul lisandub "Vedel väävel" (*Molten Sulfur*).

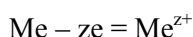
Väävli põlemisel õhus tekib mürgine vääveldioksiid.



7. SÖÖBIVAD ÜHENDID

Korrosioon on metallide hävimine ümbritseva keskkonna toimetegurite mõjul.

Metallide korrosioon on oksüdeerumisprotsess:



Oma olemuselt on korrosioon kas mehaaniline või elektrokeemiline. Keemilisel korrosioonil toimub metalli lagunemine keskkonna toimetegurite keemilisel mõjul. Võrreldes elektrokeemilise korrosiooniga esineb keemilist korrosiooni suhteliselt harva. Põhiline on elektrokeemiline korrosioon. Korrosiooni on lähemalt käsitletud Sisekaitseakadeemia väljaandes: A. Talvari. Rakenduskeemia I osa, 2003.a.

7.1. Happed ja alused

1887. a formuleeris Rootsi keemik Svante Arrhenius happe definitsiooni selliselt, et hape on ühend, mis vees lagunedes (dissotseerudes) annab vesinikioone (H⁺). Tänapäeval teame, et vesinikioon ei saa üksinda eksisteerida vesilahuses, ta solvatiseerub – (H₂O)_nH⁺.

Arrheniuse järgi alus on ühend, mis vesilahuses dissotseerudes annab hüdroksüülioone (OH⁻), mis samuti solvatiseeruvad vesilahuses.

Sellisel lihtsustatud ettekujutusel ongi happed ning aluseid iseloomustatud. Nende „tugevus“ oleneb vastavalt tekkinud vesinikioonide ja hüdroksüülioone hulgast. Täielikult dissotseerunud hape on tugev hape (praktiliselt kõik mineraalhapped), täielikult dissotseerunud alus on tugev alus (neid nimetatakse ka leelisteks, näiteks KOH ja NaOH).

Tabelis 7.1 on toodud mõned happed, mis on järjestatud „tugevuse“ järgi.

Tabel 7.1. Tugevuse järgi reastatud hapete vesilahused.

Perkloorhape	HClO ₄	<i>Perchloric acid</i>
Väävelhape	H ₂ SO ₄	<i>Sulfuric acid</i>
Vesinikkloriidhape	HCl	<i>Hydrochloric acid</i>
Lämmastikhape	HNO ₃	<i>Nitric acid</i>
Fosforhape	H ₃ PO ₄	<i>Phosphoric acid</i>
Lämmastikushape	HNO ₂	<i>Nitrous acid</i>
Vesinikfluoriidhape	HF	<i>Hydrofluoric acid</i>
Äädikhape	CH ₃ COOH	<i>Acetic acid</i>
Süsihape	H ₂ CO ₃	<i>Carbonic acid</i>
Vesiniktsüaanhape	HCN	<i>Hydrocyanic acid</i>
Boorhape	H ₃ BO ₃	<i>Boric acid</i>

Brønsted-Lewis' (1923) teooria järgi on happed sellised ühendid, mis võivad loovutada prootoneid, alused aga sellised, mis võivad siduda prootoneid.

Happed on molekulaarse ehitusega, tema molekul koosneb ühest või mitmest vesiniku aatomist ja happejäägist. Happe molekulis olev vesinik on asendatav metalliga. Olenevalt vesiniku aatomite arvest jaotatakse happeid aluseliseks:

- ühealuselised HCl jt
- kahealuselised H₂SO₄ jt
- kolmealuselised H₃PO₄ jt

Kui happejäägi koostisse kuulub hapnik, siis niisugust hapet nimetatakse oksohappeks. Happed reageerivad metallidega, kusjuures reaktsiooni intensiivsus oleneb metalli asetusest pingereas ja happe iseloomust. Seda on käsitletud „Rakenduskeemia“ õppekavas.

Alused ehk hüdroksiidid. Nende üldvalem on Met(OH)_n, kus Met – metalli sümbol ja n – metalli oksüdatsiooniaste hüdroksiidis. Eristatakse aluselisi ja amfoteerseid hüdroksiide. Vees lahustuvaid hüdroksiide nimetatakse leelisteks (NaOH, KOH).

Keskkonna happelisuse või aluselise hindamisel rakendatakse negatiivset kümnendlogaritmi vesinikioonide kontsentratsioonist. Seda nimetatakse vesinikeksponeendiks ja tähistatakse pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Toodud avaldise abil saab kergesti leida lahuse pH, lähtudes vesinikioonide kontsentratsioonist.

Indikaatorid on ained, mis muudavad oma värvust vesinikioonide erineva kontsentratsiooni juures. Värvuse muutumist lahuse kindla pH piirkonnas, nimetatakse selle indikaatori pöördealaks.

Tabelis 7.2 on toodud mõnede tuntud lahuste ja segude pH väärtused.

Keskkonna happelisust või aluselise määramiseks määratakse mõõteriistadega, mida nimetatakse pH-meetriteks. Vesilahused on happelised piirkonnas pH0 - pH7, pH7 loetakse neutraalseks punktiks, sellest ülespoole kuni pH14 on aluseline piirkond.

Korrosiivsusest niipalju, et agressiivne on keskkond mille pH väärtus on alla 2 ja üle 12,5. Korrosiivne on ka lahuse, milles korrosiooni kiirus on 6,35mm/aastas (seda määratakse spetsiaalse test-meetodi abil).

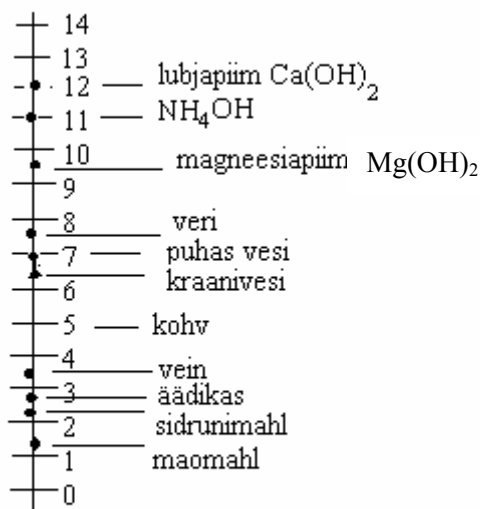
Sõltuvalt keskkonna iseloomust on pH arvulised väärtused erinevad:

- neutraalne keskkond $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ pH = 7;
- happeline keskkond $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ pH < 7;
- aluseline keskkond $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ pH > 7.

(vt skaalat järgmisel leheküljel)

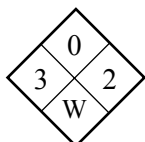
tugevate hapete väga kanged laused	-1	
-----	0	
	1	
tugevate hapete lahjendatud lahused	2	
-----	3	
	4	
nõrkade hapete lahused	5	
	6	
neutraalne keskkond	7	puhas vesi
	8	nõrkade aluste lahused
	9	} leeliste lahjendatud lahused
	10	
	11	
	12	} leeliste kanged lahused
	13	
	14	
	15	

Tabel 7.2. Mõnede lahuste ja segude pH väärtused.



Hapete, aluste ja teiste korrosiivsete materjalidega kokkupuutumisel peab kasutama eeskirjadekohast kaitseriistet. Tööruumides või vahetus läheduses peavad olema spetsiaaldüübid hädaolukorras kasutamiseks. Silmi tuleb eriti hoida aluseliste (leeliste) lahuste eest, silmade loputamiseks on spetsiaalsed pesemisseadmed (düübid). Silmi tuleb loputada voolava veega vähemalt 15 minutit. Nahale sattumisel tuleb esmalt pesta rohke veega, siis ka neutraliseerida. Neutraliseerimisel kasutatakse nõrka äädikhappelahust (~1%) ja söögisoodalahust (1-2%).

7.2. Väävelhape (*Sulfic Acid*)



Puhas kontsentreeritud väävelhape on värvusetu, raske, õlikas vedelik. 100%-line väävelhape, mida nimetatakse monohüdraadiks, keeb temperatuuril 340°C. Tabelis 7.3 on toodud mõned väävelhappe füüsikalised omadused.

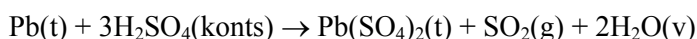
Tabel 7.3. Väävelhappe füüsikalisi omadusi.

Väävelhappe kontsentratsioon vees	98,33%
Tihedus	1,84 g/cm ³
Keemistemperatuur	338°C
Külmumistemperatuur	10°C
Vees lahustuvus	väga hästi lahustuv

H₂SO₄ on tugevasti vett neelav aine, sellel põhineb tema kasutamine väävelhappega mittereageerivate gaaside kuivatamisel. Orgaanilised ained söestuvad kontsentreeritud happe toimel. Ta tekitab nahale sattudes sügavaid põletushaavu. Kontsentreeritud hape on tugev oksüdeerija, reageerides aktiivsete metallidega. Kuna ta aga rauaga ei reageeri, siis hoitakse teda raudtaaras.

H₂SO₄ lahustumine vees on väga eksotermiline. NB! Alati tuleb hapet valada vette, suurema tiheduse tõttu vajub ta põhja ning vabanev soojus saab hajuda vette.

Kontsentreeritud H₂SO₄ oksüdeerivate omaduste iseloomustamiseks on järgnevad reaktsioonid:



Veega lahjendades kaotab hape suure osa oma oksüdeerivatest omadustest. Kontsentreeritud happe dehüdratiseerivad omadused on toodud tabelis 7.4, kus näeme reaktsioonidega kaasnevat tuleohtu.

Tabel 7.4. Kontsentreeritud väävelhappe dehüdratatsiooni reaktsioone.

Aine	Reaktsioon	Iseloomustus
Suhkur (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (t)→12C(t)+11H ₂ O(g)	Rahulik kuid väga eksotermiline reaktsioon
Tselluloos (puitmaterjal)	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (t)→6nC(t)+5nH ₂ O(g)	Rahulik kuid väga eksotermiline reaktsioon
Konts. perkloorhape	2HClO ₄ (v)→Cl ₂ O ₇ (g)+H ₂ O(g)	Äge plahvatus võib toimuda!
Sipelghape (metaanhape)	HCOOH(v)→H ₂ O(g)+CO(g)	Rahulik reaktsioon, eraldub mürgine CO
Oblikhape (etaandihape)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{(v)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \\ \text{COOH} \end{array}$	Rahulik reaktsioon, eraldub mürgine CO
Etüülalkohol (etanool)	C ₂ H ₅ OH(v)→C ₂ H ₂ (g)+H ₂ O(g)(t=150°C)	Rahulik reaktsioon, ent saadus on tuleohtlik
KMnO ₄	$\begin{array}{l} 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{t}) + 2\text{HMnO}_4(\text{t}) \\ 2\text{HMnO}_4(\text{t}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7(\text{t}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ 2\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{t}) \rightarrow 4\text{MnO}_2(\text{t}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \end{array}$	Äge plahvatusoht!
K ₂ Cr ₂ O ₇	$\begin{array}{l} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{t}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{v}) \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{v}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{t}) \\ \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{v}) \rightarrow 2\text{CrO}_3(\text{t}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \end{array}$	Rahulik, ent väga eksotermiline reaktsioon
NaClO ₃	$\begin{array}{l} \text{NaClO}_3(\text{t}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{v}) \rightarrow \text{NaHSO}_4(\text{t}) + \text{HClO}_3(\text{v}) \\ 3\text{HClO}_3(\text{v}) \rightarrow \text{HClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	Äge plahvatus! ClO ₂ on ebastabiilne ning mürgine

Tabel 7.5 illustreerib väävelhappe mõningaid ohtlikke reaktsioone.

Tabel 7.5. Ohtlikud reaktsioonid kontsentreeritud väävelhappega.

Reagent	Võrrand	Ohtlikkus
NaBr	$2\text{NaBr}(t)+2\text{H}_2\text{SO}_4(v)\rightarrow\text{Br}_2(g)+\text{SO}_2(g)+\text{Na}_2\text{SO}_4(v)+2\text{H}_2\text{O}(v)$	Suhteliselt rahulik reaktsioon aga Br_2 ja SO_2 on mürgised
NaJ	$2\text{NaJ}(t)+2\text{H}_2\text{SO}_4(v)\rightarrow\text{J}_2(t)+\text{SO}_2(g)+\text{Na}_2\text{SO}_4(v)+2\text{H}_2\text{O}(v)$	Suhteliselt rahulik reaktsioon aga SO_2 ja joodi aurud on mürgised
NaCN	$2\text{NaCN}(t)+3\text{H}_2\text{SO}_4(v)+2\text{H}_2\text{O}(v)\rightarrow(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(v)+2\text{NaHSO}_4(v)+2\text{CO}(g)$	Suhteliselt rahulik reaktsioon aga CO on mürgine
NaSCN	$\text{NaSCN}(t)+2\text{H}_2\text{SO}_4(v)+\text{H}_2\text{O}(v)\rightarrow\text{COS}(g)+\text{NaHSO}_4(v)+\text{NH}_4\text{HSO}_4(v)$	Äge plahvatus! COS (karbonüülsulfiid) on väga mürgine ja tuleohtlik
HJ	$8\text{HJ}(v)+\text{H}_2\text{SO}_4(v)\rightarrow\text{H}_2\text{S}(g)+4\text{J}_2(g)+4\text{H}_2\text{O}(v)$	Suhteliselt rahulik reaktsioon aga H_2S on mürgine

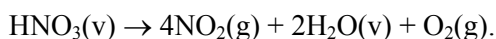
Väävelhappe transpordil märgistatakse teda „söövitav“ (*Corrosive*), samuti kantakse mahutile nimetus „väävelhape“.

7.3. Lämmastikhape (*Nitric Acid*)



Tähtsuselt järgmine tööstuse seisukohalt väävelhappe kõrval on lämmastikhape. Teatavasti kasutatakse teda nitroglütseriini ja trinitrotolueeni (TNT) saamisel, samuti leiab ta kasutamist sünteetilise kiu valmistamisel. Lämmastikhappe kogutoodangust (ca 70%) läheb NH_4NO_3 tootmiseks, mida põhiliselt kasutatakse väetisena. Lämmastikhappe baasil toodetakse muuhulgas ka lõhkeaineid, värvaineid, raketikütuseid jpm. Kontsentreeritud HNO_3 ja HCl segu (mahuvahekorras 1:3) nimetatakse kuningveeks (inglise ja ladina k. *aqua regia*; saksa k. *Königswasser*; prantsuse k. *eau régale*; vene keeles *tsarskaja vodka* = tsaari viin(!))

Veevaba HNO_3 on ebapüsiv, terava lõhnaga, värvusetu vedelik, veest 1,5 korda raskem. Kaubanduslikul kujul on ta sageli kollasest kuni punakaspruuni värvusega vedelik, see on tingitud temas lahustunud lämmastikoksiididest, mis tekib HNO_3 aeglasel lagunemisel, mida katalüüsib näiteks päikesevalgus:

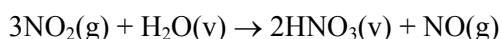
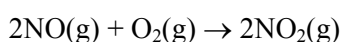
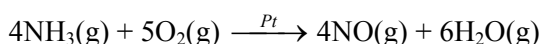


Lämmastikhappe 68,2% kontsentratsioonil vees on tema keemistemperatuur 86°C ja külmumistemperatuur -42°C , tihedus $1,50 \text{ g/cm}^3$. Sellisel teda tavaliselt kaubastatakse kontsentreeritud lämmastikhappe nime all.

Teised kontsentratsioonid on:

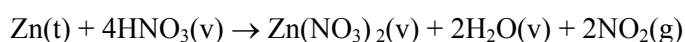
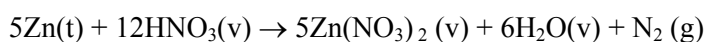
- 97,5% HNO_3 , alla 2% H_2O , alla 0,5% NO_2 , see nimetusega „valge suitsev lämmastikhape“ (*White Fuming Nitric Acid*).
- 86% HNO_3 , alla 5% H_2O , 6-15% NO_2 , see on nimetusega „punane suitsev lämmastikhape“ (*Red Fuming Nitric Acid*).

Lämmastikhappe saamise enamlevinud viis on saada teda ammoniaagist mitmeetapilisel reaktsioonil:

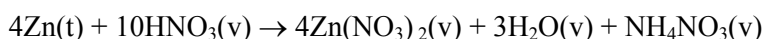


NO läheb tagasi tootmistsükklisse

HNO_3 on väga tugev oksüdeerija, reageerib paljude metallidega. Nahale sattudes sööbiv. Puhta HNO_3 -ga ei reageeri Pt, Rh, Ir, Nb, Zr, Ta ja Au. Al, Fe, ja Cr passiveeruvad konts HNO_3 toimel. Orgaanilised materjalid (riie, paber, puit jm) võivad kontaktist HNO_3 -ga süttida.



Olenevalt HNO₃ kontsentratsioonist võib ta redutseeruda N₂, NO, NO₂, N₂O või NH₃-ni.



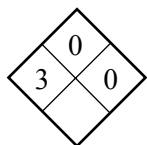
Kuum HNO₃ toimib ka mittemetallidesse nagu süsinik ja väävel.



Lämmastikhappe kokkupuutumisel paljude orgaaniliste ainetega (näiteks tärpentiin, äädikhape, atsetoon, etanool, nitrobenseen, aniliin jms) võib nende oksüdatsiooniga aset leida nii plahvatus kui lihtsalt põleng. Seega ettevaatust, eriti kuumat HNO₃ korral. HNO₃ võib põhjustada ka tselluloosete materjalide isesüttimist, eriti materjalide peenestatud kujul.

Transportimisel kasutatakse märgistusi „Söövitav“ (*Corrosive*), „Oksüdeeriv“ (*Oxidizer*) ja „Mürgine“ (*Poison*) ning lisatakse ka nimetus „Lämmastikhape“.

7.4. Vesinikkloriidhape (soolhape) (*Hydrochloric Acid*)



Vesinikkloriidhape on samuti üks tähtsamaid tööstuses kasutatavamaid happeid. Tuntud on ta ka koduses majapidamises kui puhastav komponent mitmetes segudes. Teda kasutatakse ka pH reguleerijana ujulates. Puhas vesinikkloriidhape on värvitu, „suitsev“, terava lõhnaga vedelik. Temast eralduv vesinikkloriid neelab (seob) õhuniiskust, mille tagajärjel tekibki üliväikestest vesinikkloriidhappe piisakestest koosnev udu, „suits“.

Gaasiline vesinikkloriid lahustub kergesti vees, 1 ruumala vett lahustub 0°C juures 507 ruumala vesinikkloriidi. Lahustumisel eraldub soojust. Kontsentreeritud vesinikkloriidhape (soolhape) sisaldab 37% HCl (tihedus on 1,19 g/cm³, keemistemperatuur on -85°C ja külmumistemperatuur on -115°C, vees lahustuvus 85 g/100g vee kohta).

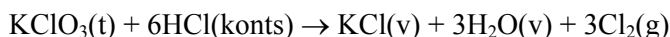
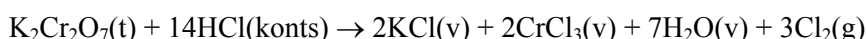
Soolhape on tugev hape, ta on sööbivate omadustega. Soolhape lahustab paljusid metalle, kusjuures eraldub vesinik. Soolhape kuulub inimese ja loomade organismis maomahla koostisse, etendades olulist osa ainevahetusprotsessis.

Soolhappe mahuti avamisel tuleb olla ettevaatlik, eralduv vesinikkloriid on tugevalt ärritava toimega, sissehingamisel tekib ju hingamisteedes soolhape! Vesinikkloriidi sisaldus õhus on limiteeritud. Tabelis 7.5 on iseloomustatud nähteid, mis ilmnevad mitmesuguste HCl sisalduse puhul õhus.

Tabel 7.6. Nähud HCl sissehingamisel.

Vesinikkloriidi (g) konts. õhus [ppm]	Sümptomid
1-5	tundlikkuse tase
5-10	kerge limaskesta ärritus
35	lühiajalisel sissehingamisel hingamisteede ärritus
50-100	taluvuse piir
1000	lühiajalisel sissehingamisel kopsuturse oht

Soolhappe reageerimisel oksüdeerivate ainetega tekib mürgine kloor:

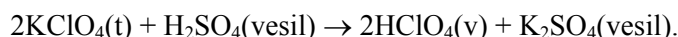


Transpordil tähistatakse veevaba vesinikkloriidi ja vesinikkloriidhapet (soolhapet) kui mürgist gaasi (*Poison Gas*) ja sööbivat ainet (*Corrosive*), vastavalt. Samuti on transpordimahutitele märgitud aine nimetus.

7.5. Perkloorhape (*Perchloric Acid*)

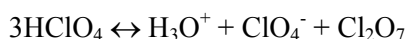


Perkloorhape HClO_4 on samuti tööstuslikult tähtis hape. Teda saadakse järgneva reaktsiooni järgi:



Reaktsioonisegu vaakumdestillatsioonil saadakse värvitu 72,4% HClO_4 lahus vees, mille keemistemperatuur on 203°C , külmumistemperatuur on -18°C ja tihedus $1,7\text{g/cm}^3$. Alla 85% sisaldusega hape on küllalt stabiilne ühend võrreldes 100%-lise perkloorhappega, ta oksüdeerimisvõime on ka väiksem. Vees lahustuvus on väga hea. Kontsentreeritud veevaba HClO_4 on väga tugev oksüdeerija, kontakt enamike orgaaniliste ainetega viib süttimisele või plahvatusse. Ta süütab ka HJ ja SOCl_2 ning oksüdeerib kiiresti Ag ja Au.

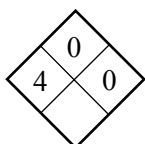
Vedel HClO_4 on dimeriseerunud, talle on iseloomulik tasakaaluline autodehüdratatsioon:



Tuntud on 8 perkloorhappe hüdraati $\text{HClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,25-5,5$). Veevaba HClO_4 käsitlemisel tuleb olla ettevaatlik, samuti hoidmisel. Kunagi ei tohi kõrvuti hoida HClO_4 ja H_2SO_4 pudeleid.

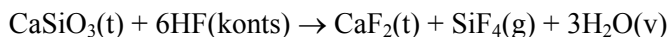
Transpordimärgistus on “Sööbiv” (*Corrosive*) ja “Oksüdeerija” (*Oxidizer*).

7.6. Vesinikfluoriidhape (*Hydrofluoric Acid*)



Vesinikfluoriidhape moodustub vesinikfluoriidi lahustumisel vees (lahustub piiramatult!). Happe valemiks on samuti HF, kuid süsteemis $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ võivad esineda 3 ühendit: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}(\text{H}_3\text{O}^+\text{F}^-)$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HF}(\text{H}_3\text{O}^+\text{HF}_2^-)$ ja $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HF}$. Vesisüsteemist võib eraldada aseptroopsegu (38,2% HF, kt $114,5^\circ\text{C}$). Kaubanduslik hape on tavaliselt 40-50 või ca 70%-line. Kasutusala on laialdane, viimasel ajal on ta rakendust leidnud ka arvutitööstuses.

Vesinikfluoriidhape on värvitu, “suitsev” vedelik. Ta reageerib paljude ainetega, iseloomulik temale on reaktsioonid SiO_2 -ga, mis on klaasi üks komponente.

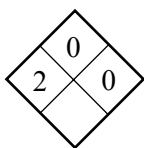


Ta on ainuke klaasi söövitav ühend (gaasiline HF jätab klaasile mati jälje, vesilahus – läbipaistva söövituse).

Vesinikfluoriidhape on nõrk, mitteoksüdeerija hape. Ohtlik on ta ikkagi. Nahale sattunud, võib ta põhjustada sisseimbumisel kudede kärbumist. Seega tuleb kohe ta rohke veega maha pesta ning töödelda salviga, mis koosneb 1 massiosa MgO , 1,3 massiosa rasket mineraalõli ja 3,7 massiosa valget vaseliini (valge petrolaatum). [H.C. Hodge and F.A Smith, Fluorine Chemistry, Vol IV J.H. Simons, ed. New York, Acad. Press, 1965. p 36]. Seda salvi tohib kasutada ainult naha kahjustuse puhul, mitte mingil juhul silmade puhul!. Silmade kahjustuse korral pesta rohke veega vähemalt 15 minutit ja siis pöörduda arsti poole.

Transpordi märgistus on kõigil kolmel (veevaba vesinikfluoriidhape, kontsentratsiooniga alla 60% ja üle 60%) “Sööbiv” (*Corrosive*) ja “Mürgine” (*Poison*). Loomulikult ei tohi teda transportida klaasanumates (söövitab klaasi!), või kui, siis seestpoolt vahatatud selliselt, et kontakt klaasiga on välistatud. Tavaliselt transportitakse teda passiveeritud metallist mahutites nii autodel kui raudteel. Mahutitel on ka happe nimetus.

7.7. Fosforhape (*Phosphoric Acid*)



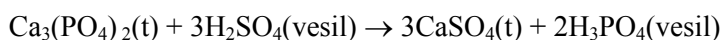
Kuna fosfori oksüdatsiooniaste hapetes võib olla ühest kuni viieni, siis on fosforil rohkem anorgaanilisi oksohappeid kui ühelgi teisel elemendil. Fosfor võib ühes happes esineda ka mitmes oksüdatsiooniastmes, mis veelgi komplitseerib asja. Siin peatume praktiliselt kõige tähtsamal happel, see on ortofosforhape H_3PO_4 (ka lihtsalt fosforhape). Ta on kristalne, läbipaistev vedelik või läbipaistev tahke aine. Tabelis 7.7 on toodud tema olulisemad füüsikalised omadused.

Tabel 7.7. Kontsentreeritud fosforhappe füüsikalisi omadusi.

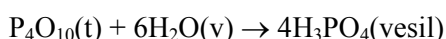
H ₃ PO ₄ kontsentratsioon vees	85% tavaliselt
Tihedus	1,69 g/cm ³
Keemistemperatuur	260°C
Külmumistemperatuur	42°C
Vees lahustuvus	väga hea

Fosforhapete, eriti nende soolade kasutusala on väga lai. Fosforhapet H₃PO₄ ennast kasutatakse näiteks karboniseeritud jookides (koola-joogid sisaldavad ca 0,05% H₃PO₄, pH 2,3; mõnedes õlledes (root bears jm).

Fosforhapet saadakse kaltsiumfosfaadi reageerimisel väävelhappega.



Teda võib saada ka fosfori oksüdatsioonil tekkinud tetrafosfordekaoksiidi reageerimisel veega:



Seda oksidi teatakse tavaliselt fosforhappe anhüdriidina ja kasutatakse teda tööstuses kuivatusainena. Reaktsioon veega on äge ja eksotermiline. Ta ise pole tuleohtlik ent reaktsioonil veega eraldub soojushulk võib põhjustada õnnetust! Seetõttu on tal tuleohtu risk.

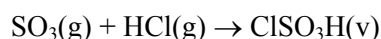
Ohtlik on ta ka nahale sattudes ning eriti silmadele. Fosforhape on keskmisega tugevusega, väheste oksüdeerivate omadustega, ent sööbiv ühend.

Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*) ja aine enda nimetus.

7.8. Kloorsulfoonhape (*Chlorosulfonic Acid*)



Ta on üks tähtsamaid happeid mitmesuguste detergentide, lõhkeainete, värvide jm tootmisel. Kloorsulfoonhape ClSO₃H on “suitsev”, värvitu või helekollane vedelik. Teda saadakse veevaba SO₃ ja vesinikkloriidi vahelisel reaktsioonil:



Mõned füüsikalised omadused on toodud tabelis 7.8.

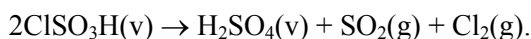
Reaktsioon veega toimub ägedalt:



Tabel 7.8. Kontsentreeritud (veevaba) kloorsulfoonhappe füüsikalisi omadusi.

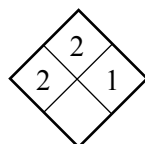
Tihedus	1,79 g/cm ³
Keemistemperatuur	152°C
Külmumistemperatuur	-80°C
Vees lahustuvus	laguneb vees NB! Reaktsioon veega on äge!

Kloorsulfoonhappe mahuti avamisel tekib “suits”, selle põhjuseks on happe reageerimine õhuniiskusega. Hoiduda tuleb temaga kokkupuutest, eelkõige silmi. Kloorsulfoonhape on ka tugevate oksüdeerivate omadustega. Temperatuuri toimet ta aeglaselt laguneb:

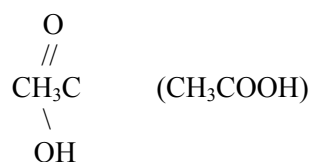


Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

7.9. Äädikhape (*Acetic Acid*)



Äädikhape on tuntud oma lõhna ja ka maitse poolest. Tema 3...6% vesilahuseid kasutatakse söögiäädikana kui maitsestavat ühendit. Keemiatööstuses on ta kasutatav mitmesuguste estrite, värvide, atsetooni, plastide farmaatsiapreparaatide jpm tootmisel. Ta kuulub orgaaniliste hapete (karboksüülhapete) hulka, tema struktuurvalem on:

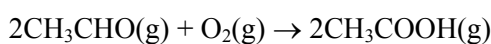
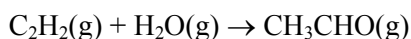


Ta on teravalõhnaline vedelik, esineb looduses mitmesuguste estritena, paljudel juhtudel vaba happena. Äädikhape on tuntud inimkonnale juba iidsest ajast, sest ta tekib lahjendatud alkoholi fermentatiivsel hapendumisel. Tööstuslikult saadi teda varem ka puidu utteveest. Veinis sisalduva etanooli oksüdatsioonil tekib veiniäädikas. Äädikhappe mõned füüsikalised omadused on toodud tabelis 7.9.

Tabel 7.9. Kontsentreeritud äädikhappe füüsikalisi omadusi.

Kontsentratsioon vees	99-100%
Tihedus	1,05 g/cm ³
Keemistemperatuur	118°C
Külmumistemperatuur	17°C
Vees lahustuvus	väga hea
Leekpunkt	43°C
Isesüttimistemperatuur	426°C
Alumine plahvatuspiir	4%
Ülemine plahvatuspiir	16%

Üks levinumaid tööstusliku saamisviise seisneb atsetüleeni ja veeauru omavahelisel reaktsioonil tekkiva atsetaldehüüdi järgnevas oksüdatsioonis gaasifaasis:



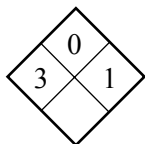
Kontsentreeritud äädikhape tahkestub (kristallub) 17°C juures, see on jää-äädikhape (*Glacial Acetic Acid*).

Äädikhappel pole oksüdeerivaid omadusi ja ta on nõrk hape. Happe dissotsiatsioonil tekivad vesinikioon ja happe anioon. Kontsentreeritud äädikhape on tuleohtlik ühend, vesilahused aga ei ole. Äädikhapet ei hoita oksüdeerivate ainete läheduses, sest mitmed reaktsioonid äädikhappes on märkimisväärselt eksotermilised.

Transpordimärge on "Sööbiv" (*Corrosive*).

Kontsentreeritud hape on ohtlik silmadele (happe aurud!), samuti tekitab põletust nahale sattumisel.

7.10. Naatriumhüdrosiid (*Sodium Hydroxide*)

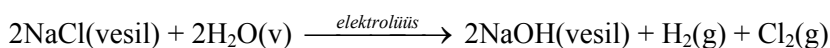


Üks olulisemaid ja levinumaid sööbeleelisi (-aluseid) on naatriumhüdrosiid, vananenud nimega seebikivi, sööbenaatrium, kaustiline sooda (*caustic soda*) (*caustic* inglise k. sööbiv). Teda saadakse NaCl vesilahuse elektrolüüsil. NaOH on valge, väga hügrokoopne, vees hästi lahustuv, valget värvi tahke aine. Ta on tugev leelis, mistõttu nahale sattudes tekitab põletust. Eriti hoiduda silma sattumast. Ta leiab rakendamist vedelkütuste töötlemisel, seebi keetmisel, tekstiili- ja paberitööstuses jm. Koduses majapidamises võib kasutada umbeläinud kraanikausi, kanalisatsioonitoru puhastamiseks (seebistab seina külge kleepunud rasvained).

NaOH ja KOH füüsikalised omadused on toodud tabelis 7.10.

Tabel 7.10. NaOH ja KOH füüsikalised omadused.

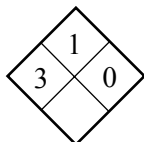
	NaOH	KOH
Tihedus	2,13 g/cm ³	2,04 g/cm ³
Keemistemperatuur	1390°C	1320°C
Sulamistemperatuur	315°C	360°C
Vees lahustuvus	42g/100g H ₂ O-s	107g/100g H ₂ O-s



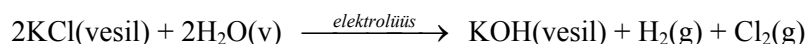
Pikaajalisel säilitamisel söövitab NaOH kontsenteeritud lahus isegi klaasi, moodustades Na-silikaate. Seetõttu ei hoita ega transpordita NaOH klaastaras. NaOH lahustumisel vees eraldub märkimisväärselt soojust (42 kJ/mool), mis võib olla nii mõnegi põlengu põhjuseks. Seetõttu tuleb NaOH hoida eraldatult tule- ja plahvatusohtlikest ainetest.

Transporditakse teda kui sööbivat materjali (*Corrosive*).

7.11. Kaaliumhüdroksiid (*Potassium Hydroxide*)



Teine sööbiv aine on kaaliumhüdroksiid, vananenud nimetustega kaustiline potas (caustic potash), potasleelis (potash lye) ja sööbeleelis. KOH on valge, kristalne, väga hügrokoopne ja vees väga hästi lahustuv aine. Teda saadakse KCl vesilahuse elektrolüüsil.



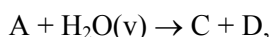
KOH kasutatakse fotograafias, ravimpreparaatide, vedelseepide jt tootmisel. KOH kasutatakse ka elektrolüüdina leelisakudes ning adsorbendina gaaside eraldamisel ja kuivatamisel. Sarnaselt eeltoodud leelisega, söövitab ka KOH kontsenteeritud lahus klaasi. Nahale sattudes tekitab põletushaavu, eriti tuleb hoiduda leelise sattumist silma! See tekitab pöördumatu kahju silma hävingu näol.

KOH füüsikalised omadused on toodud tabelis 7.10. Leeliste võrdlemisel peetakse KOH tugevamaks võrreldes NaOH-ga, mitte küll palju, aga märkimisväärselt!

Transporditakse teda kui sööbivat materjali (*Corrosive*).

8. Veega reageerivate ainete ohtlikud omadused

Vesi võib reageerida mitmete ohtlike ainete nimistusse kuuluvate ainetega. Nendel reaktsioonidel võivad tekkida veelgi tule- ja plahvatusohtlikumad, mürgisemad või sööbivamad ained võrreldes lähteainega. Peale selle kasutatakse vett ju tule kustutamisel, “põlevad” aga keemilised ained! Veest põhjustatud aine lagunemisreaktsiooni nimetatakse hüdrolyüsiks:



kus C ja D on hüdrolyüsi saadused.

Loomulikult ei teki mitte kõikidel hüdrolyüsireaktsioonidel potentsiaalseid ohtlikke aineid. Kuid näiteks vee reageerimisel mõningate metallidega tekib ohtlik gaas – vesinik. Vesi võib olla ohtlik ka sellisel viisil, näiteks absorbeerivad mitmed ained õhuniiskust (neid nimetatakse hügrokoopseteks aineteks). Ühest küljest on see hea, kui neid aineid kasutatakse kuivatusainetena. Teisest küljest võivad nad põhjustada ohtlikke olukordi juhul kui nad absorbeerivad sedavõrd palju niiskust (vett), et säilituskonteinerid hakkavad “üle ajama”. Muidugi juhul kui on õhuniiskuse juurdepääs sellele ainele (halvastisuletud anum, katkine kork, vms).

Mitmed ained on iseeneslikult süttivad kui nendele pääseb ligi õhk (neid nimetatakse pürofoorseteks aineteks, *pyrophoric materials*; nende isesüttivuspiir on $>55^\circ\text{C}$).

Vee kasutamisel ohtlike jäätmete käitlemisel peab tähelepanu pöörama järgmistele asjaoludele:

- äge reaktsioon veega kokkupuutel, eksotermiline ilming;
- võivad moodustada plahvatusohtlikud segud (tekkinud gaaside ohtlikud kontsentratsioonid õhuga);
- võivad tekkida elusorganismidele (eeskätt inimesele) kahjulikud mürgised gaasid, aurud, segud vms, mis ka keskkonda reostavad.

8.1. Leelismetallid

Need on Li, Na, K, Cs, Rb ja Fr. Viimased on kolm on suhteliselt vähe kasutatavad igapäeva elus. Li, Na ja K on aga tööstuslikult tähtsad metallid, mis leiavad keemiatööstuses väga laia kasutust. Leelismetallid on

keemiliselt väga aktiivsed. Õhus oksüdeeruvad nad väga kiiresti. Rb ja Cs plahvatavad õhus põlema. Leelismetalle säilitatakse heksaanis või petooleumis või inertatmosfääris (K, Rb, Cs). Veest eraldub leelismetallide toimele vesinik; alates kaaliumist, leelismetallid ja vesinik süttivad. Leelismetallide reageerimine hapetega kulgeb palju energilisemalt kui veega, mistõttu on võimalikud plahvatused ja metalli süttimine.

Olulisemate leelismetallide füüsikalised omadused on toodud tabelis 8.1.

Tabel 8.1. Li, Na ja K füüsikalisi omadusi.

	Liitium	Naatrium	Kaalium
Tihedus g/cm ³ , 20°C	0,534	0,972	0,819
Sulamistemperatuur	179°C	97,5°C	63,7°C
Keemistemperatuur	1317°C	883°C	760°C
Sulamissoojus	103,2 cal/g	27,2 cal/g	14,6 cal/g
Aurustumissoojus	4680 cal/g	1005 cal/g	496 cal/g
Soojusmahtuvus	0,90 cal/g °C	0,30 cal/g °C	0,19 cal/g °C

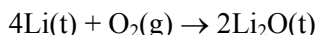
Transportimisel märgitakse “ohtlik märgumisel” (*Dangerous When Wet*).

8.1.2. Liitium (*Lithium*)

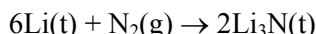


Liitium on hõbevalge, plastiline, kerge metall. Liitium on mõnede ülikergete alumiiniumsulamite koostises, mida kasutab lennukitööstus. Klaasitööstuses kasutatakse teda UV-kiirgust ja röntgenkiirgust läbilaskvate klaasisortide valmistamisel. Liitiumi võimet siduda CO₂ ja veeauru rakendatakse allveelaevades ja lennukis õhu regenereerimisel. Möödunud sajandil võeti vaimuhaiguste ravil kasutusele liitium-ühendid. Mõnede liitiumhalogeniididega (LiBr, LiCl jt) on saadud häid ravitulemusi podagra ja liigestepõletike ravil.

Liitiumi reageerimine veega on aeglasem, võrreldes teiste leelismetallidega, sel puhul tekivad vesinik ei sütti alati. Ei sütti iseeneslikult ka tahke liitium toatemperatuuril õhu ega hapniku atmosfääris. Üle 200°C temperatuuril õhu või hapniku atmosfääris hakkab liitium hõõguma temale iseloomuliku karminpunase värvusega, siinjuures moodustub Li₂O:

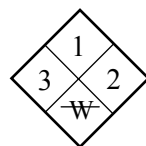


Kuigi lämmastik on suhteliselt väheaktiivne element, reageerib ta liitiumiga juba toatemperatuuril:



Seega pole soovitatav kasutada lämmastikku liitiumi leegi lämmatamiseks.

8.1.3. Naatrium (*Sodium*)



Naatrium on üks levinumaid elemente, teda leidub ka Päikesel ja tähtedevahelises ruumis. Ehedalt looduses teda ei leidu, ühenditest on levinuim naatriumkloriid. Merevees on teda erinevas kontsentratsioonis (keskmiselt 2,5; Balti meres ca 0,6-1,7%; Vahemeres ca 3%, Surnumeres aga ligi 20%). Inimkehas on teda ca 1,5g kehamassi kilogrammi kohta.

Naatrium on hõbevalge kerge metall. Kuumutamisel süttib ta õhus 200°C juures. Naatriumileek on iseloomulikult tugev kollane. Floori ja kloori keskkonnas süttib naatrium juba toatemperatuuril. Ettevaatust reageerimisel veega, nimelt oma kerguse tõttu ta “ujub” ja liigub reaktsioonil tekkiva vesiniku toimele kiiresti vee pinnal.

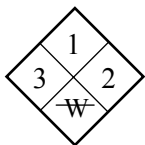
Praktilise tähtsusega on naatriumi ja kaaliumi sulamid (*sodium-potassium alloy*, called NAK[nack]), mis on vedelad isegi toatemperatuuril. Sulamit (23% Na ja 77% K tardub temperatuuril -12,5) kasutatakse soojuskandjana. Aatomireaktoris on soojuskandjaks sulanaatrium, sest Na neelab halvasti neutrone ega aeglusta seega uraani ahelreaktsiooni.

Vaba metalset naatriumit kasutatakse naatriumiauru kujul nn naatriumlambis tänavavalgustuses (kollane naatriumi lamp).

Erinevalt liitiumist ei reageeri naatrium lämmastikuga. Naatriumi põlemisel puhtas hapnikus tekib naatriumoksiidi (Na_2O) ja naatriumperoksiidi (Na_2O_2) segu. Na_2O_2 on tugev oksüdeerija, teda kasutatakse pleegitajana tekstiilitööstuses.

Tuletõrje- ja päästetöötajatel on kasulik teada, et naatriumioonid osalevad osmootse rõhu hoidmisel, säilitavad organismi veerežiimi ja mõjutavad südametegevust ning vererõhku. NaCl on vajalik organismi veesisalduse hoidmisel ja maos vesinikkloriidhappe tekkeks. Veres on 1,970 g Na^+ ühe liitri vere kohta. 0,9% NaCl lahust kasutatakse füsioloogilise lahuseks, vereasendajana. Sellel lahusel on verega ühesugune osmootne rõhk.

8.1.4. Kaalium (*Potassium*)



Kaalium on samuti väga levinud element, looduses on teda siiski mineraalide ja ühendite koostises, vabalt teda ei esine (aktiivne element, aktiivsem kui Li ja Na). Õhu käes ta süttib toatemperatuuril, tema leek on iseloomuliku lilla värvusega. K on hõbevalge, kerge metall, õhu käes kattub metalli pind valge oksüüdide kirmega, millesse kuuluvad K_2O_2 , KO_2 , KOH . Kaaliumi reageerimisel puhta hapnikuga tekib K_2O , mis kohe oksüdeerub edasi superoksiidiks

KO_2 . Superoksiid hüdrolüüsib:



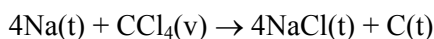
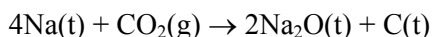
Floori keskkonnas süttib kaalium põlema, kokkupuutel vedela broomiga plahvatab, kuid vedela klooriga reageerib rahulikult. Peenestatult reageerib kaalium joodiga.

Oksüdeerivad ning kontsentreeritud happed reageerivad kaaliumiga plahvatades.

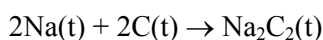
Tähelepanuvääriv on see, et kaaliumi kokkupuude petrooleumiga (*kerosene*) tekitab plahvatuse, samal ajal aga liitiumit ja naatriumit hoitakse petrooleumis!

8.1.5. Leelismetallide leegi kustutamine

Kuna leelismetallid reageerides veega tekitavad tuleohtliku vesiniku, siis ei saa vett kustutusagendina loomulikult kasutada. Selleks otstarbeks on kõlbulikud süsihappegaas ja haloonid. Nende reaktsioonil leelismetallidega tekib süsinikust koosnev "kate":

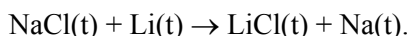


Reaktsioonil toodud näites on tetrakloorsüsinik (Halon 104) kui haloonide "mudel", tema molekuli ehitus on lihtsaim võrreldes teiste, praktilist enamkasutust leidvate haloonidega. Soovitav on kasutada Na või K leegi kustutamisel pulberkustuteid (*dry powder*). Mõned sisaldavad ka grafiiti. Grafiidi osakesed lämmatavad leegi ja juhivad eemale soojust põlemiskohast. Tule kustutamisel võib esineda leelismetalli tükikeste laialipaikumise oht. Tuleb jälgida, et ei jääks "neutraliseerimata" osakesi. Kõrgel temperatuuril, mis kaasneb leelismetalli põlemisega tekib grafiidi ja naatriumi ühend – naatriumkarbiid:



Naatriumkarbiid on kui põlemisjääk, aga ta on ohtlik. Tema reaktsioonil veega tekib tuleohtlik atsetüleen; Na -karbiid võib reageerida ka atmosfääriiniiskusega. Liitiumi leegi kustutamisel võib kasutada liitiumkloriidi sisaldavat pulbrit, millel on hea leeki lämmatav toime. Samuti võib kasutada grafiiti sisaldavat pulbrit, kuid siinjuures tuleb olla sama ettevaatlik kui naatriumleegi juhul, ka siin tekib põlemisjääki liitiumkarbiid, mis on jätkuvalt ohtlik.

Liitiumi leegi puhul ei ole soovitatavad kuivkustutuspulbrid, mis sisaldavad naatriumisooli, sest nad reageerivad keemiliselt liitiumiga. Näiteks kui koostises on NaCl või Na_2CO_3 siis reaktsioonil vabaneb vaba naatrium!



Lõpuks tuleb märkida seda, et D klassi (aktiivsed metallid) tulekahjudel atmosfääri komponentide (hapnik, CO_2 , H_2O) osalusel tekivad vastavadoksiidid, hüdroksiidid või karbonaadid. Osaliselt on neid ka suitsus, mistõttu nad on ohtlikud sissehingamisel, kus nad kahjustavad hingamiselundeid, bronhhe ja kopse.

8.2. Magneesium, zirkoonium, titaan, alumiinium ja tsink

Need metallid on ohtlikud peenestatud ja pulbrilises olekus, mil nad võivad iseeneslikult plahvatada. Seega põhjustavad nad endast nii tule- kui ka plahvatusriski. Risk väheneb kui nende metallide pind on kaetud kaitseva oksiidikihiga. Tabelis 8.2 on toodud mõnede veega reageerivate metallide füüsikalised omadused.

Tabel 8.2. Veega reageerivate metallide füüsikalisi omadusi.

	Mg	Zr	Ti	Al	Zn
Tihedus g/cm ³ , 20°C	1,74	6,5	4,5	2,7	7,4
Sulamistemperatuur, °C	651	1850	1800	660	419
Keemistemperatuur, °C	1107	3578	3262	2056	905
Põlemissoojus, cal/g	88,9	60	104,4	94,5	24,4
Soojusmahtuvus, cal/g·°C	0,25	0,068	0,10	0,21	-
Süttimistemperatuur, °C (pulbrikujul, süüteallikas on)	520	21	480	645	-

8.2.1. Magneesium (*Magnesium*)



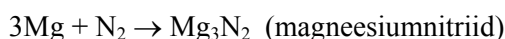
Keemilise aktiivsuse tõttu ei esine magneesium (Mg) lihtainena, vaid ainult ühendite ja mineraalide koostises. Bioelemendina kuulub ta ka elusloodusesse, Mg kuulub näiteks klorofüllü koostisesse.

Magneesium on hõbevalge läikega, väikese tihedusega (tabel 8.2), paramagneetiline ja plastiline metall. Õhus kattub ta õhukese oksiidikihiga, mis takistab metalli edasist oksüdeerumist.

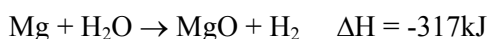
Süütamisel põleb magneesium ereda pimestava leegiga, mille kiirgusspektris on oluline osa ultravioletti kiirgusel. Seda reaktsiooni kasutati varem laialdaselt fotograafias. Põlemisreaktsioon on eksotermiline:



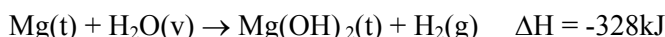
Põlemisel õhus moodustub samaaegselt ka nitriid. Põlemisel 75% Mg-st läheb MgO-ks 25% läheb Mg₃N₂-ks.



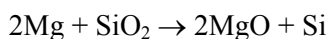
Põleva Mg eripäraks on see, et teda ei saa kustutada ei vee ega liivaga. Veeaurust tõrjub Mg välja vesiniku:



Soojendamisel reageerib veega:

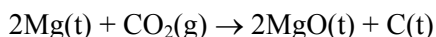


Põleva Mg kustutamisel liivaga reageerib liiv (SiO₂) magneesiumiga:

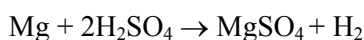
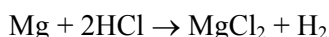


Sellel reaktsioonil tekib ka Mg₂Si, mis on väga reaktsioonivõimeline ühend, HCl toimel eraldub ränihüdriid SiH₄, mis süttib õhus iseeneslikult.

Mg põleb ka CO₂-s, kusjuures eraldub süsinik tahmana:



Mg reageerib energiliselt lahjendatud hapetega:



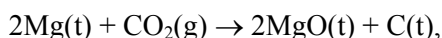
Kontsenteeritud H₂SO₄ ja HNO₃ ei reageeri toatemperatuuril magneesiumiga.

Magneesiumi kerguse tõttu kasutatakse teda sulamites, mis on kerged ja heade mehaanilis-tehnoloogiliste omadustega. Kasutatakse lennunduses, transpordivahendite, tehiskaaslaste ja rakettide konstruktsioonides.

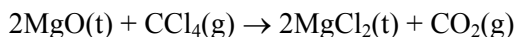
Tuletõrjuja silmadele on väga ohtlik Mg eredas põlemisleegis nähtav UV-kiirgus, samuti tekkiv MgO, mis sisaldub suitsus. Tema sattumisel hingamisteedesse reageerib ta seal veega, moodustades kopsule väga ohtliku Mg(OH)₂.

Mg leegi kustutamisel on kasutatavad spetsiaalsed kuivpulbrid (USA-s Met-L-X või G-1 grafiit).

Haloonide kasutamine ei ole nagu CO₂ kasutaminegi efektiivne. Kuum Mg reageerib CO₂- ga:

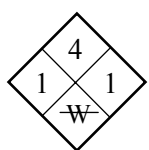


See reaktsioon on eksotermiline, ent soojus ei eemaldu reaktsiooni keskkonnast, saadused on tahked, mitte kuumad põlemisgaasid, mis soojust eemaldaksid. Seega põlemine kestab! Sama lugu on haloonidega:

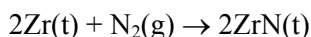
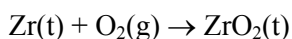


Transpordil märgistatakse teda kui „Põlev tahke aine“ (*Flammable Solid*) juhul kui elemendist üle 50% on tera või lindi kujulisena. Magneesium pulbri transportimisel märgistus on „Ohtlik niiskusega kokkupuutel“ ja „Isesüttiv“ (*Dangerous When Wet / Spontaneously Combustible*).

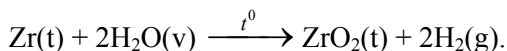
8.2.2. Tsiirkoonium (*Zirconium*)



Looduses tsiirkooniumit (Zr) ei leidu, on mineraalide koostises. Zr on hõbehall läikiv (pulbrina tumehall) väga plastiline metall. Keemiliselt on ta väga püsiv ja korrosioonikindel. Põhikasutusala järgi ongi tuumareaktorite, reaktiivmootorite jm konstruktsioonimaterjal. Zr väikegi lisand teistele metallidele suurendab järsult nende korrosiooni kindlust. Õhus oksüdeerub madalatel temperatuuridel ainult pinnalt, kus tekib tihe ZrO₂ kelme, mis kaitseb metalli. Peenpulbriline Zn on pürofoorne ja süttib õhus toatemperatuuril. Õhus põlemisel toimuvad järgmised reaktsioonid:



Põlemisleek on väga ere, mille pikemaegne vaatamine kahjustab silmi. Veega Zr toatemperatuuril ei reageeri. Temperatuuri tõstmisel toimub reaktsioon kus eraldub vesinik:



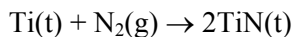
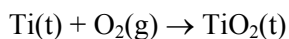
Zr leegi kustutamisel soovitatakse kuiva kaltsineeritud soodat Na₂CO₃ (*dry chemical soda ash*), G-1 grafiiti (USA) või Met-L-X (USA). Vett võib kasutada vaid metalli jahutamiseks. CO₂ ja haloonid reageerivad keemiliselt kuumaga, mistõttu nende kasutamine kustutusainena on ebaefektiivne. Tsiirkooniumi transpordil lähtutakse tema võimalikust kuuest transpordikujust:

1. Zr, kuiv (spiraaltraat, lehed paksusega 18-254 µm);
2. Zr, kuiv (lehed, võrk, spiraaltraat);
3. Zr, pulber, kuiv (mehaaniliselt saadult mõõtmetes 3-53 µm, keemiliselt saadult mõõtmetes 10-840 µm);
4. Zr, pulber, niisutatud (vähem kui 25%, märg olek ei tohi olla märgatav!);
5. Zr jäätmed;
6. Zr suspensioon vedelikus.

Transpordimärke 1. ja 4. puhul on kui „süttiv tahke aine“ (*Flammable Solid*), 2., 3. ja 5. puhul kui „iseenesest süttiv materjal“ (*Spontaneously Combustible*) ja 6. puhul kui „süttiv vedelik“ (*Flammable Liquid*).

8.2.3. Titaan (*Titanium*)

Titaan (Ti) sisaldavaid mineraale tuntakse üle 100. Ta on looduses väga levinud, esinedes mitmetes vääriskivides (safiiri sinine värvus tuleneb titaanist). Titaan on hõbevalge kerge metall (~57% terase tihedusest), ta on tugev ja plastiline, korrosioonikindel, püsiv merevees, paljudes leelistes ja hapetes, püsiv nii madalatel kui kõrgetel temperatuuridel. Õhus tekib tema pinnale õhuke kaitsev TiO₂ kelme. Ti on vastupidav korrosioonile õhus kuni temperatuurini ~600°C. 1200°C juures süttib (nii õhus kui ka lämmastikus). Peenpulbriline titaan on pürofoorne metall, tekitades nii tule- kui plahvatusrisiki. Õhus põledes tekib segu oksiidist ja nitriidist:



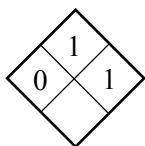
Kustutamisel soovitatakse kuiva kaltsineeritud soodat Na_2CO_3 , Met-L-X (USA) või G-1 grafiiti (USA). Vee, CO_2 ja haloonide kasutamine on ebaefektiivne samadel põhjustel, mis eespool kirjeldatud Zr ja Mg puhul.

Transporditakse titaani kolmel viisil:

1. titaani pulber, kuiv mehaaniliselt peenestatud mõõtmetes 3-53 μm , keemiliselt – 10-840 μm ;
2. titaan pulber, niiske (mitte enam kui 25%, märg olek ei tohi olla märgatav!); mehaaniliselt peenestatud <53 μm , keemiliselt - <840 μm ;
3. Käsngas (urbne) titaan graanulites või pulbrina.

Märgistused on: 1. puhul kui „Isesüttiv“ (*Spontaneously Combustible*). 2. ja 3. puhul kui „Süttiv tahke aine“ (*Flammable Solid*).

8.2.4. Alumiinium (*Aluminium*)



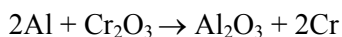
Alumiiniumi (Al) keemilise aktiivsuse tõttu leidub teda ainult ühenditena. Veevaba Al_2O_3 esineb värvuseta korundina (nim leukosafiiriks). Vääriskivid rubiin ja safiir on korundi erivormid, mis sisaldavad lisandelemente kui värviantjad. Punases rubiinis on lisandiks Cr-ioonid, sinises safiiris Fe- ja Ti-ioonid, nn idamaa smaragdise – V- ja Co-ioonid.

Läbipaistmatut ja tumeda värvusega korundi nimetatakse smirglikiks. Al on hõbevalge läikega kerge plastiline metall (rauast ca 3 korda kergem). Teda saab valtsida õhukeseks leheks ja tõmmata traadiks. Tema elektrijuhtivus on ca 60% vase omast, soojust juhib ta 3 korda paremini kui raud. Õhus kattub ta õhukese (10^{-3} mm) kaitseva oksiidikihi. Vaatamata sellele kihile peegeldab Al pind tagasi umbes 90% temale langevast valgusest. Al on keemiliselt aktiivne metall. Oksiidikiht takistab siiski vee ja mõnede hapete mõju metallile, see võimaldab meil iga-päeva elus kasutada alumiiniumist nõusid.

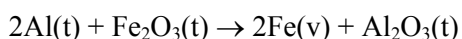
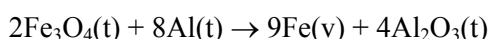
Al kuumutamisel reageerib hapnikuga, reaktsioon on väga eksotermiline, temperatuur tõuseb kuni 3 000°C-ni.



Alumiinium reageerib paljude metallioksiididega, mille tekkeentalpiad on väiksemad kui Al_2O_3 tekkeentalpia, seejuures redutseerub vastav metall:



Alumotermiat kasutatakse raskeltsulavate metallide tootmisel. Al-pulbri ja raudoksiidi segu nimetatakse termiidiks (thermite) ja kasutatakse termiitkeevitusel



Temperatuur tõuseb (2 200°C) sedavõrd, et raud sulab (1 535°C) (eraldub valge helendusega sula raud). Tähtsamad kergsulamid, mida kasutatakse auto-, lennuki- ja raketiehituses, samuti keemiatööstuse aparatuuris jm.

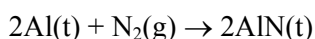
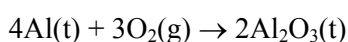
Duralumiinium (Al, 4% Cu, 0,5-1% Mg, Mn, Si), terase tugevusega, kuid 3 korda kergem.

Silumiin (Al, 10% Si), happekindel sulam.

Magnaalium (Al, 10-30% Mg), väga korrosioonikindel sulam.

Tolmpeen Al pulber on korrosioonikindel ning hea peegeldusvõimega värvipigment, millega värvitakse nafta- ja gaasihoidlaid. Kui sulatatud alumiiniumisse lisata Ti- või Zr-hüdriidi, siis nende lagunemisel eralduva vesiniku tõttu moodustuvad sulatatud massi suletud poorid. Tehnikas nimetatakse saadust vahtalumiiniumiks, ta on 2-4 korda veest kergem ja halb soojusjuht. Perspektiivne ehitusmaterjal!

Puhas Al on pürofoorne, seega nii tule- kui plahvatusrisk. Õhus põledes moodustub oksiidi ja nitriidi segu:



Alumiiniumi põlengu kustutamisel on kasutatavad jällegi kuiv kaltsineeritud sooda Na_2CO_3 , Met-L-X (USA) või G-1 grafiit (USA). Vee, CO_2 ja haloonide kasutamine on ebaefektiivne varemkirjeldatud põhjustel.

Alumiiniumpulbrit transporditakse kahel kujul:

1. Al pulber, kaetud (*coated*) (vähem kui 20% Al pulbrit, osakeste suurus $<250 \mu\text{m}$);
2. Al pulber, katmata (*uncoated*).

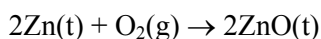
Mürgistus 1. juhul on „Süttiv tahke aine“ (*Flammable Solid*) ja 2. juhul kui „Ohtlik märgumisel“ (*Dangerous When Wet*).

8.2.5. Tsink (*Zinc*)

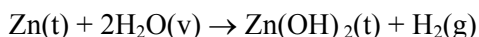
Tsink (Zn) on suhteliselt levinud metall. Ta on sinaka varjundiga hõbevalge, keskmisega kõvadusega habras raskemetall. Kõrgemal temperatuuril ($100\text{-}150^\circ\text{C}$) muutub ta plastiliseks, $200\text{-}250^\circ\text{C}$ juures muutub aga rabadaks (pulbristub!). Zn on suhteliselt kergesti sulav ja lenduv metall. Ta moodustab sulameid paljude teiste metallidega, näiteks vasega (inglise k. brass – messing ehk valgevask (Cu + 20-50% Zn) oli teada sumeritel kolmandal aastatuhandel enne Kristust; Aristoteles iseloomustab messingit kui Indias valmistatud metalli, mis erineb kullast ainult maitse poolest!). Tuntud on ka pronks (Cu + ca 15% Zn).

Kompaktne Zn tuhmub õhus aeglaselt tema pinnale tekkiva ZnO kaitsva kelme tõttu. Niiskes õhus CO_2 kaastoimel toimub metalli aeglane korrosioon.

Kuum tsingitolm (inglise k. zinc ash) on pürofoorne metall (tule- ja plahvatusrisk). Õhu käes põledes tekib ainult oksiid, tsink nitriidi ei teki:



Niiskuse juuresolek katalüüsib tsingitolmu iseeneslikku süttimist. Tsingipulber aga reageerib veega aeglaselt vesiniku moodustumisega:



Zn on mitmekülgse mõjuga bioelement. Ta on vajalik elusorganismide (sh inimese) elutegevuses, ta on oluline DNH replikatsioonis ja RNH polümeraaside toimimisel, valgusünteesis ja paljudes metabolismireaktsioonides. Zn osaleb rakkude replikatsioonis ning immuunprotsessis. Tuntud on üle 300 Zn sisaldava metallensüümi. Zn on oluline mikroelement kõigis uuritud bioloogilistes süsteemides. Inimese ööpäevaseks Zn vajaduseks on kuni 15 mg. Ka inimeste puhul on tsingivajak hästi tuntud. Suuremates kogustes on Zn lahustuvad ühendid mürgised. Lihtainena (kompaktse metallina) on Zn vähemürge, kuid tsinkanumates (näiteks tsinkpangedes) ei tohi hoida toitu (eriti happelist). Lahustuvad Zn-soolad kahjustavad eriti maksa (ohtlikud on ka vees lahustumatud ühendid, mis organismi sattudes lahustuvad mao soolhappe toimel). Lihtainena on Zn mürgine aurudena ja tolmana.

Zn leegi kustutamisel soovitatakse kuiva kaltsineeritud soodad Na_2CO_3 , , Met-L-X (USA) või G-1 grafiiti (USA). Vee, CO_2 ja haloonide kasutamine on ebaefektiivne varemkirjeldatud põhjustel.

Metallilise tsingi transpordi vormid on: tsingitolm või tsingi pulber, erinevus on osakeste peensusastmes. Mõlemil puhul märgistatakse kui „Ohtlik märgumisel“ (*Dangerous When Wet*) ja „Isesüttiv“ (*Spontaneously Combustible*).

8.3. Metallorgaanilised ühendid (*Organometallic Compounds*)

Metallorgaanilised ühendid on sellised ühendid, mis sisaldavad molekulis vahetult süsiniku aatomiga seotud metalli aatomit (Met-C), siia kuuluvad ka boor- ja räniorgaanilised ühendid (B-C, Si-C). Metallorgaanilised ühendid erinevad orgaaniliste hapete sooladest, milles metall on seotud hapniku või väävliga. Soolasid ja soolataolisi ühendeid ei loeta metallorgaanilisteks ühenditeks. Neid kasutatakse polümerisatsiooni-reaktsioonidel (katalüsaatorid) ning mitmete selliste orgaaniliste ühendite sünteesil, mida lihtmeetoditega pole võimalik (või on raske) sünteesida. Tuntud on peaaegu kõikide metallide orgaanilised ühendid. Tööstuslikult toodetakse ca 50 metallorgaanilist ühendit, mis sisaldavad 1-10 süsiniku aatomit metallorgaanilises ühendis (tabel 8.3).

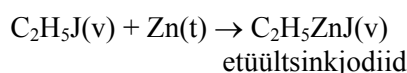
Tabel 8.3. Mõnede metallorgaaniliste ühendite omadusi.

Keemiline nimetus	Valem	Omadused
Trimetüülalumiinium	$\text{Al}_3(\text{CH}_3)_3$	Värvitu vedelik, laguneb vees ja detoneerub; külmub $15,4^\circ\text{C}$ juures, õhu käes isesüttiv, aurud lagunevad 150°C juures
Dimetüülkadmium	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	Värvitu, kopitanud lõhnaga vedelik, laguneb plahvatades 100°C juures, külmub $-4,2^\circ\text{C}$ juures, pürofoorne, laguneb vees
Tetrametüültina	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	Värvitu, kergestilenduv vedelik, vees lahustumatu, stabiilne õhus ja õhuniiskuses; külmub -53°C juures, termiliselt stabiilne kuni 400°C -ni.
Tri(isobutüül)alumiinium	$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	Värvitu vedelik, pürofoorne, külmub 1°C juures, üle 75°C termiliselt ebastabiilne, vee suhtes reaktiivne

8.3.1. Dietüülsink (*Diethylzinc*)



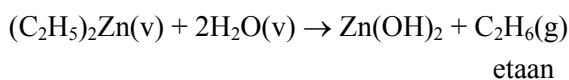
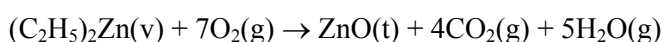
Üks esimesi sünteesitud metallorgaanilisi ühendeid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$. Ta on värvitu ilge lõhnaga vedelik, keemistemperatuuriga 46°C . Oksüdeerub kergesti õhuhapniku toimel, süttib õhuga kokkupuutudes. Teda saadakse kaheetapilisel sünteesil etüülsinikjodiidist:



Teda kasutatakse teiste metallorgaaniliste ühendite sünteesil ja eteeni polümerisatsiooni katalüsaatorina.

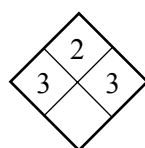
Tal on tüüpilised metallorgaaniliste ühendite omadused, vee suhtes reaktiivne ja pürofoorne.

Õhus süttib iseeneslikult ja veega toimub tormiline reaktsioon:



Dietüülsinki tuleb hoida õhu ja niiskuse eest kaitstult. Transpordil märgistatakse kui „Isesüttiv“ (*Spontaneously Combustible*).

8.3.2. Tetraetüülpüü (*seatina*) (*Tetraethyllead*)



Üks tuntumaid metallorgaanilisi ühendeid $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Ta on värvitu, mürgine, õlikas küllalt meeldiva lõhnaga vedelik, keemistemperatuur üle 200°C .



Ta on tuntud antidetonaator, kasutatav bensiini lisandina. Mõne milliliitri lisamisel liitrile bensiinile suurendab selle detonatsioonikindlust (etüleeritud bensiin). Tema põlemisel tekib pliioksiid:

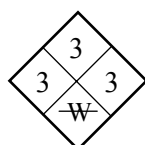


Sisepõlemismootori väljalaske gaasidega paiskub keskkonda mürgine pliiühend (PbO). Kaasajal kasutatakse antidetonaatoritena teisi, keskkonnale kahjutumaid ühendeid.

Tetraetüülpüü ei ole pürofoorne ning veega ei toimu tormilisi reaktsioone, tema mürgisus seisneb vedeliku või tema aurude kokkupuutel elusorganismiga (nahk, hingamisteed). Kustutusvahenditest on tema põlengu korral kasutatavad nii vesi kui CO_2 . Ettevaatust: põlemisgaasid sisaldavad mürgiseid (Pb) ühendeid.

Transpordil märgistatakse teda kui „Mürk“ (*Poison*).

8.3.3. Alumiinium alküülühendid (*Aluminium Alkyl Compounds*)



Tuntumad alumiiniumorgaanilised üendid on trimetüülalumiinium ja tri(isobutüül)alumiinium, nende omadused olid toodud tabelis 8.3. Neid kasutatakse polümerisatsioonireaktsioonidel katalüsaatoritena.

Nad on pürofoorsed ja veega toimuvad tormilised reaktsioonid, nad on väga mürgised. Põlemisreaktsioonid on väga eksotermilised. Pürofoorsed omadused on kasutatud ära sõjaväe raketites (näiteks trietüülalumiinium tihendatud polüisobutüleeniga).

Transpordimärgistus on „Isesüttiv“ (*Spontaneously Combustible*).

8.3.4. Metallorgaaniliste ühendite põlengu kustutamine

Nagu varem kirjeldatud võib tetraetüülplii leeki kustutada nii veega kui CO₂-ga. Teiste puhul on vesi täiesti välistatud, kasutatakse kuiva liiva, diatomiit pinnast (*diatomaceous earth*) või G-1 grafiiti (USA). Põleng kaetakse eelnimetatud absorbendiga mõne sentimeetrise kihiga ja eemaldatakse põlengukohast, ohutus kohas töödeldakse seda massi veega keemilise reaktsiooni katkestamiseks.

Väikese ainekoguse põlemisel võib kasutada CO₂. Siinjuures tuleb jälgida, et CO₂ kataks kogu põleva aine. Vastasel korral ligipääsetav õhk (ja niiskus selles) soodustavad põlengu jätkamist.

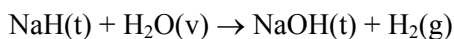
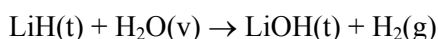
Metallorgaaniliste ühendite põlemisel toimub suur soojuse eraldumine. Kõrge temperatuuri tõttu peab kasutama erikaitseriietust, mis peegeldavad kiirgussoojust.

8.4. Metallihüdriidid (*Metallic Hydrides*)

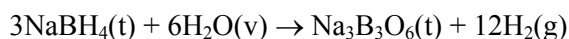
Tööstuslikult on tuntumad leelismetallide, alumiiniumi ja boorhüdriidid (ühendid vesinikuga). Neid kasutatakse taandajatena (reduktseerijatena) paljudes tööstuslikes sünteesides. Nad on suhteliselt stabiilsed ühendid, nende ohtlikkus seisneb veega reageerimises, sealhulgas atmosfääri niiskusega. Reaktsioonidel tekkiv vesinik on tuleohtlik. Ohtlikud on ka nende reaktsioonid oksüdeerijatega. Kõik hüdriidid on tuleohtlikud.

Tuntumad ja lihtsamad hüdriidid on leelismetallide hüdriidid, liitium- ja naatriumhüdriidid (LiH, NaH).

Veega toimuv reaktsioon on äge:

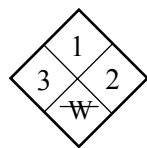


Tööstuslikult tähtsad on ka leelismetallide boorhüdriidid (liitium- ja naatriumtetrahydroboraadid), nende reaktsioonil veega tekib samuti tuleohtlik vesinik:

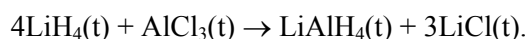


Alumiinium hüdriididest on tuntud alumiiniumhüdriid AlH₃, mis on ebastabiilne kergesti oksüdeeruv ühend:

Orgaanilises sünteesis reduktseerijatena kasutatavad on ka liitiumalumiiniumhüdriid (LiAlH₄) ja alumiiniumboorühendid [Al(BH₄)₃].

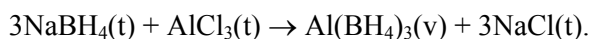


Liitiumalumiiniumhüdriid saadakse liitiumhüdriidist (puhtalt valge tahke aine, mis seismisel aeglaselt muutub hallikaks) ja veevaba alumiiniumkloriidist:

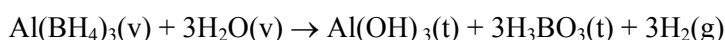


Veega toimub äge reaktsioon: $\text{LiAlH}_4(t) + 4\text{H}_2\text{O}(v) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(t) + \text{LiOH}(t) + 4\text{H}_2(g)$.

Alumiiniumboorhüdridi saadakse naatriumboorhüdridi ja veevaba alumiiniumkloriidist:



Al(BH₄)₃ on väga lenduv vedelik, mis õhu käes on isesüttiv. Veega toimub samuti äge reaktsioon

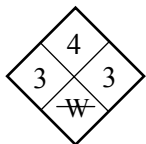


Eeltoodud metallihüdriidide põlengu kustutamisel võib kasutada kas lupja (CaO) (*lime*) või lubjakivi (*limestone*, CaCO₃) või NaCl baseeruvat sobilikku pulbrit.

Metallhüdriidid reageerivad veega, CO₂-ga, N₂-ga ja haloonainetega, mistõttu pole nad metallhüdriidide põlengu kustutamisel kasutatavad.

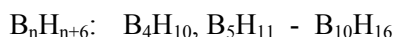
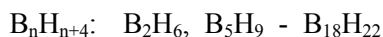
Transpordil märgistatakse leelismetallide hüdrüide ja boorhüdrüide kui “Ohtlik märgumisel” (*Dangerous When Wet*); samuti alumiinium hüdrüidi, liitiumalumiiniumhüdrüidi puhul. Nende eetilaste puhul aga lisandub märg “Tuleohtlik vedelik” (*Dangerous When Wet, Flammable Liquid*). Alumiiniumboorhüdrüidi transpordimärke on “Isesüttiv” (*Spontaneously Combustible*).

8.5. Boorhüdrüid (*Boron Hydrides*)



Vesiniku ja mittemetalli ühendeid nimetatakse **hüdrüidideks**. Lihtsam on vesi, mis koosneb H-st ja O-st. Tabelis 8.4 on toodud mõnede hüdrüidide omadusi.

Boori ühendeid vesinikuga nimetatakse boraanideks ehk boorhüdrüidideks, nad sisaldavad molekulis 2-20 boori aatomit. Boraane võib rühmitada kahte homoloogilisse ritta:

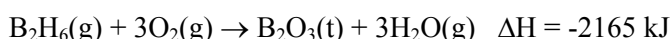


Madalamad boraanid (B_2, B_4) on gaasid, keskmised (B_5) on vedelikud ja kõrgemad (B_{10}, B_{12}) on tahked, kristalsed ained. Boraanid on ebameeldiva lõhnaga väga mürgised (närvimürk) ained.

Tabel 8.4. Mõnede tähtsamate hüdrüidide omadusi.

Aine	Valem	Ohtlikud omadused
Vesiniksulfiid (<i>hydrogen sulphide</i>)	H ₂ S	Väga ohtlik sissehingamisel, väga tuleohtlik
Ammoniaak (<i>ammonia</i>)	NH ₃	Terava, ärritava lõhnaga, väga mürgine, keskmise tuleohtlikkusega
Fosfiin (<i>phosphine</i>)	PH ₃	Väga mürgine sissehingamisel, isesüttiv
Metaan (<i>methane</i>)	CH ₄	Tule- ja plahvatusohtlik
Arsiin (<i>arsine</i>)	AsH ₃	Väga mürgine, isesüttiv
Vesinikkloriid (<i>hydrogen chloride</i>)	HCl	Väga mürgine sissehingamisel, ärritava toimega
Vesinikfluoriid (<i>hydrogen fluoride</i>)	HF	Väga mürgine sissehingamisel, ärritava toimega

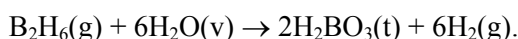
Paljud boraanid on termiliselt ebastabiilsed. Nad lagunevad booriks ja vesinikuks 300°C-st kõrgematel temperatuuril. Boraanide põlemisreaktsioon on väga eksotermiline. Näiteks diboraan põleb (roheline leegiga), tema reaktsioonientalpia on väga kõrge (tähelepanuväärne on siinjuures madal molekulmass):



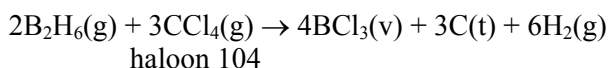
Teda kasutatakse raketikütusena.

Tetraboraan ($B_{10}H_{14}$) ja pentaboraan (B_5H_9) on mürgised vedelikud. Tetraboraan on juba toatemperatuuril isesüttiv, pentaboraan süttib 150°C juures.

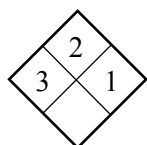
Diboraan reageerib õhuniiskusega, kusjuures tekib tuleohtlik vesinik:



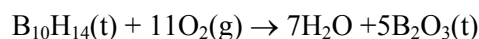
Kustutustöödel võib vett kasutada konteinerite jahutamisel. Leegi kustutamisel võib kasutada boori suhtes inaktiivseid CO₂ ja N₂. Haloonide kasutamine on ebaefektiivne, sest toimub reaktsioon:



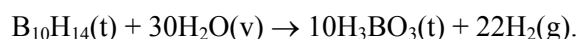
Diboraani transpordil märgistatakse teda kui “Mürk” (*Poison*), “Mürgine gaas”, “Tuleohtlik vedelik” (*Poison Gas, Flammable Gas*).



Stabiilsem boraanidest on dekarboraan $B_{10}H_{14}$. Ta on väga mürgine, valge tahke aine, mis aeglaselt aurustub toatemperatuuril. Aurud on läbitungivad, kirbe lõhnaga ja süttivad temperatuuril 80°C.



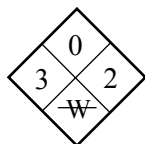
Dekarboraani hüdroolüüs on aeglasem kui diboraanil:



Kustutusainena otstarbekas kasutada CO_2 , väikese põlengu puhul võib ka vett kasutada. Haloonide kasutamine on ebaotstarbekas, kuna toimub nendevaheline reaktsioon. Tuletoõrjujad peavad arvestama dekarboraani väga mürgise toimega.

Transpordimärke on “Tuleohtlik aine” ja “Mürk” (*Flammable Solid, Poison*).

8.6. Metalliperoksiidid (*Metallic Peroxides*)



Peroksiidid, hüperoksiidid ja osoniidid kuuluvad hapnikuühendite hulka. Peroksiidides esineb side -O-O-, mis on suhteliselt ebapüsiv. Seepärast eraldub reaktiivide toimel või kuumutamisel neist kergesti hapnikku. Hapnikuühendites eristatakse järgmisi ioone:

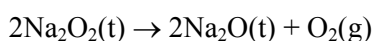
O^{2-} oksiidioon (CaO , MgO)

O_2^{2-} peroksiidioon (CaO_2 , BaO_2)

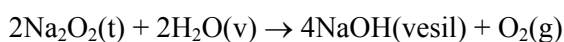
O_2^- superoksiid e. hüperoksiidioon (KO_2 , RbO_2)

O_3^- osoniidioon (KO_3)

Nad on ohtlikud kui tugevad oksüdeerijad, metalliperoksiidid on ka veega väga reaktsioonivõimelised. Tööstuslikult on tähtsamad leelis- ja leelismuldmetallide peroksiidid. Naatrium- ja baariumperoksiidide kuumutamisel nad lagunevad, tekivad vastavad oksiidid ja hapnik:



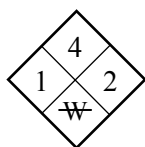
Metalliperoksiidid on tugevad oksüdeerijad. Veega reageerimisel tekib vesinikperoksiid või hapnik:



Metalliperoksiidide säilitusmahutid peavad olema hermeetiliselt suletud, vältimaks õhuniiskuse kontakteerumist peroksiidiga. Metalliperoksiidid küll ei põle, aga nad osalevad põlemisel, temperatuuri tõusul nad lagunevad andes põlemistsoodustavaid hapnikku.

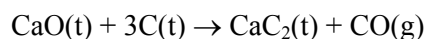
Liitiumi-, naatriumi-, kaaliumi-, magneesiumi-, kaltsiumi- ja baariumperoksiide transporditakse kui “Oksüdeerija”-id (*Oxidiser*), baariumperoksiidi puhul lisandub märke “Mürk” (*Poison*).

8.7. Metallikarbiidid ja fosfiidid (*Metallic Carbides and Phosphides*)



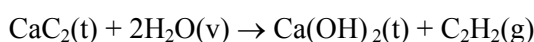
Karbiidioonid on C_2^{2-} , C^{4-} või C_3^{4-} , nende ühinemisel metallidega, tekivadki metallikarbiidid. Tuntud on mitmed karbiidid, ent tuntuim on siiski kaltsiumkarbiid CaC_2 .

Kaltsium karbiid on värvusetu tahke aine, tehniline saadus on hallikaspruuni värvusega. Teda saadakse lubja ja söe segu kuumutamisel elektriühjus temperatuuril 2 000-2 500°C

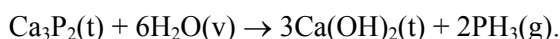


Kaltsiumkarbiidi kasutatakse atsetüleeni ja kaltsiumtsüanamiidi (väetis) tootmisel (CaNCN).

Kaltsiumkarbiidi ja vee vahelisel reaktsioonil tekib atsetüleen:



Tööstuslik kaltsiumkarbiid sisaldab lisandina veidi kaltsiumfosfiidi, mis sisaldab metalli ja fosfiidiooni (P^{3-}). Viimane on samuti väga reaktiivne vee suhtes, reaktsioonil tekib mürgine fosfaan.



Fosfaanid (vananenud nimetusega fosfiinid) on fosfori ühendid vesinikuga. Neist lihtsaim ongi fosfaan PH_3 , ehk monofosfaan. Ta on värvusetu roiskunud kala lõhnaga, väga mürgine gaas (keemistemperatuur $-87,4^\circ\text{C}$, sulamistemperatuur $-133,8^\circ\text{C}$). Fosfaan lahustub vees ja orgaanilistes lahustites, ta on tugev redutseerija. Temperatuuril üle 100°C süttib PH_3 õhus, isesüttimine toimub ka toatemperatuuril kui gaas sisaldab difosfaani (P_2H_4).

Põlengu puhul vee kasutamine võib metalli metalli karbiidide ja fosfiidide põlemist intensiivistada. CO₂ ja haloonide kasutamine on tavaliselt ebaefektiivne kui põlengu on põhjustanud vee juurdepääs. Seetõttu tuleb metallkarbiidide ja -fosfiidide hoida hermeetiliselt suletud mahutites.

Transpordil märgistatakse kui "Ohtlik märgumisel" (*Dangerous When Wet*).

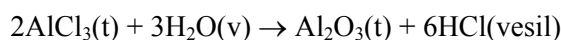
8.8. Mõned veega reageerivad metallide ja mitte-metallide kloriidid (*Water-Reactive Metallic and Nonmetallic Chlorides*)

Paljud kloori ja metalli või mittemetalli sisaldavad ühendid reageerivad ägedalt veega, tekkiv vesinikkloriid ongi nende ainete puhul ohtlikuks riskiks. Kloorvesinik gaas on mürgise ja ärritava toimega. Tema vesilahusel (soolhappel) on sööbivad omadused (tugev mineraalhappe).

8.8.1. Veevaba alumiiniumkloriid (*Anhydrous Aluminium Chloride*)

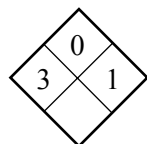


Veevaba AlCl₃ on suurepärase katalüsaatori orgaanilises sünteesis. Ta on valgest kollase värvuseni tahke aine. Veega toimub äge reaktsioon, kus tekib soolhape.

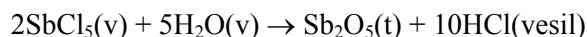


Transpordimärke on "sööbiv" (*Corrosive*).

8.8.2. Veevaba antimoon pentakloriid (*Anhydrous Antimony Pentachloride*)



Veevaba SbCl₅ on veega hästi reageeriv aine, reaktsioonil tekib soolhape.



SbCl₅ on oranzikas, õlikas vedelik. Erilist kasutamist ta ei leia.

Transporditakse kui "Sööbiv aine" (*Corrosive*).

8.8.3. Boortrikloriid (*Boron Trichloride*)

BCl₃ on värvitu "suitsev" vedelik, keemistemperatuuriga 18°C. Teda kasutatakse orgaanilistes sünteesides katalüsaatorina ja lähteainena boorühendite sünteesil. Veega reageerides ta laguneb, tekivad boorhappe ja soolhappe.



Transpordil märgistatakse teda kui "Mürkgaas" ja "Sööbiv aine" (*Poison Gas, Corrosive*).

8.8.4. Fosfor oksikloriid (*Phosphorus oxychloride*)



Sageli nimetatakse teda ka fosforüülkloriidiks. Ta on värvitu, "suitsev", ebameeldivat kirbe lõhnaga vedelik. Tema valem on POCl₃, teda kasutatakse kloreeriva ainenä, katalüsaatorina ja tuld aeglustava ainenä. Veega reageerides laguneb:



Transpordil märgistatakse kui "Sööbiv" ja ka "Mürk" (*Corrosive, Poison*).

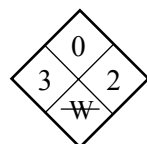
8.8.5. Fosforpentakloriid (*Phosphorus Pentachloride*)

Ta on kollasest kuni rohelise värvuseni tahke aine, valemiga PCl₅. Teda kasutatakse kloreeriva ja vett siduva ainenä. Veega reageerides tekivad fosfor oksikloriid ja soolhappe.



Transporditakse kui sööbivat ainet (*Corrosive*).

8.8.6. Fosfortrikloriid (*Phosphorus Trichloride*)



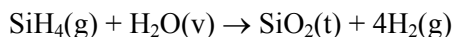
Ta on värvitu, "suitsev" mürgine vedelik. Teda (PCl₃) kasutatakse kloreerimisel, katalüsaatorina, fosforoksikloriidi saamisel, kütuse lisandina ja värvides. Ta hüdrolyüsib vees, lahustub paljudes orgaanilistes lahustes.



Transpordil märgistatakse kui “Sööbiv” ja “Mürgine” (*Corrosive, Poison*).

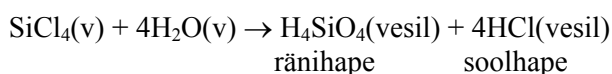
8.8.7. Ränitetrakloriid ja räniorgaanilised ühendid

Ränivesinikud ehk silaanid $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ on küllastunud süsivesinike (alkaanide) analoogid, vastavatest süsinikuühenditest ebapüsivamad. Kõrgeim tuntud silaan on oktasilaan Si_8H_{18} . Monosilaan SiH_4 ja disilaan Si_2H_6 on värvusetud ebameeldiva lõhnaga gaasid, ülejäänud silaanid – värvusetud, mürgised ja väga lenduvad vedelikud, väga ebameeldiva lõhnaga, pürofoorsed. Juba Si_2H_6 plahvatab õhuga kokkupuutel, kui $n = 3$, toimub tugev plahvatus. Silaanid on head redutseerijad, hüdroolüüsuvad eriti hästi leeliskeskkonnas:



Halogeenidega reageerivad silaanid plahvatades. Ränihalogeniide vaadeldakse kui silaanide derivaate.

Ränitetrakloriid (SiCl_4) on värvusetu, “suitsev” vedelik, keemistemperatuuriga $57,6^\circ\text{C}$, tihedus $1,48 \text{ g/cm}^3$. Hüdroolüüs sub vees:

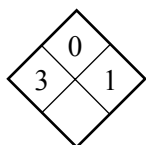


Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

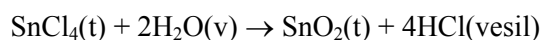


Metüültriklorosilaani ($\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$) transpordimärke on “Tuleohtlik vedelik”, “Mürgine” ja “Sööbiv” (*Flammable Liquid, Poison, Corrosive*).

8.8.8. Veevaba tinatetrakloriid (*Anhydrous Stannic Tetrachloride*)



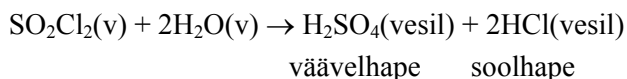
Tuntud ka lihtsalt tina(IV)kloriidina (SnCl_4). Ta on värvitu, õhu käes hüdroolüüsi tõttu “suitsev” vedelik, tugev oksüdeerija. Kasutatakse katalüsaatorina, kangaste immutamisel, valgustundlikes paberites, analüütilises keemias. Lahustub etanoolis, dietüületris jm, lahustab S, P ja halogeene.



Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

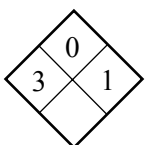
8.8.9. Sulfonüülkloriid (*Sulfonylchloride*)

Vanem nimetus oli sulfuriüülkloriid (*sulfurychloride*), tema valem on SO_2Cl_2 . Saadakse teda SO_2 ja Cl_2 vahetel fotokeemilisel ühinemisel. Ta on värvitu terava lõhnaga vedelik, mis vee toimel kergesti laguneb

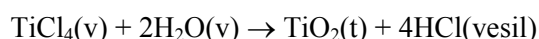


Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

8.8.10. Veevaba titaantetrakloriid (*Anhydrous Titanium Tetrachloride*)



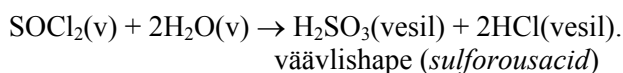
TiCl_4 on peaaegu värvitu (veidi kollakas) õhus “suitsev”, suure tihedusega ($1,73 \text{ g/cm}^3$) vedelik. Lahustub vees (osaliselt hüdroolüüsudes), etanoolis ja dietüületris. Kasutatakse tehnilise vahetoodina Ti ja TiO_2 saamiseks, katalüsaatorina (alkeenide polümeerisatsioonil, nn Ziegler-Natta katalüsaator, TiCl_4 ja $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ segu suitsutekitajana (sõjanduses) jm. G. Natta (Itaalia) ja K. Ziegler (Saksamaa) said Nobeli keemiapreemia 1963. aastal.



Transpordimärke on “Sööbiv” ja “Mürgine” (*Corrosive, Poison*).

8.8.11. Tionüülkloriid (*Thionylchloride*)

Tionüülkloriid SOCl_2 on punasest kollase värvuseni kirbelõhnaline vedelik. Teda kasutatakse nii anorgaanilistes kui ka orgaanilistes sünteesides. Energiliselt reageerib veega:

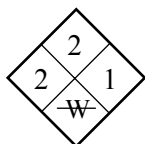


Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

8.9. Mõned veega reageerivad orgaanilised ühendid

Mitmed orgaanilised ained veega energiliselt reageerides tekitavad mürgiseid või sööbivaid aineid. Siinkohal toome näitena ainult kaks ühendit.

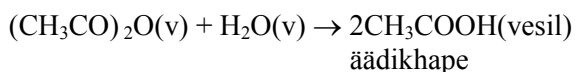
8.9.1. Atseetanühüriid (*Acetic Anhydride*)



Atseetanühüriid (etaanhappeanhüriid, äädikhappe anhüriid) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ on terava lõhnaga värvuseta “suitsev” vedelik, keemistemperatuuriga 138°C . Saadakse tööstuslikult SO_2Cl_2 toimel naatriummetanaadis. Kasutatakse atsetüülühma sisseviimiseks paljude sünteeside puhul, suurtes kogustes atsetüülselluloosi tootmiseks. Kasutatakse ka aspiriini (2-karboksüfenüületanaat, atsetüülsalitsüülhape) saamisel.

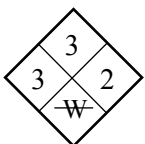


Veega reageerides tekib äädikhape



Atseetanühüriidi aurude sissehingamisel on ebameeldivad tagajärjed, sarnased äädikhappeaurudele. Transpordimärke on “Sööbiv” (*Corrosive*).

8.9.2. Atsetüülkloriid (*Acetylchloride*)



Atsetüülkloriid on karboksüülhappe derivaat, tema halogeniid. Karboksüülhappe hüdroksüülrühm on asendatud halogeeniga, siin – klooriga. Valeml on CH_3COCl . Ta on terava lõhnaga vedelik, keemistemperatuuriga 51°C . Kasutatakse laialdaselt sünteesidel.

Reaktsioonil veega tekivad äädikhape ja soolhape:



CH_3COCl leekpunkt on ainult $4,4^\circ\text{C}$, seetõttu on tal tugev süttimisrisk.

Transpordimärke on “Tuleohtlik vedelik” ja “Sööbiv” (*Flammable Liquid, Corrosive*).

9. ORGAANILISTE AINETE OHTLIKKUS

9.1. Orgaanilised ühendid (*Organic Compounds*)

Orgaaniline keemia uurib süsinikühendeid, mistõttu nimetatakse teda ka süsinikühendite keemiaks.

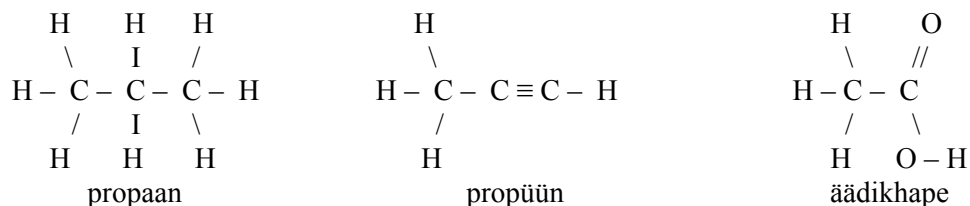
Orgaanilise keemia osa, mis uurib keerukaid aineid, millel on tähtis osa elusorganismide elutegevuses, nimetatakse biokeemiaks.

Orgaaniliste ühendite arv on väga suur, ca 3 miljoni piires. Anorgaanilisi ühendeid tuntakse vaid ca paarsada tuhat. Igapäevaelus puutume kokku mitmesuguste kütuseliikidega, lahustitega, aerosoolidega, plastidega, lõhkeainetega ja paljude teiste orgaaniliste ainetega. Orgaaniliste ühendite koostis on väga hästi „põlev“, sisaldab ta ju süsinikku, vesinikku, hapnikku jt elemente. Tule- ja plahvatusohtlikud on nii gaasilises olekus olevad ained kui ka vedelike aurud. Ohtlikud on paljud ained ka elusorganismidele, eeskätt inimese tervisele, kahjustades hingamiselundeid, ainevahetusprotsesse, närvisüsteemi jm. Teada on ka orgaaniliste ühendite kantserogeenne, teratogeenne ja mutageenne toime.

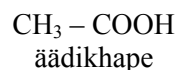
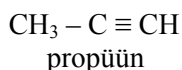
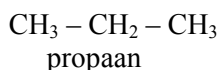
Orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite omadustes ja reageerimisvõimes on olulisi erinevusi, mis tulenevad peamiselt struktuurierinevustest, mistõttu orgaanilisi ühendeid esitatakse struktuurivalemina, mitte molekulaarvalemina. Näiteks sarnase molekulaarvalemiga C_2H_6O puhul on meil tegemist kahte orgaaniliste ühendite klassi kuuluva ühendiga C_2H_5OH (alkohol) ja $(CH_3)_2O$ (eeter).

Püsiva koostiselemendi – süsiniku kõrval sisaldavad orgaanilised ühendid kõige sagedamini vesinikku, hapnikku, lämmastikku, väävlit, halogeene.

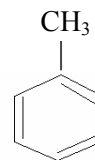
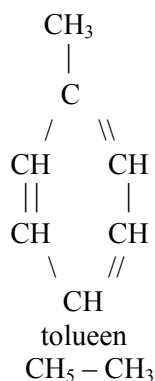
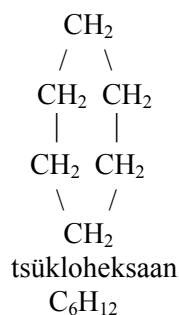
Orgaaniliste ühendite struktuurivalemites tähistatakse aatomitevahelisi sidemeid valentskriipsukeste abil. Üht elektronpaari (lihtsidet) tähistatakse ühe kriipsukesega, neljalektronilist sidet (kaksiksidet) kahe ja kuuelektronilist sidet (kolmiksidet) kolme kriipsukesega. Igal süsinikuaatomil on neli valentsühikut.



Aja ja ruumi kokkuhoiuks kasutatakse tavaliselt lihtsustatud struktuurivalemeid, kus kõiki sidemeid ei näidata:



Karbo- ja heterotsükliiliste ühendite puhul jäetakse märkimata tsükli nurkades asetsevad süsinikuaatomid ja nende juurde kuuluvad vesinikuaatomid:

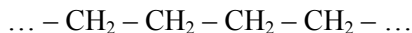


Orgaaniliste ühendite nimetamisel on kasutusel **süsteemilise nomenklatuuri** (IUPAC'i nomenklatuur, International Union of Pure and Applied Chemistry) järgse nimetamise (kus aluseks on süsinikahel ja funktsionaalsed rühmad) kõrval ka **triviaalnimetused** (mis viitavad rohkem aine päritolule või saamisallikale kui struktuurile). Näiteks mõnede lihtsamate ühendite: sipelghape, atsetoon, kloroform jpt

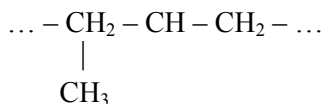
puhul on kasutatud ka ratsionaalseid nimetusi, nagu metüületüülketoon, etüülkloriid, isobutüülalkohol jne. Siin koosneb nimetus funktsionaalse rühma ja sellega seotud radikaali nimetusest.

Orgaanilise ühendi kõige püsivam osa on tema süsinikahel. Süsinikahela struktuuri järgi liigitatakse kõiki orgaanilisi ühendeid järgmiselt.

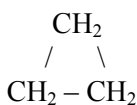
- atsüklilised (alifaatsed) ühendid, mille süsinikahel koosneb vahetult seotud süsinikuaatomitest, moodustades kas hargnemata ehk lineaarse ahela:



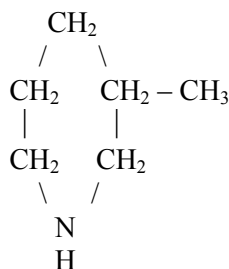
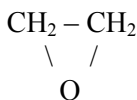
või hargnenud ahela:



- karbotsüklilised ühendid:



- heterotsüklilised ühendid, mille molekulide tsüklisse kuuluvad peale süsiniku veel teiste elementide aatomid:

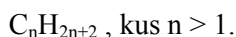


Nimetatud põhiklassid jaotatakse nendes esinevate funktsionaalsete rühmade järgi alaklassidesse.

Orgaaniliste ühenditega tutvustamist alustame lihtsamatest, nimelt süsivesinikest, mille koostisse kuuluvad ainult süsinik ja vesinik. Nende tuleohtlike ja plahvatusohtlike ainetega puutuvad tuletõrjujad väga sageli kokku, on nad siis gaasilises, vedelas või tahkes olekus. Nende kõikide põlemisel (oksüdatsioonil) tekib süsihappegaas ja veeaur). Süsivesinikud jaotuvad alifaatseteks ja aromaatseteks süsivesinikeks.

9.2. Alifaatsed süsivesinikud (*Aliphatic Hydrocarbons*)

Alkaanid on süsivesinikud, millede molekulis on ühekordne süsinik-süsinik side (C–C), nende üldvalem on



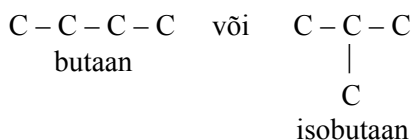
Lihtsaim alkaan on metaan (CH_4), järgmine on etaan (C_2H_6 ; $\text{CH}_3\text{--CH}_3$). Alkaanid moodustavad nn homoloogilise rea, kus iga järgnev liige erineb eelmisest $-\text{CH}_2-$ rühmade arvu poolest.

Homoloogilise rea mõistel on orgaanilises keemias oluline osa. Valdav enamik keemilisi reaktsioone kulgeb homoloogide puhul ühetaoliselt (erandi moodustavad ainult rea esimesed liikmed). Tundes ühe homoloogi keemilisi omadusi, võime küllalt suure tõenäosusega väita, et samasugused reaktsioonid toimuvad ka selle homoloogilise rea teiste liikmete puhul.

Siit tuleneb, et orgaanilise ühendi omadused sõltuvad temas sisalduvast funktsionaalsest rühmast. Funktsionaalseks rühmaks loetakse tavaliselt molekuli kõige kergemini muutuvat osa, mis sisaldab üldreeglina süsinikust ja vesinikust erinevaid aatomeid ja rühmi ($-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ jne).

Orgaanilises keemias kohtame mitmesuguseid isomeerianähtusi. Üheks neist on struktuuriisomeeria, mille puhul isomeerid erinevad üksteisest aatomitevaheliste sidemete korra poolest molekulis.

Metaani, etaani ja propaani puhul on mõeldav üksainus aatomite paiknemisviis. Neli süsinikuaatomit võivad paikneda juba kahesugusel viisil:



Mõlemal puhul on molekuli valem C_4H_{10} , ent nad erinevad füüsikaliste konstantide poolest (tabel 9.1), seega on tegu erinevate ainetega.

Tabel 9.1. Mõnede alkaanide homoloogilise rea liikmed.

Valem	Nimetus	Sulamistemp, °C	Keemistemp, °C	Tihedus d_4^{20} , g/cm ³
CH_4	Metaan	-184	-162	-
C_2H_6	Etaan	-172	-88	-
C_3H_8	Propaan	-190	-42	-
C_4H_{10}	Butaan	-135	-0,5	-
–”–	Isobutaan	-140	-10	-
C_5H_{12}	Pentaan	-132	36	0,6261
–”–	Isopentaan	-161	28	0,6197
–”–	Neopentaan	-20	10	0,5910
C_6H_{14}	Heksaan	-94	69	0,6603
C_7H_{16}	Heptaan	-90	98	0,6838
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekaan	-30	174	0,7301
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Pentadekaan	10	271	0,7689
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eikosaan	37	348	-

Süsinikuaatomite arvu kasvamisel süsivesiniku molekulis suureneb võimalike isomeeride arv kiiresti: C_6H_{14} – 5 isomeeri; C_7H_{16} – 9 isomeeri; C_8H_{18} – 18 isomeeri; $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 336319 isomeeri; $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ – 62491178805831 isomeeri jne.

Rühma, mida saadakse küllastunud süsivesiniku molekulist ühe vesinikaatomi kõrvaldamisel, nimetatakse alküülradikaaliks (nomenklatuurimõistet „radikaal“ ei tohi ära segada mõistega „vaba radikaal“, mis tähendab paaristumata elektronidega ühendit). Ühevalentse alküülradikaali nimetus moodustatakse süsivesiniku nimetuse lõpu -aan asendamise teel lõpuga -üül (tabel 9.2).

Tabel 9.2. Mõned tuntumad alküülrühmad.

Nimi	Keemiline valem
Metüül	CH_3-
Etüül	C_2H_5-
n-propüül	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ või $\text{C}_3\text{H}_7 -$
Isopropüül	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{ } \text{või} \text{ } (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
n-butüül	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ või $\text{C}_4\text{H}_9 -$

Rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt nimetatakse küllastunud süsivesinikke alkaanideks ja kõigi konkreetsete ühendite nimetuses esineb lõpp -aan (tabel 9.3). Normaalahelaga alkaanid kannavad järgmisi nimetusi:

CH_4 metaan	C_4H_{10} butaan	C_7H_{16} heptaan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ dekaan
C_2H_6 etaan	C_5H_{12} pentaan	C_8H_{18} oktaan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ undekaan
C_3H_8 propaan	C_6H_{14} heksaan	C_9H_{20} nonaan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ dodekaan jne.

Hargnenud ahelaga ühendite (isoalkaanide) nimetused moodustatakse järgmiselt:

- antud ühendi nimetuse aluseks võetakse süsivesinik, mis vastab peaaahela süsinikaatomite arvule. Peaaahelaks loetakse kas kõige pikem või kõige keerulisem (maksimaalse hargnemiste arvuga) ahel. Kui süsivesinikus on mitu ühesuguse pikkusega ahelat, siis valitakse peaaahelaks see, mille hargnemiste arv on suurem.
- pärast peaaahela kindlakstegemist nummerdatakse selles süsinikuaatomid. Nummerdamise suund valitakse selliselt, et kõrvalahelad saaksid võimalikult väikesed numbrid.

Kui kõrvalaheladena esinevad erinimelised radikaalid, siis paigutatakse nad nimetuses keerukuse kasvu järjekorras (metüül-, etüül-, propüül- jne.)

Ühendi nimetuses loetletakse kõik kõrvalahelad süsinikuaatomite suurenemise järjekorras, märkides kõrvalahela asukoha numbriga selle nimetuse ees. Edasi tuuakse peaaahelale vastava süsivesiniku nimetus. Kui esineb mitu ühenimelist radikaali, siis näidatakse nende arv liidete di-, tri-, tetra- jne abil, märkides ette radikaalide asukohad komaga eraldatud numbrite abil. Numbrid antakse nende suurenemise järjekorras. Numbri ja radikaali nimetuse vahele pannakse sidekriips (tabel 9.3).

Tabel 9.3. Mõned tuntumad alkaanid.



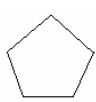
Keemiline valem	Nimetus
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-pentaan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metüülheptaan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2 dimetüülbutaan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,4dimetüülheksaan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	3-etüül-4-isopropüülheptaan

Küllastatud alitsüklilisi süsivesinikke nimetatakse **tsükloalkaanideks** ehk **tsüklaanideks** (tabel 9.4). Omades üldvalemit C_nH_{2n} sisaldavad nad kaks vesinikuaatomit vähem kui vastavad alkaanid ja nad on isomeersed sama süsinikuaatomite arvuga alkeenidega.

Naftakeemias on levinud tsüklaanide nimetus – nafteenid, kuna nad sisalduvad naftas.

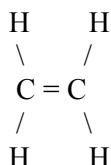
Suuremaid kui 3-6 lülilisi tsükleid leidub looduses harva.

Tabel 9.4. Mõned lihtsamad tsükloalkanid.

Keemiline valem ja selle kujutis	Nimetus
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ 	Tsüklopropaan (<i>Cyclopropane</i>)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ 	Tsüklobutaan (<i>Cyclobutane</i>)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ 	Tsüklopentaan (<i>Cyclopentane</i>)

9.2.1. Alkeenid

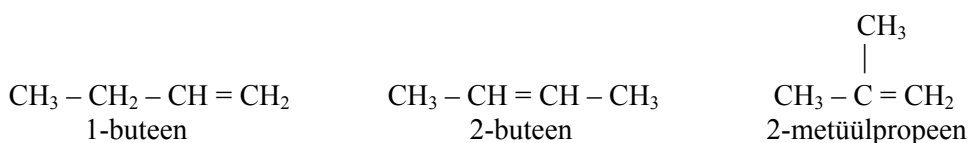
Süsivesinikke mille molekulis on süsinik-süsinik kaksikside (C = C) nimetatakse alkeenideks. Need on küllastamata süsivesinikud üldvalemiga C_nH_{2n} . Lihtsaim, homoloogilise rea esimene liige on eteen C_2H_4 .



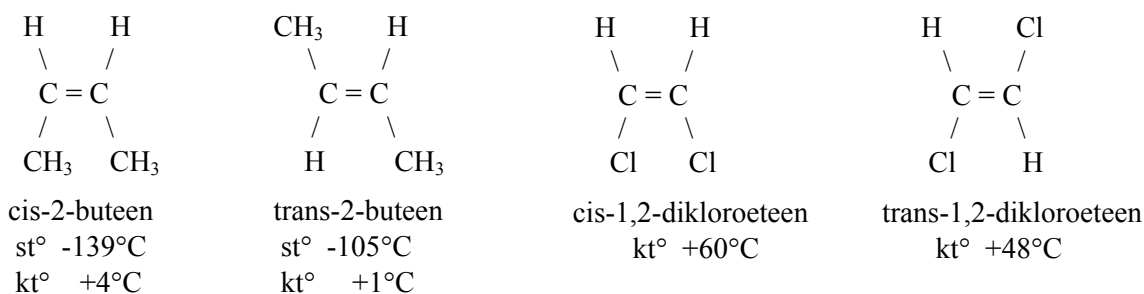
Alkeenidest moodustatud ühelaenguliste radikaalide nimetustes esineb lõpp -enüül, tihti kasutatakse küllastumata radikaalide puhul ka triviaalnimetus



Alkeenide isomeeria võib olla tingitud kaksiksideme asendist süsinikuahelas ja süsinikuahela struktuurist. Eteenil ja propenil isomeere ei ole. Valemile C_4H_8 vastavad järgmised isomeerid:



Tegelikult pole aga buteenil 3 vaid 4 isomeeri, sest 2-buteeni puhul esineb veel üks isomeerianähtus. Kui kaksiksideme kummagi süsinikuaatomi juures asendada üks vesinikuaatomitest mingi rühma või aatomiga, siis tekib uus isomeeriavõimalus, mida nimetatakse **geomeetriliseks isomeeriaks** ehk **tsiss-trans-isomeeriaks**. Tsiss(*cis*-)isomeeril asetsevad mõlemad asendajad ühel pool kaksiksidemega ühendatud süsinikuaatomite tasapinda, trans(*trans*-)isomeeril üks ühel, teine teisel pool.



Kahte kaksiksidet sisaldavaid alkeene nimetatakse alkadieenideks.

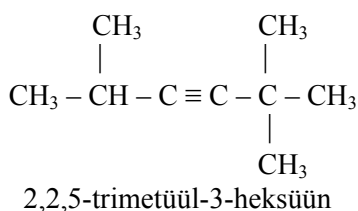
9.2.2. Alküünid

Alküünideks nimetatakse kolmiksidet sisaldavaid süsivesinikke. Alküüne nimetatakse selle homoloogilise rea esimese liikme etüüni ehk atsetüleen järgi ka atsetüleenirea süsivesinikeks. Homoloogilise rea üldvalem on C_nH_{2n-2} .

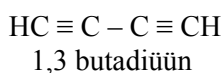
Alküünide nimetused moodustatakse vastavate alkaanide nimetustest, asendades lõpu -aan lõpuga -üün.



Kolmiksideme ja asendajate asukohad märgitakse samuti, nagu seda tehti alkeenide nimetuste moodustamisega:



Kahte või rohkem kolmiksidet sisaldavaid süsivesinikke nimetatakse alkadiüünideks, alkatriüünideks jne, näiteks:



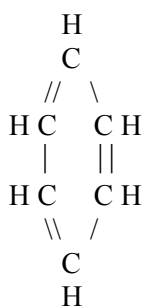
Sarnaselt alkeenidele on ka alküünidel struktuuriisomeere; näiteks 1-butüün ja 2-butüün:



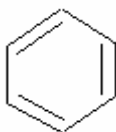
9.3. Aromaatsed süsivesinikud (areenid) (*Aromatic Hydrocarbons*)

Aromaatseteks süsivesinikeks nimetatakse benseenituuma sisaldavaid tsüklilisi ühendeid.

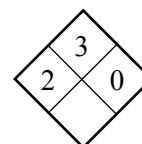
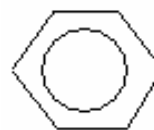
Aromaatsete ühendite lihtsamaks esindajaks on **benseen** C_6H_6 . Tema molekulis moodustavad süsinikuaatomid kuuelülilise tsükli, milles iga süsinikuaatomiga on seotud üks vesinikuaatom.



ehk



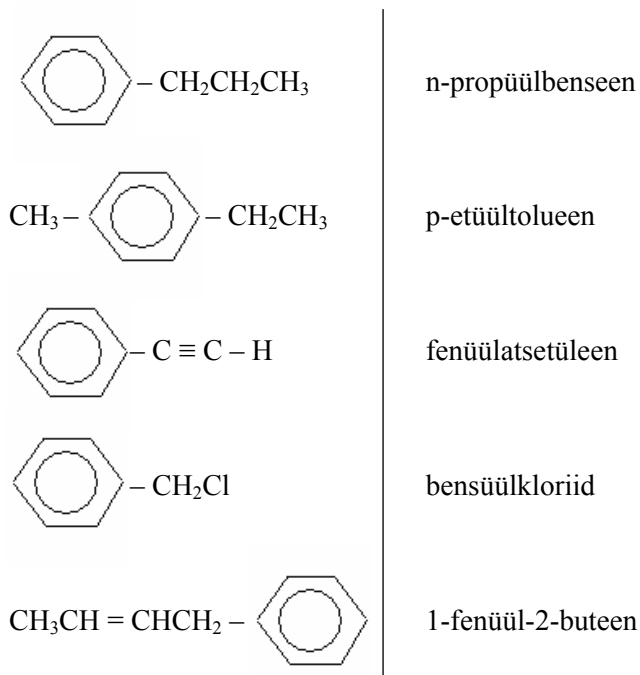
ehk



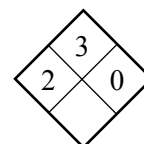
Benseen on värvitu, vees lahustumatu, suhteliselt kergesti toatemperatuuril aurustuv vedelik. Benseeni aurude ja õhu segu põleb tahmava leegiga. Transportimisel peab veok olema märgistatud kui tuleohtlik (*Flammable*) veos. Konteineril peab olema silt „Tuleohtlik vedelik“ (*Flammable Liquid*). Benseen on tööstuses laialt kasutatav lahusti. Benseen on tuntud kui kantserogeenne aine, tema sisaldus töökeskkonnas on tervisenõuetega reglementeeritud. Tabelis 9.5 on toodud mõnede aromaatsete süsivesinike nimetused.

Tabel 9.5. Aromaatsed süsivesinikud.

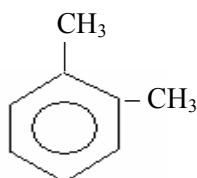
Keemiline valem	Nimetus
-CH ₂ CH ₃	etüülbenseen



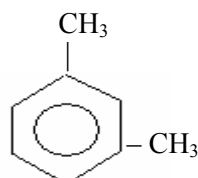
Benseeni lähim homolog on metüülbenseen ehk **tolueen** (*toluene*) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$



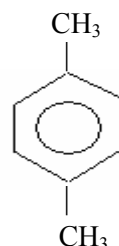
Dimetüülbenseen ehk **ksüleen** (*xylene*) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ esineb kolme isomeerina. Isomeeride tähistamiseks nummerdatakse süsinikuaatomid nii, et asendajatel oleksid võimalikud väikesed kohanumbrid. Asendussaaduste nimetustes kasutatakse numbrite asemel ka sõnade orto, meta ja para esimesi tähti o-, m- ja p-.



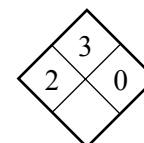
orto-ksüleen
o-ksüleen
1,2 dimetüülbenseen



meta-ksüleen
m-ksüleen
1,3 dimetüülbenseen



para-ksüleen
p-ksüleen
1,4-dimetüülbenseen



Benseenist saadavat ühevalentset radikaali C_6H_5 nimetatakse fenüülradikaaliks. Teisi arüülradikaale vaadeldakse fenüüli derivaatidena. Tolueenist saadavat fenüülmetüülradikaali $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ nimetatakse ka bensüülradikaaliks.

Benseeni homologilise rea esimesed liikmed on iseloomuliku lõhnaga, vees lahustumatud vedelikud (tabel 9.6). Nende aurumisel segunedes õhuga võivad nad süüteallika olemasolul põleda. Kõrge süsinikusisalduse tõttu põlevad kõik aromaatsed süsivesinikud tugevalt tahmava leegiga. Metallkonteinerites või klaasanumates säilitamisel on nad varustatud hoiatusega „Tuleohtlik vedelik“. Hoiatusmärgistusega „Tuleohtlik“ on varustatud ka transpordivahendid.

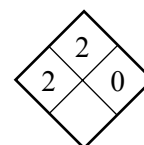
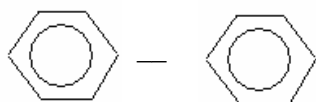
Benseenirea homologide üldvalem on $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Benseenile on iseloomulikud põhiliselt asendusreaktsioonid, mitte aga liitumisreaktsioonid.

Tolueen ja ksüleen on mürgised. Nad mõjuvad inimesele depressiivselt tema närvisüsteemile ja põhjustavad narkoosi. Erinevalt benseenist ei peeta neid kantserogeenseteks. Tervisekaitse nõuete kohaselt on nende kontsentratsioon töökohtade õhus reglementeeritud.

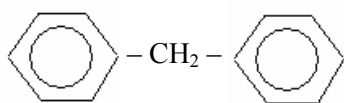
Tabel 9.6. Aromaatsete süsivesinike füüsikalisi omadusi.

Nimetus	Valem	Sulamistemp	Keemistemp	n_D^{20}	d_4^{20}
Benseen	C_6H_6	5	80	1,5017	0,8791
Tolueen	$C_6H_5 - CH_3$	-95	111	1,4968	0,8670
o-ksüleen	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	1,5056	0,8802
m-ksüleen	—, —	-48	139	1,4972	0,8642
p-ksüleen	—, —	13	138	1,4959	0,8610
Naftaleen	$C_{10}H_8$	80	218	-	-
Antratseen	$C_{14}H_{10}$	217	354	-	-
Fenantreen	—, —	101	340	-	-

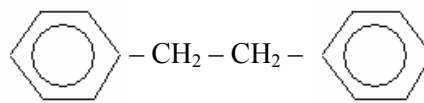
Mitmetuumalisi aromaatsed ühendeid (*polynuclear aromatic compounds*) nimetatakse lihtmitmetuumalisteks ja kondenseerunud tuumadega ühenditeks, sõltuvalt sellest, kuidas aromaatsed tuumad üksteisega seotud on. Lihtmitmetuumalistest ühenditest sisaldab **bifenüül** (*biphenyle*) ($st^\circ +70^\circ C$) kahte benseenituuma (fenüülradikaali), mis on omavahel seotud üksiksideme kaudu.



Suurt osa lihtmitmetuumalisi ühendeid võib vaadelda alifaatsete süsivesinike polüfenüül derivaatidena.



difenüülmetaan



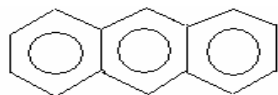
difenüületaan

Kondenseerunud tuumadega polütsükliilistes süsivesinikes esineb kõrvuti asetsevatel tsükliitel kaks või rohkem ühist süsinikuaatomit, nagu näiteks naftaleenis (*naphtalene*):

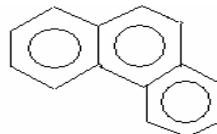


Naftaleeni ja selle rohkearvulisi derivaate kasutatakse laialdaselt värvainete, ravimite, lõhkeainete, insektiitsidide valmistamiseks.

Olulisemad naftaleeni kõrval on antatseen (*anthratsene*) ja fenantreen (*phenanthrene*):

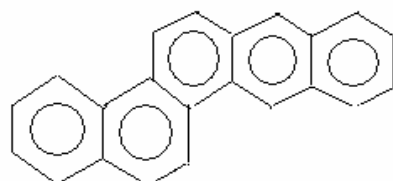


antratseen



fenantreen

Mõned polükondenseerunud tuumadega areenid on kantserogeensed ained. Peamiselt sisalduvad nad kiviõetõrvas. Tuntuim kantserogeen on 2,3 bensopüreen, mida esineb ka tubakasuitsus.



2,3- bensopüreen

9.4. Funktsionaalsed rühmad

Orgaanilisi ühendeid rühmitatakse funktsionaalsete rühmade järgi. Tabelis 9.7 on toodud olulisemad orgaaniliste molekulide funktsionaalsed rühmad. R ja R' on tähistatud alküül- või arüülrühmad.

Tabel 9.7. Mõned tähtsamad funktsionaalsed rühmad orgaanilistes ühendites.

Ühendi nimetus	Üldvalem	Funktsionaalne rühm
Halogeenalkaan või alküülhaliid või arüülhaliid	$R - X$	$-X$ (X=halogeen)
Alkohol	$R - OH$	$-OH$, hüdroksüül
Eeter	$R - O - R'$	$-O-$
Aldehüüd	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ H \end{array}$
Ketoon	$\begin{array}{c} R - C - R' \\ \\ O \end{array}$	$-C-$, karbonüül $\begin{array}{c} \\ O \end{array}$
Karboksüülhape	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$-C$, karboksüül $\begin{array}{c} O \\ // \\ \backslash \\ OH \end{array}$
Ester	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R - C \\ \backslash \\ OR' \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ O- \end{array}$
Vesinikperoksiid	$H - O - O - R$	$-O - O-$, perokso
Peroksiidid	$\begin{array}{c} R - C - O - O - C - R' \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad O \end{array}$	$-O - O-$

9.5. Nafta ja tema saadused

Nafta on pruun, väga kompleksse koostisega viskoosne vedelik, mida leidub küllaltki laialdaselt maakoore kihtides. Nafta värvus võib varieeruda, olenevalt leiukohast. Nafta on bioloogilise protsessi produkt koosnedes alkaanidest, tsükloalkanidest ja aromaatsetest ühenditest (sisaldades molekule süsiniku aatomite arvuga 3-60) (tabel 9.5), ta sisaldab ka hapnik-, lämmastik- ja väävlühendeid ning väga väikestes kogustes ka metalseid ühendeid (vanaadium, nikkel, raud). Süsiniku osakaal on 78-90% ja vesinikul ca 8-15%. Erinevates naftas on identifitseeritud üle 600 süsivesinikühendi.

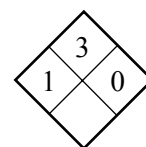
Mittesüsivesinikühendite osakaal naftas on piires 5-10%, hapnik sisaldub peamiselt orgaanilistes hapetes ja fenoolides. Lämmastik on väga mitmesuguste ühendite koostises, väävel on tiolide, tiofeenide, sulfiidide ja disulfiidide koostises. Vääveli sisaldus on küllaltki varieeruv, maksimaalselt on ta ca 10% piires.

Nafta on inimestele ammu tuntud. Nafta aurumisel ja õhu käes oksüdeerumisel tekkinud pigi kasutasid juba vanad egiptlased veesõidukite tihendamiseks. Nafta tööstuslik tootmine ja töötlemine algas 19 sajandi keskel. Tol ajal oli põhiliseks naftatooteks valgustusõli (petrooleum), kuna kergemad ja raskemad fraktsioonid heideti kõrvale. Alles hiljem õpiti tundma nende fraktsioonide kasutamist. Kerged fraktsioonid jäid siiski kuni 19. sajandi lõpuni tülilaks ja tuleohtlikuks naftatööstuse kõrvalproduktiks. Seoses autotranspordi arenemisega muutus aga peamiseks tooteks autobensiin, 20 sajandi alguses leidis oma koha ka diiselmootorite kütus. Praegu on mootorikütused nafta töötlemisel põhilisteks toodeteks. Raskemaid

naftafraktsioone kasutatakse mitmesuguste määrideõlide tootmiseks. Tabelis 9.8 on toodud mitmesuguste enamkasutatavate kütuste füüsikalised omadused.

Tabel 9.8. Tüüpiliste kütuste füüsikalisi omadusi.

	Bensiin	Petrooleum	Õli
Keemistemperatuur, °C	38-204	170-300	
Tihedus, g/cm ³	0,8	0,81	<1
Aurutihedus	3,0-4,0	4,5	
Leekpunkt, °C	43	38-66	54
Isesüttimistemperatuur, °C	280-456	229	263
Alumine süttivuspiir	1,4%	0,7%	
Ülemine süttivuspiir	7,6%	5%	



Nafta (*petroleum*)

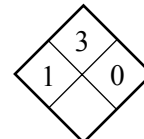
Seoses bensiini tarbimise laienemisega suurendatakse bensiini tootmist raskematest fraktsioonidest krakkimisprotsessi abil. Nafta tootmisel ja ka krakkimisel tekkivad gaasid on heaks tooraineks keemiatööstusele.

Pärast lahustunud gaaside eraldamist – stabiliseerimist, jaotatakse nafta pidevalt töötavates destilleerimiskolonnides fraktsioonideks:

bensiin	keemispiirid	50-200°C
mootoripetrooleum	→, _	200-280°C
diiselmootor, solaarõli	→, _	280-350°C
jääk, masuut	→, _	üle 350°C

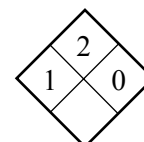
Nende põhitoodete kõrval saadakse mitmeid teisi vajalikke tooteid: aviobensiini (50-175°C), lahusteid (60-100°C), erinevaid bensiinisorte, parafiinõli (300-350°C), vaseliini jpm. Naftast võib saada ligi 100 mitmesugust toodet.

Petrooleeter (gaasbensiin, ei kuulu orgaaniliste ühendite eestrite rühma) (*petroleum ether or petroleum naphtha*) on süsivesinike segu C₅ - C₇ keemispiirides 35°C-90°C.



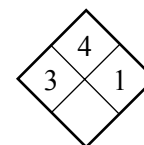
Bensiin (*gasoline*) on süsivesinike segu C₅ - C₁₀, keemispiirides 38°-204°C.

Petrooleum (*kerosene*) on süsivesinike segu C₁₁ - C₁₃, keemispiirides 180-200°C. Tema peamised koostis-osad on dekaan (C₁₀H₂₂) ja dodekaan (C₁₂H₂₆).



Diiselmootor (*diesel fuel*) on süsivesinike segu C₁₄ - C₁₈, keemispiirides 250-380°C.

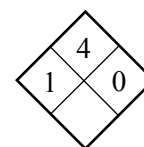
Metaan (CH₄) on lihtsaim süsivesinik, mis moodustab loodusliku maagaasi põhiosa (ca 97%). Ta on lõhnatu ja värvitu gaas. Seega on maagaasi nii füüsikalised kui ka keemilised omadused lähedased metaanile. Metaan moodustab põhilise osa soo- ja kaevandusgaasist. Ta tekib orgaaniliste ainete termilisel lõhustumisel. Metaan tekib ka tselluloosi sisaldavate ainete käärimisel (metaan-käärimine). Metaani tehnilisteks allikateks ongi maagaas ja naftas lahustunud gaasid. Maagaas leiab käesoleval ajal laialdast kasutamist.



Metaani on võimalik ka veeldada, siis nimetatakse teda veeldatud maagaasiks (*Liquefied Natural Gas, LNG*). Tema transportimisel tuleb märgistada teda kui põlevgaasi (*Flammable Gas*).

9.5.1. Veeldatud naftagaasid

Veeldatud propaani, butaani või nende segu nimetataksegi veeldatud naftagaasideks (*Liquefied Petroleum Gas, LPG*), kaubandussfääris nimetatakse teda ka **ballooniaasiks** (*Bottled Gas*). Vähestes kogustes võib ta sisaldada ka etaani, eteeni, propeeni, buteeni, isobutaani, isobuteeni ja isopenteeni.



Propaan ja butaan on lõhnatud, värvitud gaasid. Ballooniaasile lisatakse väikeses koguses väga iseloomuliku ebameeldiva lõhnaga orgaanilisi värvliühendeid merkaptaan (*tioalkohole*). Näiteks metaantiooli lõhn on tajutav isegi lahjendamisel 1:50 000 000. Seda selleks, et gaasiballooni või torustiku leke oleks kergemini avastatav. Olulisemad propaani ja butaani füüsikalised omadused on toodud tabelis 9.9.

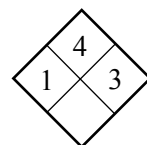
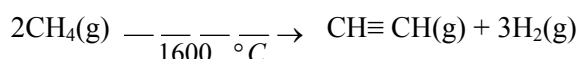
Propaan ja butaan on metaaniga võrreldava kütteväärtusega gaasid, põlemissoojusega vastavalt 46,45 MJ/kg ja 45,69 MJ/kg, mistõttu neid kasutatakse küttegaasina.

Tabel 9.9. Propaani ja butaani füüsikalised omadused.

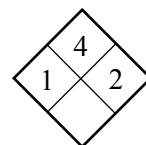
Omadused	Propaan	Butaan
Keemistemperatuur	-45°C	-0,5°C
Sulamistemperatuur	-187°C	-138°C
Tihedus, g/cm ³	0,58	0,60
Auru tihedus	1,56	2,04
Leekpunkt (<i>flashpoint</i>)	-104°C	-60°C
Isesüttimistemperatuur (<i>autoignition temperature</i>)	468°C	405°C
Alumine plahvatuspiir (<i>lower explosive limit</i>)	2,2%	1,9%
Ülemine plahvatuspiir (<i>upper explosive limit</i>)	9,5%	8,5%

Transpordil tuleb teda tähistada kui põlevgaas (*Flammable Gas*). Transporditakse veeldatud kujul rõhu all vastavates mahutites (raudteetsistern, autoveok jm), gaasina atmosfäärirõhul transporditakse ka torujuhtmeid pidi. Ohtudest on kirjeldatud p.2.10 all eespool.

Atsetüleen (etüün, C₂H₂, CH≡HC; st° -82°C; kt° -84°C. Tööstuslikust seisukohast on atsetüleen üks tähtsamaid alküüne. Teda saab vee toimel kaltsiumkarbiidisse (CaC₂), kuid tööstuslikult saadakse teda metaani või maagaasi kõrgtemperatuurilisel krakkimisel:



Lahustatud atsetoonis



Balloonis

Keemiliselt puhas atsetüleen on lõhnata, tehnilisel atsetüleenil on ebaseadlik lõhn, mis on põhjustatud väevli ja fosfori (PH₃) ühenditest; iseloomulik küüslauku lõhn. Atsetüleen lahustub halvasti vees, hästi atsetoonis.

Vedel ja tahke atsetüleen võivad kergesti plahvatada. Hapnikuga moodustab ta süütamisel kergesti plahvatavaid segusid (3-82% atsetüleeni). Vastavas põletis hapnikuga põletamisel annab ta kõrgetemperatuurilise leegi ja leiab seetõttu kasutamist metallide keevitamisel (3 300°C; 5 400°F, Q=312,4 kcal/mol; 1 307 kJ/mol)

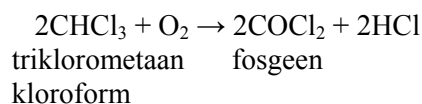
Atsetüleen ja selle homologid (R – C ≡ CH) on suutelised moodustama metallorgaanilisi ühendeid, milles vesinikuaatom kolmiksideme süsinikuaatomi juures on asendatud metalliga (HC≡CNa; Na – C≡C – Na). Hõbe- ja vaskatsetüleenidid plahvatavad kuivas olekus kergesti hõõrumise, löögi või sädeme mõjul; niiskes olekus nad nii ohtlikud pole.

Atsetüleeni hoitakse ja transporditakse poorsete materjalidega täidetud balloonis. Tavaliselt kasutatakse lahustina atsetooni, mis eelnevalt adsorbeeritakse poorsetesse materjali, seejärel ballooni sisestatav atsetüleen lahustub selles. 1 atmosfääri juures lahustub 1 mahuosa atsetooni 25 mahuosa atsetüleeni, 12 atmosfääri juures aga 300 mahuosa atsetüleeni. Märgistus on „Põlevgaas“ (*Flammable Gas*).

9.6. Halogeenitud süsivesinikud

Süsivesinike molekulide ühe või mitme vesiniku aatomi asendamisel halogeeni aatomitega moodustuvad süsivesinike halogeenderivaadid. Nende hulk on suur, sest halogeenide aatomitega võivad asenduda kõik vesiniku aatomid süsivesiniku molekulis. Tuntud on ning kasutust leiavad ka segahalogeenderivaadid. Halogeenderivaate kasutatakse lahustitena, taimekaitsevahenditena, ravimitena, samuti tulekustutusvahenditena (haloonid).

Vesiniku aatomi(te) asendamisel väheneb nende tuleohtlikkus. Näiteks on metaani leekpunkt -188°C, klorometaanil aga 0°C, kusjuures ta on tuleohtlik ainult 10,7-11,4% mahuprotsendi juures. Metaani vesinike täielikumal asendamisel tekkivad kloroform CHCl₃ ja tetrakloorisüsinik CCl₄ on mittepõlevad ained. Muidugi tuleb tähelepanu pöörata sellele, et kloori halogeenderivaatide põlemisel õhus tekivad fosgeen ja kloorvesinik.



Tabelis 9.10 on toodud mõned lihtsamad kloreeritud süsivesinikud.

Tabel 9.10. Kloreeritud süsivesinikud.

Ühend	Valem
1,1-diklooretaan	CH_3CHCl_2
1,2 diklooretaan	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
1,1 diklooreteen	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$
cis-trans-1,2dikloor-eteen	$\text{CHCl} = \text{CHCl}$
1,1,1-triklooretaan	CH_3CCl_3
1,1,2-triklooretaan	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$
triklooretüleen	$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$
1,1,2,2 tetraklooretaan	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$
tetraklooretüleen	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$

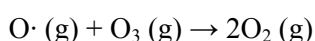
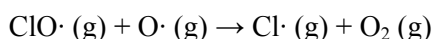
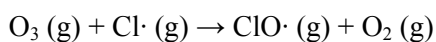
Kõik ühendid on elusorganismidele kahjulikud ühendid, mõjudes eeskätt närvisüsteemile. Konteineritele pannakse sildid "Hoida eemale toiduainetest" (*Keep Away from Food*).

9.6.1. Fluoreeritud süsivesinikud

Siia alla kuulub **freonideks** nimetatud ainete rühm, nad sisaldavad nii kloori kui ka fluori aatomeid. Üldvalem on $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-x}$, kus n ja x on 4-st väiksemad täisarvud. Tabelis 9.11 on toodud tööstuslikult tähtsad freonid (nimetatakse ka fluorsüsinikeks (*fluorocarbons*), sageli ka *chlorofluorocarbons* või *chlorofluoromethanes*). Freonide molekulid on võimelised absorbeerima päikeselt tulevat ultravioletti kiirgust, mille tagajärjel süsinik-kloori side molekulis katkeb:



Tekkinud vaba kloori radikaal toimib osooni molekuli, lõpptulemusena tekib hapnik:

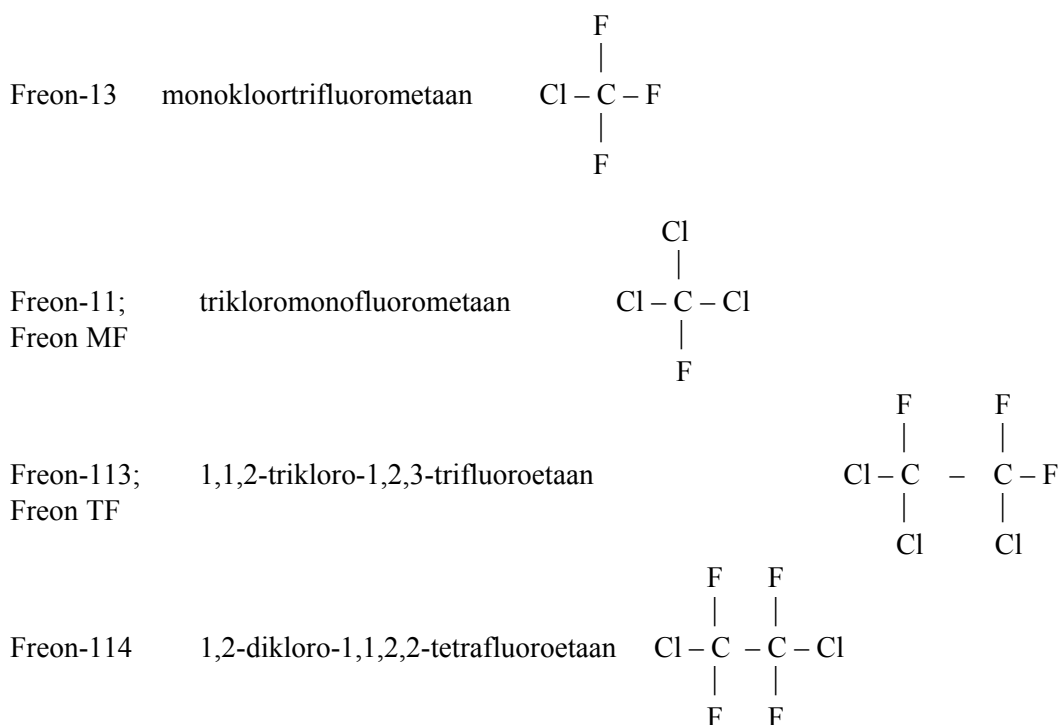


Sellise mehhanismi järgi tarbitakse Maakera päikese ultraviolettkiirguse eest kaitsev osoon. Osoonikihi muutmisel on suur osa keskkonnakaitsel. Freonide kasutamist seetõttu piiratakse.

Tuleohtlikkuse seisukohalt on nad mittepõlevad gaasid (*Nonflammable Gas*), millisel ka neid transportimisel märgistatakse.

Tabel 9.11. Tööstuslikult tähtsamad freonid.

Freon-21	dikloromonofluorometaan	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$
Freon-12	diklorodifluorometaan	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$
Freon-22	monokloordifluorometaan	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{F} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$



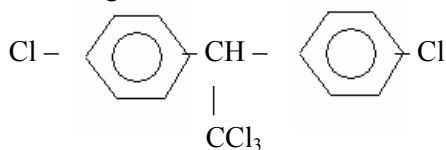
Enamikke fluorosüsinikke transporditakse kui mittepõlevaid gaase. Märgistatakse kui mittepõlev gaas (*Nonflammable Gas*).

9.6.2. Polükloreeritud bifenuülid

Omaette rühma kasutatavatest halogeensüsinikesist moodustavad polükloreeritud bifenuülid (*polychlorinated biphenyls*, PCB). Bifenuüli molekul on selline:



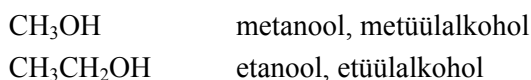
PCB-d on selle süsiniku derivaadid, kus üks või mitu vesiniku aatomit on asendatud kloori aatomitega. Tuntuim esindaja on 1,1,1 trikloro-2,2-bis(4-klorofenüül)-etaan (DDT), mis on orgaanilistes solventides lahustuv kristalne aine. Varem kasutati teda efektiivse puutemürgine putukatõrjes. Käesoleval ajal on DDT tarvitamine paljudes maades keelatud, sest ta kuhjub toitumishaela lõpus inimese rasvkoes ja põhjustab kroonilise mürgituse.



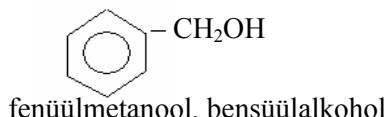
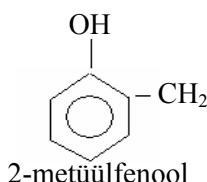
DDT on püsiv ühend, ta püsib keskkonnas pikka aega. Põlemisel eralduvad elusorganismidele mürgised gaasid.

9.7. Alkoholid (*Alcohols*)

Süsiniku molekulis ühe või mitme vesiniku aatomi asendumisel hüdroksüülrühmaga – OH tekivad ühe- või mitmealuselised alkoholid. Alkoholide nimetused moodustatakse vastavate süsinike nimetustest lõpu -ool lisamise teel. Mitmealuseliste alkoholide puhul näidatakse –OH rühmade arv liidete di-, tri- jne abil, mis asetatakse lõpu -ool ette. Varem moodustati alkoholide nimetused radikaali nimetusega ja sõna alkohol liitmise teel. Lihtsamate alkoholide puhul kasutatakse neid nimetusi ka praegu.



Alkoholidele iseloomuliku –OH rühma sisaldavad ka aromaatsed hüdroksüühendid, neid nimetatakse **fenoolideks** (*phenols*) kui hüdroksüülrühm asendab vesiniku aatomit aromaatses tuumas ja **aromaatseteks alkoholideks** kui hüdroksüülrühm on kõrvalahelas.



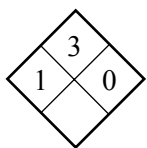
Lihtalkoholid on tule- ja plahvatusohtlikud ained, põlemisel tekivad CO_2 ja veeaur (H_2O). Metanooli ja etanooli aurud põlevad sinaka leegiga. Nad segunevad hästi veega, mistõttu on vesi heaks kustutusvahendiks. Tabelis 9.12 on toodud mõnede lihtalkoholide füüsilised omadused.

Tabel 9.12. Lihtalkoholide füüsilised omadused.

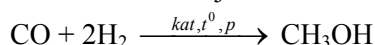
	Metanool	Etanool	Fenool
Keemistemperatuur	65°C	79°C	181°C
Sulamistemperatuur	-98°C	-114°C	40°C
Tihedus	0,79	0,79	1,07
Aurutihedus ($\delta_{\text{hk}} = 1$)	1,11	1,59	3,24
Leekpunkt	12°C	12°C	79°C
Isesüttimistemperatuur	464°C	423°C	715°C
Alumine plahvatuspiir	6%	3,3%	1,5%
Ülemine plahvatuspiir	36,5%	19%	-

Ühealuselised küllastunud alkoholide homologilise rea esimesed liikmed on vedelikud, alates C_{12} -st on selle rea liikmed tahked ained.

9.7.1. Metanool, metüülalkohol CH_3OH

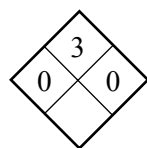


Nõrga magusavõitu lõhnaga värvitu kergestisüttiv vedelik, vees väga hästi lahustuv. Metanooli saadi varem puidu utteveest, mistõttu teda nimetati ka puupiirituseks (*Wood Alcohol*). Tööstuslikult saadakse metanooli süsinikoksiidist ja vesinikust katalüsaatorite (ZnO , Cr_2O_3) juuresolekul temperatuuril ca 400°C ja rõhul 30 MN/m² (300 at):



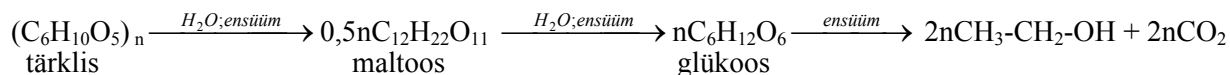
Metanooli kasutatakse metanaali (formaldehüüdi) tootmiseks, lahustina, mitmesugustes sünteesides ja etanooli denatureerimiseks. Metanool on mürgine ka väikestes kogustes, põhjustades närvisüsteemi kahjustusi ja nägemishäireid. Juba 10 ml koguse sissevõtmisel kahjustub nägemine (pimedaksjäämine), 30 ml on surmav doos.

9.7.2. Etanool, etüülalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

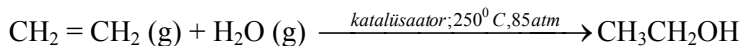


Nõrga iseloomuliku lõhnaga värvitu kergeltisüttiv vedelik. Saadakse suhkruid sisaldavate ainete käärimisega. Tavaliselt lähtutakse etanooli tootmisel tärklis sisaldavatest ainetest (kartulist, teraviljast). Tähtsustatakse temperatuuril 60-65°C juures linnaste (idanenud odraterad) abil. Linnastes leiduvate ensüümide (biokatalüsaatorid) toimel hüdrolyüsib tärklis maltoosiks ehk linnasesuhkruks. Saadavale lahusele lisatakse pärmi ja kääratakse 25-30°C juures.

Pärmiseente poolt produtseeritavad ensüümid hüdrolyüsivad maltoosi glükoosiks ja muundavad viimase etanooliks ja süsinikdioksiidiks:



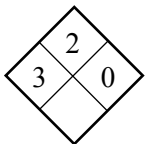
Tegelikult moodustub etanool glükoosist üle mitme vaheühendi. Eeltoodud võrrand näitab reaktsiooni üldist summaarset käiku. Käärimisega tekib etanooli 7-8% lahust, millest eraldatakse destilleerimisel toorpiiritus, mis sisaldab käärimisega kõrvalprodukte: etanaali (atsetaldehüüdi), propanooli, butanoole ja pentanoole. Aldehüüdi oksüdeerimise ja tekkinud happe neutraliseerimise järel saadakse rektifikatsioonikolonnides destilleerimisel puhastatud piiritus ja nn „puskariõli“, mis koosneb kõrgematest alkoholidest. Puhastatud etanool sisaldab 95,5% etanooli ja 4,5% vett. Sellise koostisega aseptroopsel segul on kindel keemistemperatuur 78,4°C, mistõttu destilleerimisel pole võimalik saada 100% etanooli, viimast nimetatakse absoluutseks alkoholiks ja teda kasutatakse keemilises sünteesis vett välistavate reaktsioonide puhul. Tööstuslikult saab etanooli ka eteeni hüdrolyüsil gaasifaasis:



Etanooli denatureerimiseks (joogikõlbmatuks muutmiseks) lisatakse talle näiteks metanooli, püridiini, aviobensiini.

Etanooli saab kasutada ka mootorikütusena, see idee pärineb 1970-aastatest, mil oli õlikriis. Etanooli joovastav toime on ammu tuntud. Ta on tugev kesknärvisüsteemi depressant. Etanool kombinatsioonis barbituraatide, trankvilisaatorite või narkootikumidega annab sünergilise efekti. Ettevaatust!

9.7.3. Fenoolid (*Phenols*)



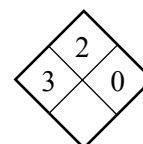
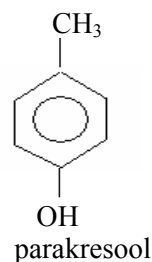
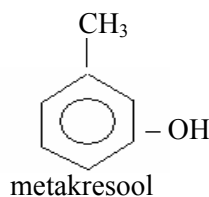
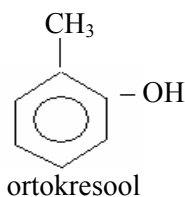
Fenoolid on aromaatsed hüdroksüühendid, kus hüdroksüülrühm asendab vesinikaatomit aromaatses tuumas, neid nimetatakse ka hüdroksübenseenideks (*hydroxybensene*) ja karboolhapeteks (*carbolic acid*). Vanim meetod fenoolide saamiseks on nende eraldamine kivisöetõrvast. Fenooli võib aga saada ka puidu-, turba- ja põlevkivi-uttetõrvadest.

Fenoolid on vedelad või tahked ühendid. Ühealuselistel fenoolidel on iseloomulik lõhn, vees lahustuvad nad halvasti. Mitmealuselised fenoolid on peaaegu lõhnata ja lahustuvad vees paremini.

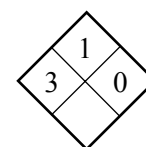
Fenool ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) on tähtis keemiatööstuse saadus. Kasutatakse värvainete, ravimite sünteesil. Suurel hulgal kulub fenooli fenoolformaldehüüdvaikude tootmisel. Fenool on värvitu iseloomuliku lõhnaga valge kristalne aine. Õhuhapniku toimel värvus muutub heleroosaks. Fenool on põlev aine, ent tema ohtlikkus seisneb peamiselt mürgisuses inimesele. Nii vedelik kui ka aurud toimivad läbi naha mõjudes kesknärvisüsteemile. Ta reageerib oksüdeerijatega, lahustub õlis, eetris, kloroformis. Fenoolil on söövitav toime kummitoodetele, samuti alumiiniumist, tsingist ja pliist esemetele. Transportimisel on ta märgistatud kui mürgine aine (*Poison*).

Fenoolide hulka kuuluvad ka **kresoolid** (*cresols*), ksüleeni hüdroksüderivaadid, kus ksüleeni üks metüülrühm on asendunud hüdroksüülrühmaga.

Metüülfenool, kresool esineb kolme isomeerina:



orto-



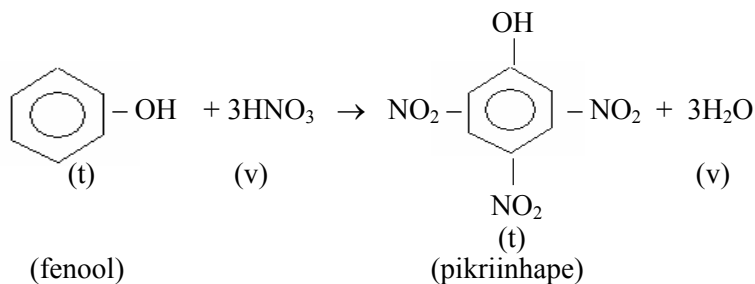
meta- ja para-

Kresoolide isomeeride segu nimetatakse ka kresüülhappeks (*cresylic acid*). Sarnaselt fenoolile kasutatakse ka kresooli desinfitseeriva aine koostises ja fenoolvaikude valmistamisel.

Metüülfenool on fenoolilõhnaline värvitu või punakas vedelik, vees praktiliselt lahustumatu. Aurustub kergesti (auru tihedus õhu suhtes 3,73), põleb kuid aurud ei plahvata. Tema ohtlikkus seisneb jälle mürgisuses. Ka aurud on sööbiva toimega, kahjustades nii silmi kui ka kesknärvisüsteemi. Transportimisel märgistatakse teda kui mürgainet (*poison*).

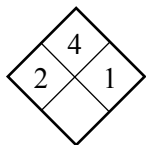
Nitrofenool $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, mis esineb samuti kolme isomeerina (orto-, meta- ja para-) on helekollane või punakas tahke aine ($t^{\circ}45-113^{\circ}\text{C}$) mis vees lahustub halvasti. Ta on põlev kuid mürgisus avaldub tugevamini. Reageerides aktiivselt redutseerijatega annab ta laguproduktidena lämmastikoksiide ja fenooli.

Pikriinhape, (2,4,6-trinitrofenool) (*picric acid*) on kollase värvusega kristalne aine, mida saadakse fenooli nitreerimisel. Ta on suhteliselt tugev hape ja moodustab hästi kristalliseeruvaid soolasid (pikraate). Soolad, eriti raskemetallide soolad plahvatavad löögi toimel.

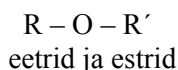
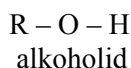


Pikriinhappe auru tihedus õhu suhtes on 7,9, põlevuse seisukohalt on tegemist lõhkeainega. Sulamistemperatuur on +122°C, leektäpp +150°C, isesüttimistemperatuur +300°C. Süttimisel põleb tugevalt tahmava leegiga. Tema tugevatoimeline mürgisus avaldub ärrituses silmadele ja hingamisteedele. Kokkupuude ainega tekitab mürgituse ka naha kaudu, muudab vere koostist, halvab neerude tööd. Kuiva pikriinhapet transportitakse kui lõhkeainet (*Explosive*), vähem kui 30% veesisaldusega pikriinhapet võib transportida märgistusega põlev aine (*Flammable Solid*).

9.8. Eetrid (*Ethers*)

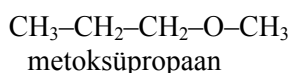


Nii eetrid kui ka estreid võime vaadelda kui alkoholide derivaate, milles hüdroksüülrühma vesinik on asendatud radikaaliga R'.

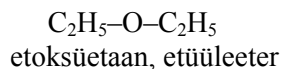


Eetrites on R' süsivesinikradikaal (alküülradikaal), estrites aga happeradikaal.

Rahvusvaheline nomenklatuur käsitleb eetrid kui süsivesinikke, milles üks vesinikuaatom on asendunud alkoksüülrühmaga R – O, näiteks



Sümmeetrilise ehitusega eetrite puhul võib kasutada ka vanemaid nimetusi, lõpuga -eeter:

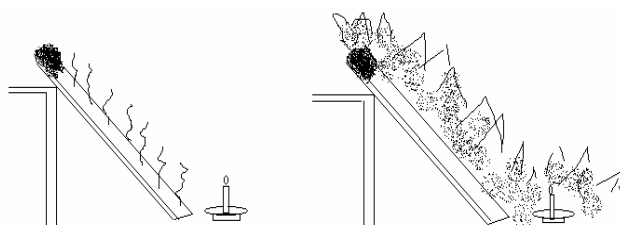


Lihtsamad eetrid on väga lenduvad ja seetõttu eriti tuleohtlikud. Tabelis 9.13 on toodud ühe levinuma eetri, dietüüleetri (tavaliselt tuntud lihtsalt eetri nime all) omadusi.

Dietüüleeter C₂H₅OC₂H₅ on värvitu kergestilenduv iseloomuliku lõhnaga vedelik. Ta on kergesti süttiv, tähelepanuvääriv on tema auru tihedus õhu suhtes – 2,55. Seda illustreerib joonis 9.1, millel näeme kuidas õhust raskemad eetriaaurud „valguvad“ allapoole ja süüteallika juures lahvatavad põlema.

Tabel 9.13. Dietüüleetri füüsikalised omadused.

Keemistemperatuur	+34°C
Sulamistemperatuur	-123°C
Tihedus	0,71
Auru tihedus (õhk = 1)	2,55
Leekpunkt	-45°C
Isesüttimistemperatuur	180°C
Alumine plahvatuspiir	1,85%
Ülemine plahvatuspiir	48%

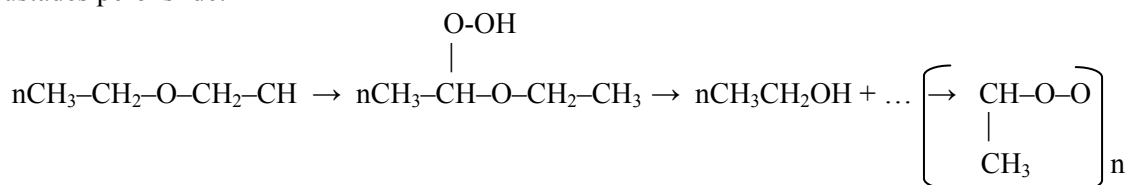


Joonis 9.1. Eetriga immutatud riidematerjal on 45° nurga all oleva kaldpinna ülaosas. Eetri aurud laskuvad aeglaselt süüteallika (küünla) poole kuni plahvatavad põlema kogu kaldpinna ulatuses.

Vees halvasti lahustuv (≈7%). Hea orgaaniline solvent (rasvad). Kergesti lenduv ja süttiv. Süüteallikaks võib olla staatilise elektri laengud. Leegi levikiirus 0,5 m/s. Dietüületrit on tema narkootilise toime tõttu kasutatud anestesioloogias.

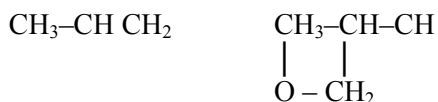
Süttimisohtlikud on ka teised lihtteetrid. Molekulaarstruktuuri muutudes leekpunkti temperatuur tõuseb, neid võib käsitleda kui “põlevaineid”.

Lihtteetrite süttimissohu kõrval on ka veel teine oht. Nimelt kõik eetrid oksüdeeruvad õhuhapniku toimel moodustades peroksiide:

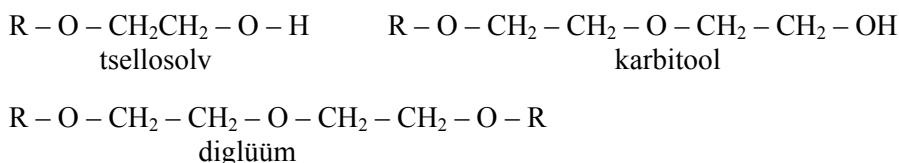


Peroksiidide segu võib kergesti plahvatada isegi nõrgal kuumutamisel (eetri destilleerimisel). Eetrite hoidmisel tuleb olla eriti tähelepanelik siis, kui anumasse on teda jäänud vähe, sest seal võivad vabas mahus sisalduda juba ka peroksiidid!

Eetreid, milles hapnikaatom ühendab ühe süsinikahela kahte süsinikuaatomit nimetatakse **epoksüühenditeks**:




Eetritega on tegemist ka tehnikas tsellosolvi, karbitooli ja diglüümina tuntud ühendite puhul. Need kujutavad endast 1,2-etaandiooli (etüleenglükooli) ja 2-(2-hüdroksüetoksü)-1-etanooli alküüleetreid:



Tabelis 9.14. on toodud mõned etüleenglükooli eetrid.

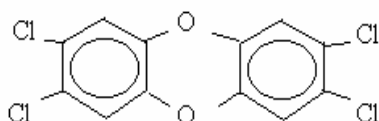
Tabel 9.14. Etüleenglükooli (1,2-etaandiooli) olulisemad eetrid.

Kaubanduslik nimetus	Keemiline nimetus	Keemiline valem
Butüülsellosolv (<i>Butyl Cellosolve</i>)	<i>Ethylene glycol monobutyl ether (2-butoxyethanol)</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Butüülsellosolvatsetaat (<i>Butyl Cellosolve acetate</i>)	<i>Ethylene glycol monobutyl ether acetate</i>	$\text{CH}_3\text{COO--CH}_2\text{CH}_2\text{--O--C}_4\text{H}_9$
Tselloolvatsetaat (<i>Cellosolve acetate</i>)	<i>Ethylene glycol monoethyl ether acetate</i>	$\text{CH}_3\text{COO--CH}_2\text{CH}_2\text{--O--C}_2\text{H}_5$
Tselloolvlahusti (<i>Cellosolve solvent</i>)	<i>Ethylene glycol monoethyl ether (2-ethoxyethanol)</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Dibütüülsellosolv (<i>Dibutyl Cellosolve</i>)	<i>Ethylene glycol dibutyl ether</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{--O--C}_4\text{H}_9$
Metüülsellosolv (<i>Methyl Cellosolve</i>)	<i>Ethylene glycol monomethyl ether (2-methoxyethanol)</i>	$\text{CH}_3\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Metüülsellosolvatsetaat (<i>Methyl Cellosolve acetate</i>)	<i>Ethylene glycol monoethyl ether acetate</i>	$\text{CH}_3\text{COO--CH}_2\text{CH}_2\text{--O--CH}_3$
Fenüülsellosolv (<i>Phenyl Cellosolve</i>)	<i>Ethylene glycol monophenyl</i>	 --O--CH ₂ CH ₂ OH

Eetrid transporditakse määrgistusega "Kergesti süttiv vedelik" (*Flammable Liquid*).

9.8.1. Dioksiin

Tänapäeval üks mürgisemaid aineid on klooritud tsükliline eeter 2,3,7,8-tetraklorodibenso-p-dioksiin, lihtsalt ka dioksiiniks või TCDD nimetatu:



Tema mürgisust ilmestab tabel 9.15.

Tabel 9.15. Dioksiini mürgisus.

Aine	Katseloom	LD ₅₀ *
Botulinum toksiin A	hiir	3,3x10 ⁻¹⁷
Tetanus toksiin	hiir	1,0x10 ⁻¹⁵
Difteeria toksiin	hiir	4,2x10 ⁻¹²
DIOKSIIN	merisiga	3,1x10 ⁻⁹
Bufoteniin**	kass	5,2x10 ⁻⁷
Kuraare***	hiir	7,2x10 ⁻⁷
Strühniin	hiir	1,5x10 ⁻⁶
Naatriumtsüaniid	hiir	2,0x10 ⁻⁴

* - LD₅₀ üks toksikoloogia parameetritest, nn keskmine surmav annus.

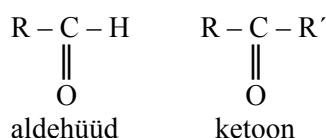
** - kuraare on Lõuna-Ameerika teatavate puuliikide toksiinide segu.

*** - bufoteniin on teatud kärnkonnade nahanäärmetest eritunud toksiin.

Dioksiin on termiliselt püsiv, lagunemistunnused avalduvad alles +500°C juures. Kasutusel on herbitsiidide tootmisel, seega võib sattuda loomade toitumisringi ning sealt kanduda ka teistele (lihasööjate) loomadele. Ta akumuleerub loomade rasvkoos. Tuntumaks dioksiini sisaldavaks herbitsiidiks USA-s on "vahend ORANŽ" (*Agent Orange*), mida sõjaväelased kasutasid Vietnami sõjas defoliandina.

9.9. Aldehüüdid ja ketoonid (*Aldehydes and Ketones*)

Aldehüüdid ja ketoonid sisaldavad funktsionaalse rühmana kahevalentset oksorühma (karbonüülrühma) >C=O. Sellepärast nimetatakse neid ka oksouhenditeks (karbonüülseteks ühenditeks). Erinevus seisneb selles, et ketoonides on oksorühma mõlemad valentsid seotud radikaalidega, aldehüüdides aga radikaali ja vesinikuaatomiga.

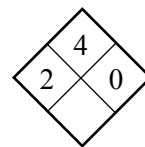
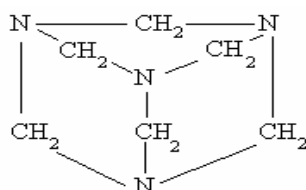


Aldehüüdides moodustab oksorühm koos vesiniku aatomiga ühelaengulise aldehüüdrühma -CHO, mis tavaliselt asetseb alifaatse süsinikahela otsas (mitte keskel, nagu karbonüülrühm ketoonides).

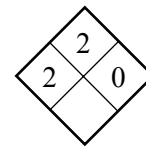
Kuna aldehüüdid ja ketoonid annavad palju ühiseid reaktsioone, siis vaadeldakse neid ühtse ühendite klassina.

Metanaal (formaldehüüd, formalaldehyde) HCHO on lihtsaim aldehüüd, terava lõhnaga gaas, kt° -21°C. Teda kasutatakse märkimisväärtes kogustes fenoolformaldehüüdvaikude, karbamiidvaikude jpm tootmisel.

Formaldehüüd reageerib ammoniaagiga, moodustades tsüklilise struktuuriga ühendi urotropiini (heksametüleentetramiini):



gaasiline HCHO



HCHO vesilahus

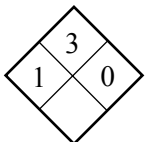
Urotropiini kasutatakse fenoolformaldehüüdvaikude ja karbamiidvaikude kõvendamiseks ja ravimina.

Formaldehüüdil on tugev antiseptiline toime. Teda kasutatakse vesilahusena (ca 40% vesilahus, millele lisatud 5-12% metanooli) mida nimetatakse formaliiniks. Kasutatakse desinfitseeriva ja steriliseeriva vahendina. Tema leekpunkt on vee ja metanoolikogusest. 37% veesisalduse ja 15% metanoolisisaldusega formaliini leekpunkt on 50°C, metanoolivaba formaliinilahusel +85°C. Formaliin on keskmise mürgisusega, tekitab silmades ja limaskestades kipitustunde, samuti nahavärvitusi. Formaldehüüdi sisaldavas õhus vaid 4-5 ppm kutsuvad esile pisaratevoo. Transpordil märgistatakse formaliini taara kui "Kergelt süttiv vedelik" (*Flammable Liquid*).

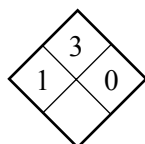
Etanaal (atseetaldehüüd) $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ on meeldiva lõhnaga vedelik, kt 21°C . Esineb vähesel määral alkoholikärimise produktides. Saadakse etanooli oksüdeerumisel õhuhapnikuga. Etanaal polümeriseerub vähesel hulga mineraalhapete toimel, moodustades tsüklilise trimeeri paraldehüüdi $(\text{CH}_3 - \text{CHO})_3$, madalal temperatuuril aga tsüklilise tetrameeri metaldehüüdi $(\text{CH}_3 - \text{CHO})_4$. Viimane on tahke aine, mis sublimeerub. Teda kasutatakse tahke põletusainena matkadel ja ekspeditsioonidel.

Propenaal (akroleiin) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, teravalõhnaline vedelik, kt $+52,4^\circ\text{C}$. Propenaal moodustub vähesel määral rasva kõrbemisel, millest ongi tingitud rasva kõrbemisel tekkivate aurude kirbe lõhn. Propenaali rakendati Esimese maailmasõja ajal keemilise relvana.

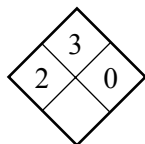
Atsetoon (acetone; dimetüülketoon; 2-propanoon) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ on lihtsaim ketoon, värvitu, läbipaistev iseloomuliku lõhnaga kergesti süttiv vedelik tihedusega 0,79. Vees hästi lahustuv, auru tihedus õhu suhtes 2,0; leektäpp -19°C , plahvatusohtlik piirkond 2,6-12,8% õhus. Kergesti aurustuv, aurud süttivad kergesti, plahvatusoht. Põlev on ka vesilahusena. Transpordil märgistatakse kui "Kergestisüttiv vedelik" (*Flammable Liquid*).



Kasutatakse lahustina lakitööstuses, samuti tehiskiutööstuses ja suitsuta püssirohu tootmisel ning mitmete ravimite ja teiste ainete sünteesil.



MEK



MIBK

Teistest lihtsamatest ketoonidest on tuntud ka 2-butanoon (metüületüülketoon, methylethylketone, **MEK**) ja metüül-isobutüülketoon (4-metüül-2-pentanoon, **MIBK**). Mõlemad kasutatakse lahustitena.

Transpordil märgistatakse sarnaselt atsetoonile kui "Kergestisüttiv vedelik" (*Flammable Liquid*).

Ketoonidel on suhteliselt väike mürgisus. Nende aurude pikemaegne sissehingamine mõjub kesknärvi-süsteemile, on narkootilise toimega.

9.10. Orgaanilised happed (*Organic Acids*)

Orgaanilisteks hapeteks nimetatakse karboksüülrühma ($-\text{COOH}$) sisaldavaid orgaanilisi ühendeid. Neid nimetatakse ka karboksüülhapeteks (*Carboxylic Acids*). Tegemist on väga tähtsa ühendite klassiga, mille rohkearvulisi esindajaid ja mitmesuguseid derivaate leidub paljudes bioloogilistes materjalides. Neid liigitatakse sõltuvalt karboksüülrühmade arvust molekulis ühe- ja mitmealuselisteks hapeteks, süsivesinikradikaali ehituse järgi aga küllastunud ja küllastamata alifaatseteks, aromaatsseteks, ali- ja heterotsüklilisteks hapeteks. Tähtsaima homoloogilise rea moodustavad ühealuselised küllastunud alifaatsed happed, mida sageli nimetatakse rasvhapeteks. Selle rea esimene liige on metaanhape.

Sageli kasutatakse triviaalnimetus (sipelghape, äädikhape).

Karboksüülhapped on nõrgad happed (võrreldes mineraalhapetega, mis vesilahustes dissotseeruvad peaaegu täielikult, orgaanilised happed seevastu 30-40% ulatuses, mõned ka vähem). Homoloogilise rea esimesed liikmed on vedelikud, kõrgemad – tahked ühendid (tabel 9.16).

Metaanhape (*Methanoic Acid*, sipelghape, *Formic Acid*) HCOOH . Teravalõhnaline vedelik, kt $100,5^\circ\text{C}$. Esineb looduses sipelgate kehas, kuuseokstes, nõgestes jt taimedes. Kasutatakse tekstiilitööstuses, nahatööstuses jm.

Etaanhape (*Ethanoic Acid*, äädikhape, *Acetic Acid*). CH_3COOH , teravalõhnaline vedelik, kt $118,5^\circ\text{C}$, st $16,6^\circ\text{C}$. Äädikhappe aurud on plahvatusohtlikud. Looduses esineb sageli mitmesuguste estritena, harvem vaba happena. Äädikhape on tuntud inimkonnale juba vanast ajast, sest ta tekib lahjendatud alkoholi ensümaatilisel oksüdatsioonil (veiniäädikas). Kasutatakse atsetaati, mitmesuguste estrite, värvainete ja teiste keemilisel sünteesil. Toiduainetööstuses kasutatakse konserveerimisel ja maitseainena.

Propaanhape, propioonhape (*Propionic Acid*, *Propanoic Acid*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ on vees hästi lahustuv terava lõhnaga vedelik, kt $141,1^\circ\text{C}$. Kasutatakse mõningate estrite valmistamisel.

Butaanhape, võihape (*Butanoic Acid*, *Butyric Acid*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ on ebameeldiva lõhnaga vedelik, kt 163°C . Esineb glütseriini estrina võis ja ka teistes rasvades, vaba happena higis ning inimese ja loomade väljaheidetes. Butaanhappe estreid kasutatakse nende meeldiva lõhna tõttu parfümeeria ja toiduainetööstuses.

Pentaanhapped, palderjanhapped (*Pentanoic Acid*, *Valeric Acid*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ esinevad nelja isomeerina. Tuntuim on 3-metüülbutaanhape ehk isopalderjanhape, mis esineb palderjanijuurtes.

Happed $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ esinevad paljudes looduslikes produktides estritena.

Orgaanilised happed on samuti süttivad vedelikud. Homoloogilises reas sipelghappesest kuni palderjanhappeni on leekpunktid järgmised: 69°C, 49°C, 56°C, 77°C ja 96°C.

Eelnimetatud lihtsaid orgaanilisi happeid transporditakse määrgistusega “korrodeeriv, söövitav” (*Corrosive*).

Nende mürgisuse tase on madal. Nad ei ole tervisele ohtlikud.

Tabel 9.16. Tähtsamate karboksüülhapete füüsikalised omadused.

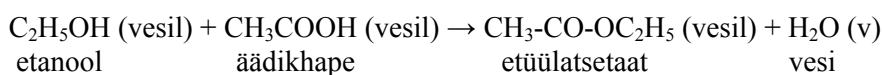
Nimetus	Valem	St°C	kt°C	Tihedus d ₄ ²⁰
Küllastunud happed:				
Metaanhape, sipelghape	HCOOH	+8,25	100,5	1,232
Etaanhape, äädikhape	CH ₃ -COOH	+16,6	118,5	1,049
Propaanhape, propioonhape	CH ₃ -CH ₂ -COOH	-20,7	141,1	0,992
Butaanhape, võihape	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-3,1	163	0,959
2-metüülpropaanhape, isovõihape	CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	-47,0	154,4	0,949
Pentaanhape, palderjanhape	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	-34,5	186	0,939
2-metüülbutaanhape	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-COOH		177	0,934
3-metüülbutaanhape, isopalderjanhape	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -COOH	-37,6	176,7	0,933
2,2-dimetüülpropaanhape	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -COOH	+35,3	163,7	0,905
Heksaanhape, kaproonhape	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	-1,5	205,3	0,922
Heptaanhape, önanthape	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	-10,5	223,0	0,918
Oktaanhape, kaprüülhape	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	+16,2	237,5	0,910
Dekaanhape, kapriinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,5	268,5	0,886
Dodekaanhape, lauriinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44,3	225,0	0,874
Tetradekaanhape, müristiinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	53,7	250,5*	0,853**
Heksadekaanhape, palmitiinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	62,6	271,5	0,849**
Oktadekaanhape, steariinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	69,4	287*	0,848**
Eikosaanhape, arahhiinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	75,4		
Heksakosaanhape, tserotiinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₂₄ -COOH	88,0		
Triakontaanhape, melissiinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -COOH	91,0		
Küllastamata happed:				
Propeenhape, akrüülhape	CH ₂ =CH-COOH	13,0	141,0	1,06
Trans-2-buteenhape, krotoonhape	CH ₃ -CH=CH-COOH	72,0	189,0	
Dikarboksüülhapped:				
Etaandihape, oblikhape	HOOC-COOH	189,5		
Propaandikhape, maloonhape	HOOC-CH ₂ -COOH	130,3		
Butaandihape, merevaikhape	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	185,0		
Pentaandihape, glutaarhape	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	97,5		
Heksaandihape, adipiinhape	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	153,0		
Oktaandihape, korkhape	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	140,0		
Dekaandihape, sebatsiinhape	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	134,5		

* - rõhul 1 330 N/m² (≈100mmHg)

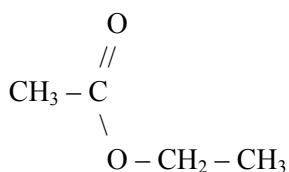
** - temperatuuril 70°.

9.11. Estrid (*Esters*)

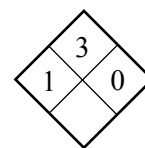
Estrid on karboksüülhapete derivaadid, milles happeradikaal on ühendatud alkoksürühmaga: R – CO – OR'. Neid saadakse karboksüülhappe ja alkoholi vahelisel reaktsioonil.



Estrite nimetused moodustatakse alküülrühma ja happe nimetused, asendades viimases lõpu -hape lõpuga -aat. Kasutatakse ka vanemat nimetamisviisi, mille kohaselt estri nimetus moodustatakse happe ja alküülradikaali nimetusest ning sõnast ester:



etüületanaat, etaanhappe etüülester, etüülatsetaat



Etüülatsetaat (*Ethyl Acetate*) ongi üks enamkasutatavamaid estreid. Teda kasutatakse kui lahustit. Ta on selge värvitu, healõnaline vedelik. Tema leektäpp on -5°C , seega on nii tule kui plahvatusohtlik. Transpordil märgistatakse teda kui kergestisüttivat vedelikku (*Flammable Liquid*).

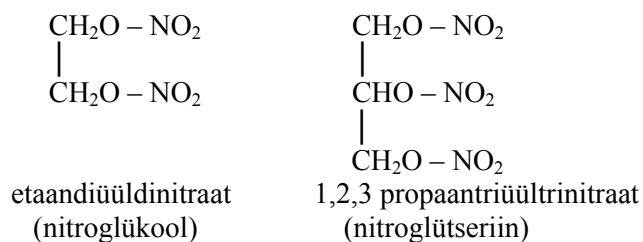
Alkoholide reageerimisel kontsentreeritud happega saadakse nii happelisi kui ka neutraalseid väävelhappe estreid.

Dimetüülsulfaat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ on sööbiva toimega väga mürgine värvitu õlikas vedelik. Vees lahustub osaliselt. Tihedus 1,33, auru tihedus õhu suhtes 4,35; leektäpp 83°C , sulamistemperatuur -32°C , keemistemperatuur $+188^{\circ}\text{C}$. Kokkupuutel ammoniaagiga lahusti olemasolul reageerib plahvatuslega. Põhiahine sisaldus 98,5%, ülejäänud ca 2% kuulub dimetüüleetrile, siis on leektäpp 34°C .

Tema aurud mõjuvad silmadele ja hingamisteedele sööbivalt. Vedelik toimib ka läbi naha. Maksa- ja neerukahjustused. Tekitab tugevat kõha ja lämbumistunnet.

Alkoholide reageerimisel HNO_3 ja H_2SO_4 seguga moodustuvad lämmastikhappe estrid (nitraadid).

Mitmealuseliste alkoholide lämmastikhappe estrid on tugevajõulised lõhkeained:



Nitroglütseriin plahvatab väga kergesti, seepärast ei kasutata teda puhtal kujul, vaid segus diatomiidi (SiO_2) või teiste poorsete ainetega, mis kõrvaldavad tundlikkuse põrutuse ja löögi suhtes. Selliseid segusid nimetatakse dünaamidiks. Dünaamidi leiutas Rootsi insener Alfred Nobel 1866. a.

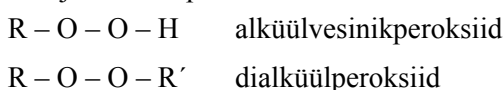
Tselluloosi esterifitseerimisel HNO_3 ja H_2SO_4 seguga saadakse nn nitrotselluloos (mono-, di- ja trinitraadi segu).

Tselluloosinitraat $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}-\text{NO}_2)_3]_n$ leidub kasutamist lõhkeaine püroksüliinina. Plastifitseeritud püroksüliinist (N sisaldus ca 13%) valmistatakse suitsuta püssirohtu. Väiksema lämmastikusisaldusega nitrotselluloosi (11%) nimetatakse kolloksüliiniks. Kolloksüliini lahust alkoholi ja eetri segus – kolloodiumi – kasutatakse meditsiinis. Kolloksüliini on kasutatud ka nitrolakkide valmistamisel.

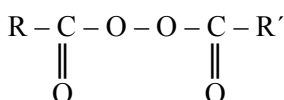
Lõhkeainete transportimise tähis on “Lõhkeaine” (*Explosive*).

9.12. Orgaanilised peroksiidid (*Peroxo Organic Compounds*)

Vesinikuperoksiidi ühe või mõlema vesiniku aatomi asendamisel radikaalidega saadakse alküülvesinikperoksiide ja dialküülperoksiide:



Alküülrühmade kõrval võivad asendajateks olla ka arüül- ja atsüül ($\text{RCO}-$) rühmad.



Nad tekivad mõnede oksüdatsiooniprotsesside puhul ning leiavad kasutamist initsiaatoritena polümeerisatsiooniprotsessides.

Peroksiidid tekivad ka süsivesinike oksüdeerimisel hapniku toimel (autooksideerumisel). Reaktsioon kulgeb ahelreaktsioonina, mida initsieerivad valgus ja mõned lisandid, kusjuures tekib vaba radikaal.

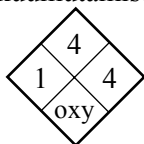
Alkaanid autooksideeruvad raskesti. Initsieerimisreaktsioon kulgeb ainult kõrgendatud temperatuuril, mille puhul tekkivad peroksiidid ei ole stabiilsed ja lagunevad. Kergemisi toimub reaktsioon tertsiaarse süsiniku aatomi juures. Alkeenide puhul atakeeruvad vesiniku aatomid kaksiksideme süsiniku aatomite naabruses paiknevate süsiniku aatomite juures. Eetrid ja aldehüüdid autooksideeruvad kergemini.

Orgaanilised peroksiidid on väga tuleohtlikud, nende põlemine toimub intensiivsemalt võrreldes teiste orgaaniliste ühenditega nendes sisalduvate hapniku aatomite struktuuri asetusest.

Nende hoidmisel peab rangelt kinni pidama ladustamise eeskirjadest. Neid tuleb kindlasti eemal hoida teistest tuleohtlikest ja plahvatusohtlikest ainetest. Ideaalne oleks nende konteinereid hoida eraldi hästiventileeritud ja temperatuurirežiimiga hoones üksteisest kindla vahemaaga (>1m).

Transportimisel märgistatakse neid kui orgaanilisi peroksiide (*Organic Peroxide*).

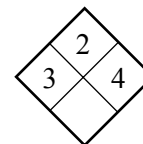
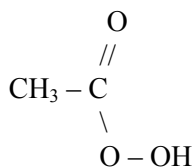
Bensoülperoksiid (*Benzoyl Peroxide*) $C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5$ on kristalne aine, st° 108°C, laguneb kuumutamisel plahvatades. Vees raskesti lahustuv, kergemini aga orgaanilistes lahustites. Ettevaatlikul kuumutamisel laguneb, moodustades vabu radikaale:



Veega hüdrolyüsudes annab bensohappe ja bensüülvesinikperoksiidi. Teda kasutatakse laialdaselt polümeerisatsiooniprotsesside initsiaatorina (polüstürool, polüvinüülkloriidid jne).

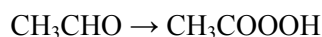
Bensüülvesinikperoksiidid $C_6H_5-CO-OOH$ on kristalne aine st° 42-43°C (laguneb). Kasutatakse oksüdeerijana.

Perhapped ja atsüülperoksiidid (*Peracids, Acylperoxides*). Vesinikperoksiidi ühe või mõlema vesiniku aatomi asendamisel atsüülradikaaliga saadakse perhappeid või atsüülperoksiide. Perhappeid võib vaadelda ka kui atsüülvesinikperoksiide.

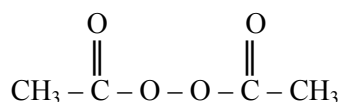


Etaanperhape, etanolüülvesinikperoksiid (*Peroxyacetic Acid, Acetyl Hydroperoxide*) on värvitu tugevalt ärritava lõhnaga vedelik. Kuumutamisel laguneb plahvatades (selle tõttu pole destilleeritav). Seismisel laguneb pikkamööda. Tugev oksüdeerija, vesilahustes laguneb etaanhappeks ja vesinikperoksiidiks. Teda kasutatakse mitmesuguste orgaaniliste ühendite sünteesis (bakteritsiidsete, fungitsiidsete ja steriliseerivate ainete).

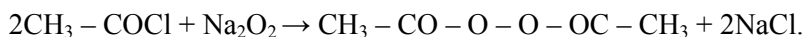
Üldse on perhapped nõrgad happed. Perhappeid saadakse ka aldehüüdide oksüdeerimisel õhuhapnikuga (autooksideerimine):



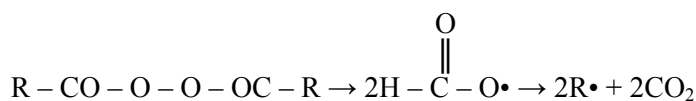
Madalamad perhapped lahustuvad hästi vees. Nad on tugevad oksüdeerijad, kuumutamisel lagunevad plahvatades.



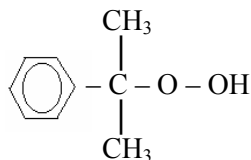
Etanolüülperoksiid, atsetüülperoksiid on terava lõhnaga tahke aine st° 26,5°C. Ta on ebastabiilne, kuumutamisel plahvatav aine. Tugev oksüdeerija. Atsetüülperoksiide saadakse happekloriidide (happeanhüdroiidide) toimel metallide peroksiididesse.



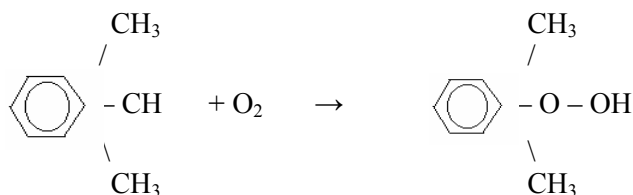
Atsetsüülperoksiidid on ebapüsivad, kuumutamisel plahvatavad ühendid. Nad toimivad tugevate oksüdeerijatena. Kuumutamisel lahustes lagunevad nad pikkamööda, moodustades vabu radikaale.



Kumoolvesinikperoksiid (*Cumene Hydroperoxide*)

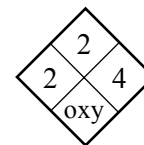
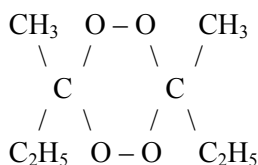


Värvuseta kuni kahvatuskollase värviga vedelik. Tekib kumooli (2-fenüülpropaani) autooksüdatsioonil.



Tema happelisel hüdrolüüsil tekib fenool (suurtööstuslik saamisviis) ja kõrvalproduktina väärtuslik atsetoon.

Metüületüülketooniperoksiid (*Methyl Ethyl Ketone Peroxide*)



Kasutatakse akrüülpolüestrite tootmise juures.

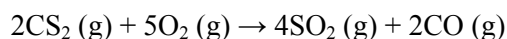
9.13. Väävelsüsinik (*Carbondisulphide*)

Väävelsüsinik (süsinikdisulfiid) CS₂ on värvitu lenduv vedelik, vees lahustumatu. Puhtal ainel on suhteliselt meeldiv lõhn, tehnilisel saadusel tugevalt ebameeldiv lõhn. Mõned tema füüsikalised omadused on toodud tabelis 9.17.

Tabel 9.17. Väävelsüsiniku füüsikalised omadused.

Keemistemperatuur	46°C
Sulamistemperatuur	-112°C
Tihedus	1,26
Auru tihedus (õhk=1)	2,6
Leekpunkt	-30°C
Isesüttimistemperatuur	100°C
Alumine plahvatuspiir	1%
Ülemine plahvatuspiir	44%

CS₂ süttib väga kergesti, võib süttida plahvatusega ka staatilisest elektrist. Ta on heaks lahustiks kummile ja paljudele plastmassidele. Mürgina toimib kesknärvisüsteemile, tekitades peavalu, oksendamist, tasakaaluhäireid. Tema põlemisel tekib ohtlik süsinikmonooksiid (vingugaas):



Transportimisel märgistatakse kui “Kergeltsüttiv vedelik” ja “Mürkaine” (*Flammable Liquid; Poison*).

9.14. Lahustid (Solvents)

Lahustitena kasutatakse mitmesuguste omadustega anorgaanilisi ja orgaanilisi aineid. Lahusteid iseloomustavad kõigepealt nende füüsilised omadused: keemistemperatuur, lenduvus, polaarsus (tabel 9.18).

Alla 100°C keevaid vedelikke nimetatakse madala keemistemperatuuriga lahustiteks (etanool, metüülatsetaat, atsetoon), üle 100°C keevaid – kõrge keemistemperatuuriga lahustiteks (tolueen, ksüleen).

Lahusti lenduvuse määrab tema aururõhk. Arvuliselt võrdub see lahusti auru partsiaalrõhu suhtega tema moodosasse vedelas faasis. Suhtelist lenduvust (a) iseloomustatakse tavaliselt dietüüleetri lenduvuse suhtega antud lahusti lenduvusse. Kergesti lenduvatel lahustitel on $a < 10$, keskmise lenduvusega lahustitel $10 \leq a \leq 35$ ja raskesti lenduvatel $a > 35$. Eriti madala aururõhuga vedelikke, nn mittelenduvaid lahusteid (benseedikarboksülaadid jt) kasutatakse sünteetiliste polümeeride plastilisuse ja külmakindluse suurendamiseks.

Lahusti polaarsuse määrab tema dielektrilise läbitavuse ϵ arvvaartus. Mittepolaarsete lahustite ($\epsilon < 15$) hulka kuuluvad süsivesinikud, nende halogeenderivaadid; polaarsete lahustite ($\epsilon > 15$) hulka vesi, atsetoon, dimetüülformamiid jt.

Mitmed orgaanilised lahustid toimivad inimorganismisse mürgina. Sattudes nahale või hingamisteede kaudu kopsudesse koguneb lahusti rasvarikastes kudedes (ajus, maksas jm) ja hakkab mõju avaldama organismis toimivatele biokeemilistele reaktsioonidele. Kehtestatud on lubatud piirkontsentratsioonid (LPK) töökohtade õhus sellise arvestusega, et nende kogus ei ületaks kriitilist taset nagu tööaja (mitte ainult tööpäeva!) vältel.

Enamik orgaanilisi lahusteid on ka tule- ja plahvatusohtlikud. Orgaaniliste lahustite omadusi on toodud tabelis 9.18.

Individuaalainete kõrval kasutatakse lahustina ka segusid. Näiteks on kasutusel naftafraktsioonid: petrooleeter (kt° 40-70°C), ekstraktsioonibensiin (kt° 70-75°C), lahustibensiin (kt° 80-120°C) ja lakibensiin (kt° 165-200°C). Petrooleetrit ja ekstraktsioonibensiini kasutatakse tavaliselt ekstrahheerimisel, lahustibensiini kiireltkuivavate lakkide ja värvide valmistamisel ning lakibensiini emailide ja isolatsioonilakkide valmistamisel.

Tabel 9.18. Orgaaniliste lahustite põhiomadused.

Lahusti	kt° (°C)	ϵ (25°C)	Aururõhk (25°C, Tr*)	Leekpunkt (°C)	LPK* (mg/m ³)
Heksaan	68,8	1,9	121,2	-25,7	300
Tsükloheksaan	80,7	2,0	76,9	-17,2	80
Benseen	80,1	2,3	74,8	-16	5
Tolueen	110,6	2,4	22,3	4,4	50
Metüleenkloriid	39,9	8,9	349	-	50
Kloroform	61,2	4,7	160	-	(10)
Süsiniktetrakloriid	76,6	2,2	90,7	-	20
Klorobenseen	131,7	5,6	8,7	29,4	50
Metanool	64,5	32,6	95,7	15,6	5
Etanool	78,3	24,3	44,0	12,2	1000
1-propanool	97,2	20,1	14,5	15	10
Etüüleeter	34,6	4,2	442,4	-40	300
Dioksaan	101,3	2,2	27	5	10
Tetrahüdrofuraan	65,6	7,4	131,5	-	100
Etüülatsetaat	77,1	6,0	74,0	-2,2	200
Metüülsellosolv	124,4	2,1	8	42,8	(10)
Atsetoon	56,2	2,7	181,7	-17,8	200
Tsükloheksanoon	155,6	2,9	8,5	33,9	10
Nitrometaan	101,2	38,6	27,8	44,4	30
Äädikhape	117,2	6,2	11,8	41,7	5

Dimetüülformamiid	153,2	36,7	0,37	67	10
Süsinikdisulfiid	46,3	2,6	297,5	-30	1
Püridiin	115,6	18,3	15,4	23,3	5

* - enamik orgaanilisi lahusteid on lõhna järgi avastatavad tunduvalt allpool LPK väärtust Tr (torr) = 1 mmHg sammast = 133,32 Pa.

10. TÄHTSAMATE PLASTIDE JA KIUDUDE KEEMIA

Polümeerid on keemiliste ainete grupp, mis koosnevad suurtest molekulidest (makromolekulidest). Polümeeridest saadakse polümeermaterjale, sh plaste (plastikuid), kiude, elastomeere (kumme), liime (adhesiive), pinnakattematerjale, komposiitmaterjale.

Makromolekul on suure molekulmassiga ja koosneb suurest arvust aatomitest. Tinglikult võib makromolekulideks nimetada neid molekule, mille molekulmass on $>1\ 000$. Enamiku tarbimist leidnud polümeeridel on molekulmass mõne tuhande ja mõne miljoni vahel.

Sõna polümeer (kr. keeles *poly* - palju; *meros* - osa) võttis kasutusele Berzelius 1833. a. Seega koosnevad polümeersed ühendid suurtest molekulidest, mis omakorda koosnevad lihtsatest korduvatest osadest. Korduvaid osi nimetatakse ühikuteks (*units*) või ka meerideks. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) käsitleb termineid makromolekul ja polümeerne molekul sünonüümidenä (1994. a).

Makromolekul on suhteliselt suure molekulmassiga molekul, mille struktuur koosneb korduvatest ühikutest, mis tulenevad tegelikult suhteliselt väikese molekulmassiga molekulidest.

Polümeerteaduses käsitletakse makromolekule ja polümeerseid molekule sünonüümidenä. Polümeerne molekul on alati makromolekul. Näiteks biopolümeeride ensüümides (biokatalüsaatorites) koosnevad makromolekulid sadadest ja tuhandetest α -aminohapete ühikutest $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$, kus R võib olla väga erinev (vähemalt 20 varianti). Seega on eelmainitud biopolümeerid põhimõtteliselt polümeerse struktuuriga, kuid korduv ühik on erinev.

Kasulik on vahet teha ka polümeerse molekuli ja polümeeri vahel. **Polümeer** on aine, mis koosneb paljudest erineva suurusega polümeersestest molekulidest, mille vahel tegutsevad füüsikalised koosmõjud.

Polümerisatsioonireaktsioon on keemiline protsess, mis seob kokku kovalentse sidemete kaudu väikseid molekule makromolekulideks. Polümeerteaduses kannavad need väiksed molekulid – polümerisatsiooni lähteained – nimetust **monomeerid** (kr. keelest *monos* - üksik).

Oligomeer, vahel prepolümeer, (kr. keelest *oligos* - vähe) koosneb mõnedest korduvatest ühikutest (meeridest) ja tekib polümerisatsioonireaktsiooni vaheastmena.

Kõige lihtsamad makromolekulid on **lineaarsed ahelad**, mis koosnevad korduvatest ühikutest. Vahet tuleb teha, kas korduv ühik on monomeerne ühik või koostisühik.

Monomeer	Monomeerne liik	Koostisühik
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
CH_2N_2	$-\text{CH}_2-$ (+ N ₂)	$-\text{CH}_2-$
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \end{array} \right.$	$-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$
	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	$\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$

Korduv **koostisühik** on väikseim struktuuriühik, mille kordumine annab regulaarse makromolekuli. Ta viitab polümeerse ahela struktuurile.

Korduv **monomeerne ühik** (*meer*) on aga ühik, mis on moodustunud polümerisatsiooniprotsessis monomeerist. Paljudel juhtudel need ühikud kattuvad (polüpropüleen (PP) ja polüamiid (PA 6)). Sama koostisühiku $-\text{CH}_2-$ puhul etüleenist ja diasmetaanist sünteesitud polümeeril on aga erinev monomeerne ühik. PA 66 on sünteesitud kahest monomeerist ja tal on ka kaks monomeerses korduvat ühikut, korduv koostisühik aga moodustub kahest monomeerses ühikust.

Polümeerses molekuli iseloomustab **polümerisatsiooniate**, so **monomeersete** ühikute arv polümeerses molekulis. Nii et polümerisatsiooniate on protsessist lähtuv, mitte struktuurist tulenev mõiste. Näiteks: polüetüleen (PE) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x-$, mitte aga $[-\text{CH}_2-]_x-$, kus tegu on hoopis polümetüleeniga.

Iga polümeerse molekuli ahel peab lõppema ots- ehk lõpprühmaga (*end groups*), nii et lõpprühmad on polümeerse molekuli osad, mis lõpetavad ahela.

Näide: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x-\text{CH}=\text{CH}_2$

Lõpprühmad mõjutavad vähe polümeerse molekuli molekulimassi ja polümeeri lõppomadusi. Sageli on lõpprühmad teadmata ja polümeeride struktuur esitatakse tavaliselt ilma lõpprühmadeta. Reaktsioonivõimelistel lõpprühmadel on suur tähtsus aga polümerisatsioonireaktsioonides.

Ajalooline areng. Elu saab eksisteerida ainult bioloogiliste makromolekulidena. Näited oleksid nukleiinhapped, ensüümid, proteiinid, tselluloos, tärklis, hemoglobiin jt. Inimene on alati vajanud toiduks valke ja süsivesikuid, tselluloosi põhikomponendina sisaldavat puitu ehitusmaterjaliks ja paberi tootmiseks, puuvilla riietuseks. Ka proteiinid villana ja naturaalse siidina on lähtematerjaliks riieele. Looduslikud polümeerid on ka naturaalne kautšuk, munavalge, mesilasevaha, šellak (putukate eritis), merevaik (muundunud kampol) jt kopaalvaigud, piimavalk kaseiin, proteiinsed ained kontidena, loomanahkadena, sarvedena, kilpidena jm.

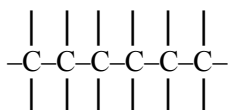
19. sajandil töötati välja rida looduslike polümeeride muundamistehnoloogiaid teadmata midagi nende struktuurist. **Näited:**

- Goodyear'il õnnestus ristsiduda looduslik kautšuk 1839. a vähese koguse väävliga kasulikuks vulkaniseeritud kummiks ja 1851. a suurema väävlkogusega kõvaks mittesulavaks plastiks (eboniidiks).
- 1860. a hakati tootma nitreeritud tselluloosist plasti tselluloidi nime all. Tehiskiu saamiseks muudeti tselluloos lahustuvaks töötlemisel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ja NH_3 lahusega (vask-ammoniaakkiud), NaOH ja CS_2 lahusega (ksantogenaat, ka viskooskiud), äädikhappe anhüdriidiga (atsetaatkiud).

Paljude monomeeride polümerisatsioon avastati juba 19. sajandil, sealhulgas saadi polüvinüül- ja polüvinülideenkloriid (1838), polüstüreen ja polü-formaaldehüüd (1839), polüetüleenoksiid (u 1860), polümetüülmetakrülaat (1880), kuid nende tööstuslik tootmine algas tunduvalt hiljem.

Süntetiliste polümeeride ajastu algas 1910. aastal, kui hakati tootma fenoolformaldehüüdvaiku, mida ristseoti toodete vormimisel kõvaks plastiks – bakeliidiks. 30-ndail aastail järgnesid alküüdvaigud kasutamiseks pinnakatetena (1926), aminoplastid ja orgaaniline klaas (1928), rida alkadieenseid elastomeere, polüstüreen (1930) polüvmüülkloriid (1931). Aastad 1938-1941 olid viljakad, hakati tootma kiududena kasutatavaid polüamiide (1938), polüakrüülnitriili (1941), aga ka madaltihedat polüetüleeni (1939) ja polüuretaane (1940). Järgnevalt ilmusid turule küllaltki unikaalsete omadustega silikoonid (1942), epoksüvaigud (1946) tefloon (1950). 60-ndail aastail hakati tootma polüetüleentereftalaati põhiliselt polüesterkiuna (1953), väga head konstruktsioonioplasti polükarbonaati (1953), stereoregulaarseid kõrgtihedat polüetüleeni (1955) ja polüpropüleeni (1957). Aromaatsetest polüamiididest (1961) valmistati kõrgtehnoloogilist aramiidkiudu ja polüamiididest (1964) kõrgtehnoloogilisi plaste ja komposiitmaterjale. Eepohhiloova tähtsusega oli stüreen-butadieen-stüreen-plokk-kopolümeeride tootmise algus (1965). Hilisemal perioodil on eriti püütud tõsta polümeeride kuumuskindlust, tootma hakati kõrvuti polüamiididega ka teisi heterotsüklilisi polümeere, aga ka polüeeterketoone, polüsulfoone, polüsulfide, polüfenüleenetreid jt. Võrreldes uute polümeeride sünteesiga on tänapäeval tähtsamaks muutunud kõikvõimalike polüsegude ja komposiitide saamine.

Polümeeriteaduse arengust. Juba 19. sajandil olid tuntud süntetilised polümeerid, kuid valdavaks oli arusaamine, et polümeerid on väikeste molekulide agregaadid (assotsiaadid). Esimesena võttis makromolekuli mõiste kasutusele Herman **Staudinger** (1920) ja sõnastas tänapäevasele ligilähedase polümeerse molekuli definitsiooni. Teda loetakse polümeeriteaduse isaks (Nobeli preemia 1953). Wallace **Carothers** (DuPonti firmas) pööras põhitähelepanu polümeeride sünteesiviiside väljaarendamisele ja seostele polümeeride struktuuri ja nende omaduste vahel (alates 1931). Tema tööd andsid maailmale sellised suurepäraseid materjalid nagu polüamiidkiud ja neopreenkummi. Karl **Ziegler** ja Giulio **Natta** (Nobeli preemia 1963)



Näited: 1. Vinüülrühma $\text{CH}_2=\text{CH}-$ sisaldavate monomeeride ja akrüülhappe ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) derivaatide polümerisatsioonil saadavad polümeerid (PE, PP, PS, PVC, PVAC, PMMA, PAN jt). $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$, kus $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ar})$, Cl , CH_3COO , CH_3OCO , CN



2. Alkadienidest saadavad polümeerid



Polübutadien ($\text{R}=\text{H}$). Polüisopreen ($\text{R}=\text{CH}_3$). Polükloropreen ($\text{R}=\text{Cl}$)

- Heteroaahelaga polümeerid. Peaahel koosneb C- ja ühest või rohkemast heteroaatomist (tavaliselt O, N, S).

Näiteid:

	$-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'-$	Polüestrid
C ja O	$-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$	Polüetrid
	$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-$	Polükarbonaadid (PC)
C ja N	$-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'-$	Polüamiidid (PA)
C ja S	$-\text{R}-\text{S}-\text{R}-$	Polüsulfiidid
	$-\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}-$	Polüsulfoonid
C, O ja N	$-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_2-$	Polüuretaanid (PUR)

- C mittesisaldava peaahelaga polümeerid.

Näited:

Si ja O	$\begin{array}{cc} & \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & \end{array}$	Polüsiloksaanid
P ja N	$\begin{array}{cc} & \\ -\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}- \\ & \end{array}$	Polüfosfaseenid

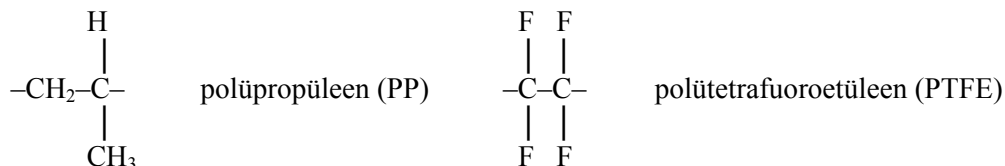
Peaahelas C mittesisaldavad polümeerid on anorgaanilised (poolorgaanilised) polümeerid. On tuntud ka polümeerid, mis sisaldavad metalli aatomeid.

10.1.1. Funktsionaalsus

Monomeeri (ja ka polümeeri) **funktsionaalsus** on sideme arv, mida molekul suudab reaktsioonil moodustada. Monomeeri molekul peab olema vähemalt **bifunktsionaalne**, et tekiks kovalentsed sidemed polümeerses molekulis külgnivate meride vahel. Bifunktsionaalsest monomeerist tekib lineaarne ahel. Kui funktsionaalsus on suurem (näiteks 3), siis tekib ahelas hargnemispunkt, mis viib ahela hargnemisele või ka ristsidumisele makromolekulide vahel.

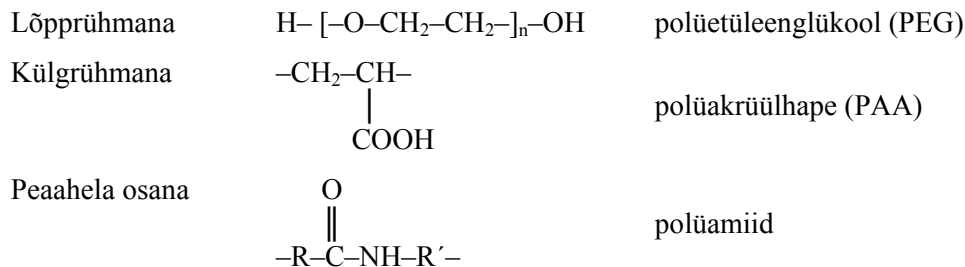
Külgrühmad on rühmad, mis on asendajateks peaahelale. H ei loeta asendajaks ja sageli külgrühmad asendavad just H.

Näited:



Funktsionaalsed rühmad on reaktsioonivõimelised tunnusrühmad nii monomeerides kui ka polümeerides, viimasel juhul kas lõpp- või külgrühmadena ja ka peaahela osana.

Näited:



10.1.2. Monomeerid

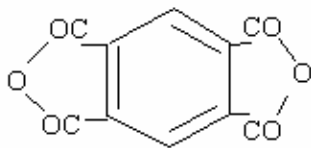
Enamik monomeere on loodusliku gaasi ja nafta, vähem kivisöe ümbertöötlemise saadused. Eristatakse kolme tüüpi monomeere:

1. Monomeerid on kahe või enama **funktsionaalse rühmaga**. Enam levinud rühmad on:

- happerühm $\text{HOOC}-\text{Z}-\text{COOH}$

ka happekloriid $\text{ClOC}-\text{Z}-\text{COCl}$

happeanhüdiidid



- hüdroksüülrühm $\text{HO}-\text{Z}-\text{OH}$

-aminorühm $\text{H}_2\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$

-isotsüanaatrühm $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{Z}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

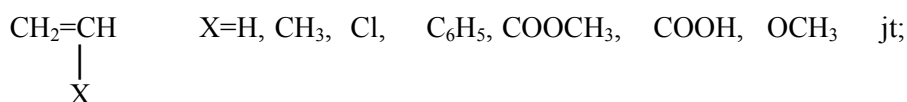
-ka erinevad rühmad ühes monomeeris:

hüdroksükarboksüülhapped $\text{HO}-\text{Z}-\text{COOH}$

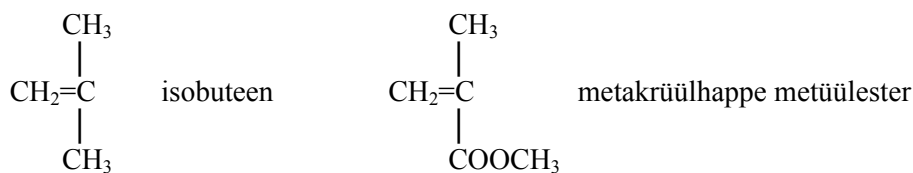
aminokarboksüülhapped $\text{H}_2\text{N}-\text{Z}-\text{COOH}$

2. **Kaksiksidemetega** monomeerid:

-vinüül- ja akrüülmonomeerid



teine H võib olla ka asendatud



- konjugeeritud 1,3-alkadieenid:

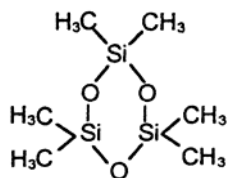
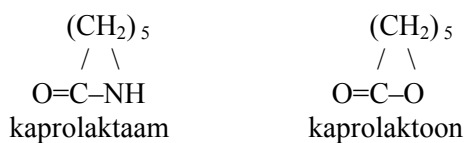
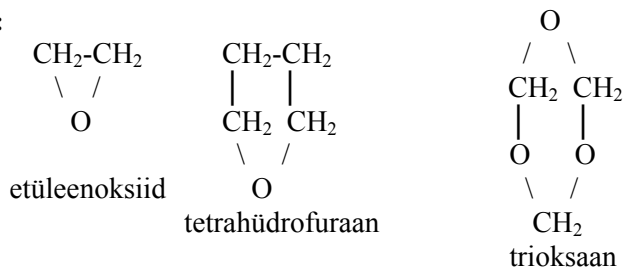


- süsinik-hapnik kaksiksidemega: $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ formaldehüüd

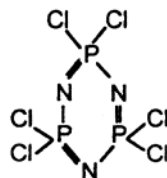
- harva ka kolmiksidemega: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$; $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

3. Heteroaatomiga tsüklilised monomeerid:

Näited:



heksametüülsüklotrisiloksaan



heksaklorotsüklotrifosfaseen

Heterotsüklilised ühendid on ringi avanemisel potentsiaalselt bifunktsionaalsed.

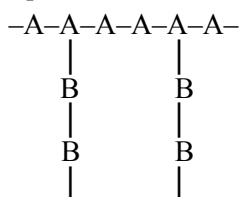
10.1.3. Homopolümeerid ja kopolümeerid

Polümeer on **homopolümeer**, kui ta on saadud ühest monomeerist (meer A) või kui korduv koostisühik moodustub kahest monomeersest ühikust (näiteks polüamiid).



Polümeer on **kopolümeer**, kui ta on saadud kahest või enamast monomeerist ja sisaldab vähemalt kahte korduvat ühikut. Vastavalt on saadud ka nimed: bipolümeerid, terpolümeerid, kvaterpolümeerid jne. Kui kopolümeer sisaldab kahte korduvat ühikut (bipolümeer), siis on võimalikud järgmised struktuurid:

- korrapärane
 - vahelduv (*alternating*) $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}$
 - perioodiline $-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$
- juhuslik (*random*) $-\text{A}-\text{B}-\text{AA}-\text{BB}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-$ Üldine tähistus: polü(A-ko-B)
- plokk-kopolümeer (*block*), milles vahelduvad pikemad homopolümeersed plokid, mis on seotud kovalentse sidemetega $-\text{A} \cdots \text{A}-\text{B} \cdots \text{B}-$ Üldine tähistus: polü(A)-plokk-polü(B)
- pook-kopolümeer (*graft*) on hargnenud ahelaga polümeer, mille peaahel koosneb üht tüüpi, kõrvalahel teist tüüpi meerist.



Üldine tähistus: polü(A-g-B)

- gradient-kopolümeer, mille polümeerses ahelas üks ots rikastub ühe meeri ja teine ots teise meeri suhtes.

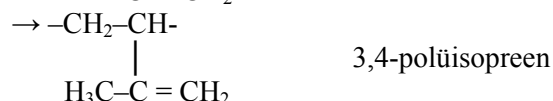
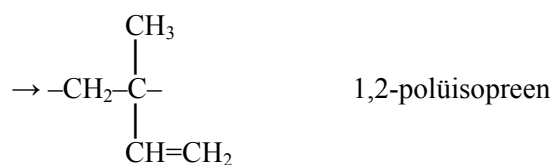
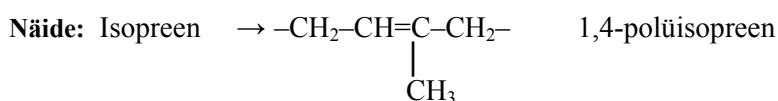
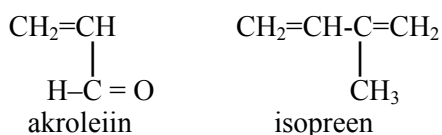


On ilmne, et kui korduvaid ühikuid on rohkem (näiteks terpolümeerid), siis võimalike struktuuride arv suureneb tohutult.

10.1.4. Homopolümeeri koostis

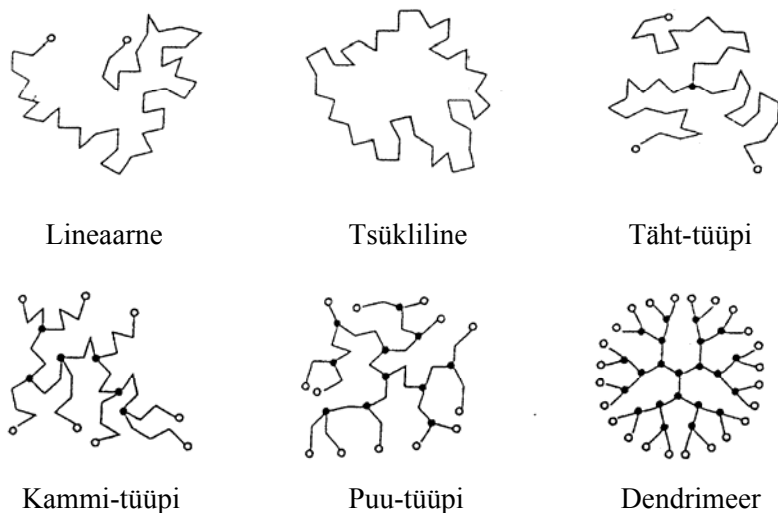
Kui polümeer on sünteesitud ühes monomeerist, jääb ta ikkagi homopolümeeriks, vaatamata sellele, et polümerisatsioon toimub mitmeti ja järelkult polümeerne molekul sisaldab erinevaid koostisühikuid.

Klassikalised näited on akroleiini ja isopreeni polümerisatsioon:



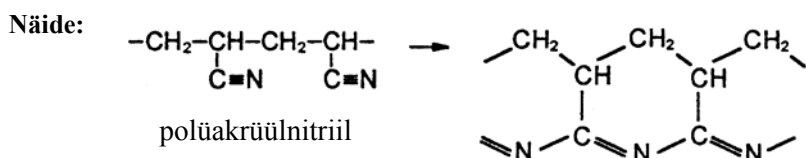
10.1.5. Makromolekuli dimensionaalsus

Molekuli kuju järgi liigitatakse makromolekule (joonis 10.1):



Joonis 10.1. Erineva kujuga makromolekulid (▪ kolmefunktsiooniline hargnemispunkt, ◦ lõpprühm).

- Lineaarne (*linear*) makromolekul:
 - meerid on ühedimensioonilises järjestuses (ka siksaki- või spiraalikujuilised),
 - tsüklilises makromolekulis on lõpprühmad sisemolekulaarselt reageerinud;
 - redelstruktuuriga (ladder) makromolekulis on regulaarsed ahelatevahelised sidemed, mis saadakse:
 - * funktsionaalsete külgrühmade reageerimisel omavahel;
 - * astmelisel polümerisatsioonil tsükliseerumisel.



- Hargnenud (*branched*) makromolekul:
 - kõrvalahelad on tekkinud polümerisatsiooniprotsessis peaaahelast;
 - tüübid:
 - * juhuslik hargnemine – puu-tüüpi (*tree-like*)
 - * hargnemine määratletud peaaahelast – kammi tüüpi (*comb-like*)
 - * kolm või rohkem haru hargneb ühest punktist – täht-tüüpi (*star-like*)
 - * regulaarne täht-tüüpi hargnemine – dendrimeer
- Ristseotud (*crosslinked*) makromolekul:
 - ahelad on omavahel ühendatud ristsidemetega
 - * sidumine toimub ahelas või külgrühmana olevate funktsionaalsete rühmade (kaksiksidemete) reageerimisel
 - * sidumine toimub reageerimisel bifunktsionaalse reagendiga
 - ristsidumise tõttu ahelad kaotavad võime üksteise suhtes voolata
 - * harva ristsidumise (*crosslinked*) näiteks on vulkaniseeritud kummid;
 - * tihedal ristsidumisel tekib kolmedimensiooniline võrestikstruktuur (*network*).

Polümeeri reaktsioon temperatuuri muutusele oleneb makromolekuli dimensionaalsustest. Selle järgi liigitatakse polümeerid :

- termoplastid (*thermoplastics*):
 - lineaarsed ja vähehargnenud polümeerid;
 - kuumutamisel pehmenevad ja veelduvad ning jahtumisel tahkestuvad (korduvalt);
 - lahustuvad mingis iseloomulikus lahustis;
 - jõu mõjul voolavad (roomavad);
 - kasutustemperatuur on madalam pehmenemistemperatuurist.
- termoreaktiivid ehk reaktoplastid (*thermosets*):
 - võrestikstruktuuriga polümeerid;
 - ristseotakse peamiselt kuumutamisel pöördumatult;
 - ei pehmene ega sula kuumutamisel;
 - lahustites ainult punduvad;
 - jäigad ja mittevoovad (ei rooma);
 - taluvad pikaajalisi koormusi ja kõrgemat temperatuuri.

Eriliigid on harvalt ristseotud kummid ja pöördumatult (füüsikaliselt) ristseotud termoplastsed elastomeerid (elastoplastid).

10.2. Polümeeride nomenklatuur

Polümeeride keerulist koostist on raske väljendada. Kasutatakse mitmesuguseid võimalusi:

- trivaalnimed on kasutusel peamiselt looduslike polümeeride puhul.

Näited: tselluloos, tärklis, nukleiinhape ja kaseiin.
- kaubanduslikud nimed on väga levinud (ligi 35 000 plasti- ja kiunime)

Näited: nailon (polüamiid), teflon (polütetrafluoroetüleen), pleksiklaas (polümetüülmetakrülaad), makrolon, leksaan (polükarbonaat), neopreen (polükloropreen), kevlar (polü-p-fenüleenereftaalamiid).
- monomeeri järgi protsessist lähtuvalt nimetamine on kõige rohkem kasutusel.

Näited: polüpropüleen, polüakrüülnitriil, polüetüleenoksiid, polü-ε-kaprolaktaam.

- funktsionaalse rühma järgi nimetamine lähtub koostisest, kuid nimed iseloomustavad terveid polümeeride klasse.

Näited: polüamiidid, polüestrid, polüuretaanid, epoksüvaigud.

- **süsteematilised nimed** lähtuvad koostisest (IUPAC), kuid on keerulised.

Näited: polü(1-atseetoksüetüleen)-polüvinüülatsetaat, polü(oksüetüleenoksütereftalüül) – polüetüleen-tereftalaat, polü(oksükarbonüüloksü-1,4-fenüleen-isopropülideen-1,4-fenüleen) – polükarbonaat-difenülool-propan.

Üldiselt:

- * Polümeeride nimed pole kunagi päris täpsed.
- * Molekuli kuju (hargnemine) jääb nimes kajastamata:
 - * lõpprühmad jäävad nimes reeglina määratlemata;
 - * makromolekulide erinev molekulmass jääb nimes kajastamata;
 - * IUPAC-i tahtmisel on suund süsteematiliste nimede kasutamise poole.

10.3. Polümeerisatsioonireaktsioonide liigitus

Toodud liigitus on tunnustatud IUPAC-i poolt:

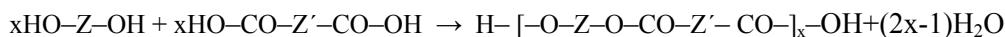
- astmeline (astmekasvu) polümeerisatsioon (*step growth*):
 - polüliitumine (*poliaddition*) $P_i + P_j = P_{i+j}$
 - polükondensatsioon (*polycondensation*) $P_i + P_j = P_{i+j} + L$
- ahel (ahelakasvu) polümeerisatsioon (*chain growth*):
 - ahelpolümeerisatsioon (vanasti ka liitumispolümeerisatsioon – *addition polymerization*)

$$P_i + M = P_{i+1}$$
 - polüeliminaatsioon ehk kondensatiivne ahelpolümeerisatsioon (harva esinev) $P_i + M = P_{i+1} + L$
kus M – monomeer; P_i ja P_j – polümeersed molekulid; L – mittepölmeeerne kõrvalprodukt.

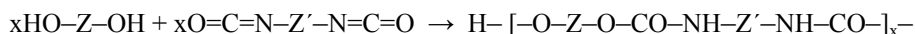
10.3.1. Astmelise polümeerisatsiooni tunnused:

- monomeeridel on funktsionaalsed rühmad a ja b, mis omavahel reageerides annavad rühma c;
- a ja b reaktsioonivõime ei muutu polümeerisatsiooniprotsessis;
- toimub igas suuruses molekulide juhuslik liitumine;
- kogu protsessis kehtib üks mehhanism;
- polümeerisatsiooniaste on suhteliselt madal ning kõrge molaarmassi saamiseks on vajalik pikk aeg;
- monomeer kulutatakse kiiresti, kuid molaarmass tõuseb aeglaselt, lõpus toimub kiire kasv;
- polümeerisatsioonikiirus on suhteliselt madal ja väheneb pidevalt protsessi käigus;
- saadakse nii termoplastseid lineaarseid polümeere kui ka ristseotud termoreaktiivseid polümeere.

Näited: - Polükondensatsioon – polüestrid dialkoholist ja dihappest:



- Polüliitumine – polüuretaanid dialkoholist ja diisotsüanaadist:



Polüliitumise erinevus polükondensatsioonist:

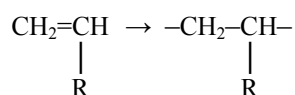
- toimub H ülekanne;
- madalmolekulaarset ühendit ei eraldu;
- monomeer ja polümeer on sama koostisega.

Astmeline polümeerisatsioon on monomeeride, oligomeeride ja polümeeride juhuslik liitumine. Praktikas on levinud rohkem polükondensatsioon. Astmelist polümeerisatsiooni katalüüsitakse erinevalt ahelpolümeerisatsioonist, mida initseeritakse.

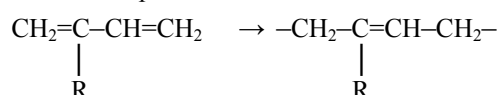
10.3.2. Ahelpolümeerisatsiooni tunnused:

- avaneb kaksiksida või heterotsükkel ja monomeer kandub ahelasse vahetult üle;
- ahelakasv toimub monomeeri korduva liitumisena ahela aktiivse tsentriga;
- monomeer kasutatakse ära suhteliselt aeglaselt, kuid suured molekulid tekivad kohe;
- polümeerisatsiooniaste on väga kõrge;
- reaktsioonimehhanism on initsieerimise ja ahelakasvu staadiumites erinev, tavaliselt on ka lõpetav staadium;
- polümeerisatsioonikiirus kasvab aktiivsete tsentrite tekkimisel, ahelakasvul on konstantne;
- saadakse termoplastseid lineaarseid või vähehargnenud polümeere ja elastomeere.

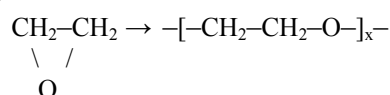
Näited: * Vinüüürea monomeeride polümeerisatsioon:



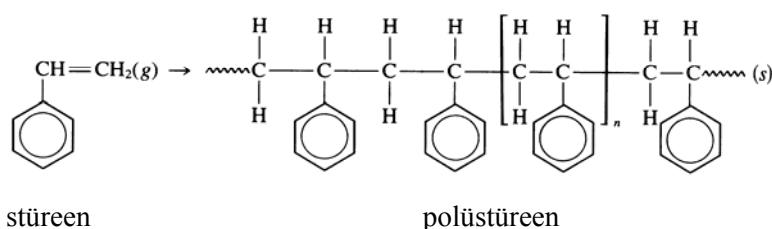
* 1,3-alkadieenide polümeerisatsioon:



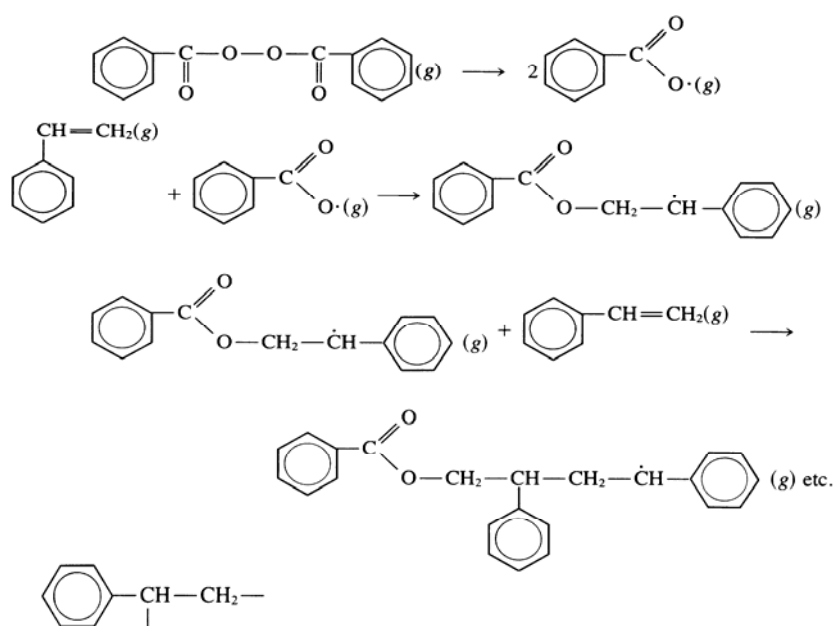
* Pingestatud heterotsükli avanemine:

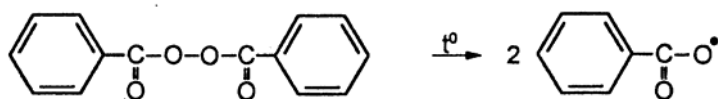


Näide polüstüreeni moodustumisest:



Näide stüreeni polümeerisatsioonist, kus reaktsiooni initsieeritakse bensoüülperoksiidi dissotsiatsioonil tekkivate vabade radikaalide vahendusel:

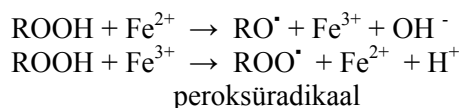




Dibensoüülperoksiid

bensoüüloksüradikaal

* Peroksiidide lõhustumist aktiveeritakse ka metalli ioonidega (redoksinitsaatorid)



* Vahel toimub ka termiline polümerisatsioon, st et vabad radikaalid tekivad monomeeridest ilma initsiaatorita (tüüpiline näide stüreen \rightarrow polüstüreen). Monomeere võib initsieerida ka ioniseeriva radiatsiooniga.

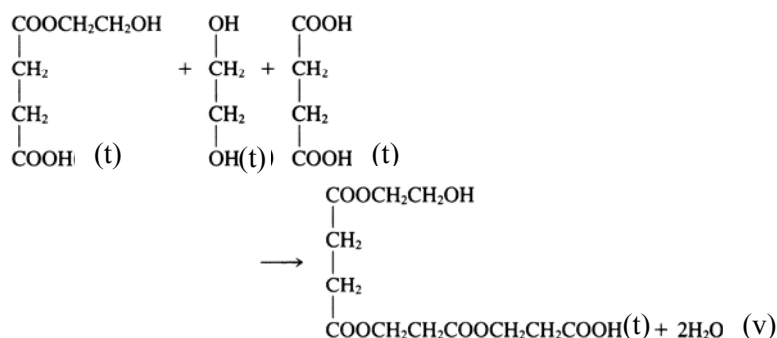
Esimeses astmes toimub hapnik-hapnik sideme katkemine bensoüül vabaradikaalide tekkega. Teises astmes bensoüülvabaradikaal reageerib stüreeni molekuliga tekitades rohkem komplitseeritud vabad radikaalid.

Kolmandas astmes tekkinud vabad radikaalid reageerivad stüreeni molekulidega tekitades veelgi komplitseeritumaid vabu radikaale. Korduvaks koostisühikuks on

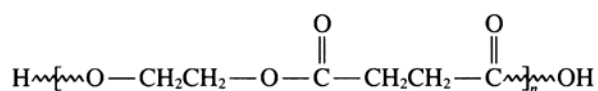
Polüstüreeni kasutatakse isolatsioonimaterjalina, elektrikaablid, televisiooni koaksiaalkaablid jm.

Tabelis 10.1 on toodud mõningad samal viisil saadud polümeerid.

Sel reaktsioonil tekkinud aktiivsel vaheproduktil on potentsiaalsed aktiivsed grupid mõlemas C–C sideme otsas. Nad võivad reageerida edasi teiste etüleenglükooli molekulidega ja butaandihappe molekulidega, eraldades kaks vee molekuli ja moodustades veelgi komplitseerituma vahekompleksi:



Ka siin on vaheproduktil aktiivsed grupid molekuli mõlemas otsas. Edasisel reaktsioonil ahel pikeneb veelgi. Kui monomeerid on reageerinud, võib kokkuvõtlikult esitada järgmise reaktsiooni:



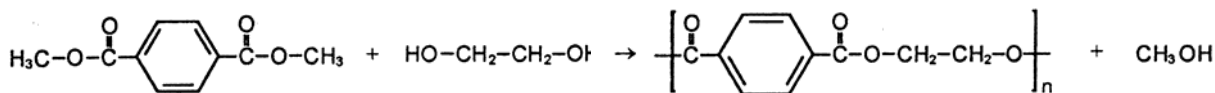
Tabel 10.2. Kondensatsiooni polümerisatsioonil saadud polümeeride näited.

Monomeerid	Korduv lüli
Etüleenglükool $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Polüester (polüetüleen tereftalaat)
Tereftaalhape 	Fenoolformaldehüüdvaik
Fenool 	Nailon-66
Formaldehüüd $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
Heksametüleendiamiin $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
Adipiinhape $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	

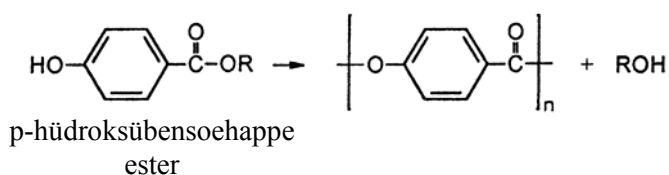
Polüestrid saadakse järgmistest polükondensatsioonireaktsioonidel:

- dihape + dialkohol;
- dihappekloriid (ka anhütriid) + dialkohol;
- estrivahetus (transesterifikatsioon);
- polüfunktsionaalsete ja küllastumata monomeeride kaasamisel tekivad ristseotud polüestrid.

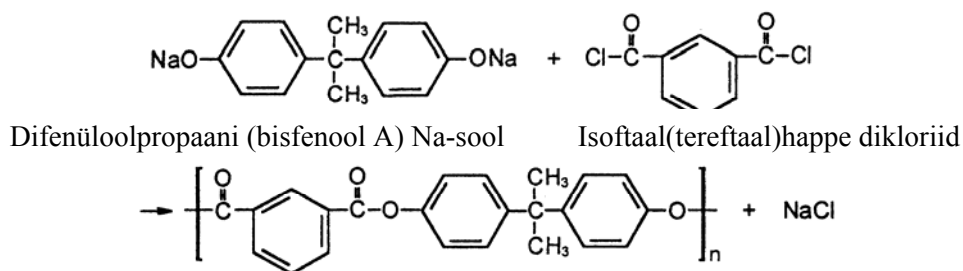
Süntees toimub sulamis või lahuses H₂O jt elimineerimisega tavaliselt happelise katalüsaatoriga või ka faaside piirpinnal. Tuntuim esindaja on polüetüleentereftalaat (PET), mida toodetakse ca 10 miljonit tonni aastas. Temast valmistatakse rohkem tekstiilikiude, vähem plasttooteid (pudelid, kile). PET saadakse peamiselt estrivahetusel.



Täisaromaatseid polüestrid ehk polüarülaate saadakse järgmistel tüüpreaktsioonidel:



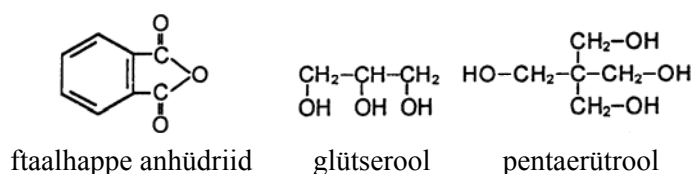
Need on vedelkristallid, millistel on mesomorfse klaasina suur tugevus ja kuumuskindlus ($T_m > 500^\circ\text{C}$).



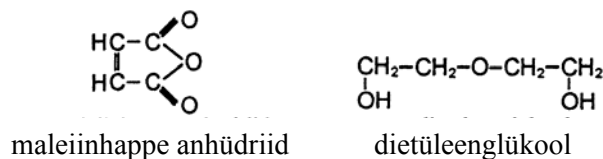
See on suure kuumuskindlusega hea konstruktsiooniplast.

Polüestervaigud on kasutusel prepolümeeridena peamiselt kahes variandis:

1. ftaalhappe anhütriidi polükondensaadid polüalkoholi (glütserool, pentaerütrool) ja küllastumata rasvhappega (alküüdid) on pinnakattematerjalid ja kõvenevad ristsidumisel hapnikuga



2. ftaalhappe ja küllastumata maleiinhappe anhütriidide kopolükondensaadid glükoolidega kõvendatakse koos stüreeniga radikaalpolümerisatsioonil ja kasutatakse sideainena klaasplastide tootmisel

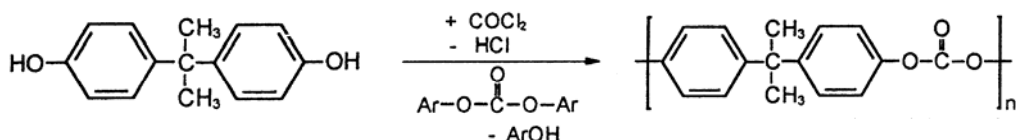


Polüestrite osalusel valmistatakse ka **plokk-kopolümeere**. Tuntumad on polüestereeterkummid.

Polükarbonaadid (PC) on süsihappe polüestrid. Nende saamiseks on kasutusel kaks põhireaktsiooni:

1. difenüloolpropaan (ka Na-sool) + fosgeen (faaside piirpinnal);

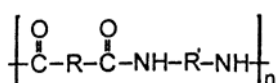
2. transesterifikatsioon.



Polükarbonaadid on ühed paremad termoplastsed konstruktsiooniplastid. Neid iseloomustavad järgmised omadused:

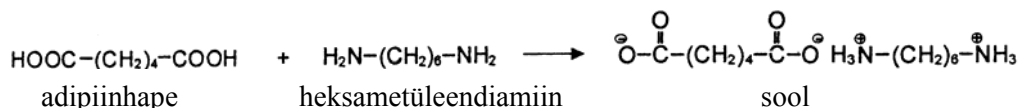
- samaaegne jäikus ja sitkus, võrreldes teiste polümeeridega on nende löögikindlus erakordselt kõrge;
- läbipaistvus, kuna nad on peamiselt amorfsed ($T_g=150^\circ\text{C}$);
- termostabiilsus, nende kasutamise temperatuur on lai (-130 kuni 130°C);
- isekustuvus.

10.4. Polüamiidid

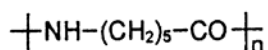


Polüamiide (PA) saadakse järgmistel polükondensatsiooni reaktsioonidel:

- dihappeedikloriid + diamiin (eriti faaside piirpinnal);
- dihape ja diamiini soola dehüdratatsioon (massis).

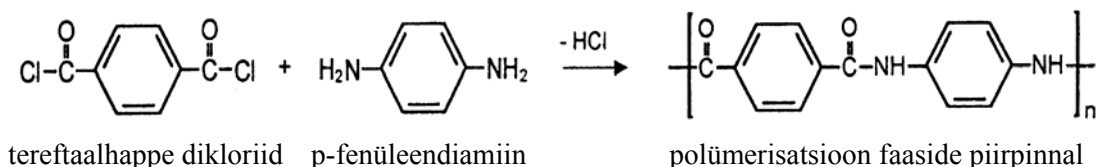


- aminohappe homopolükondensatsioon (PA 11, PA 12);
- laktaanide tsükli avamisel, eriti PA 6 (pole polükondensatsioon):



Lineaarsed alifaatsed polüamiidid (nailonid) on sitked ja kulumiskindlad materjalid, mida kasutatakse konstruktsiooniplastidena (u 1 miljon t/a) ja peamiselt kiudude tootmiseks (u 4 miljonit t/a).

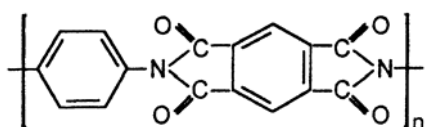
Aromaatsed polüamiidid ehk polüaramiidid saadakse järgmisel reaktsioonil:



See tüüpiline vedelkristalliline polümeer, millest tõmmatakse eriti suure tugevuse ja kuumuskindlusega kiudu.

Polüümiidid on polüamiidide sugulased, mis sisaldavad imidorühma $-\text{N} < \begin{matrix} \text{CO}- \\ \text{CO}- \end{matrix}$

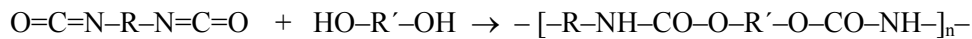
Saadakse tavaliselt püromelliithappe dianhüriidist ja aromaatselt diamiinist (näiteks p-fenüleendiamiinist) polütsüklokondensatsioonil.



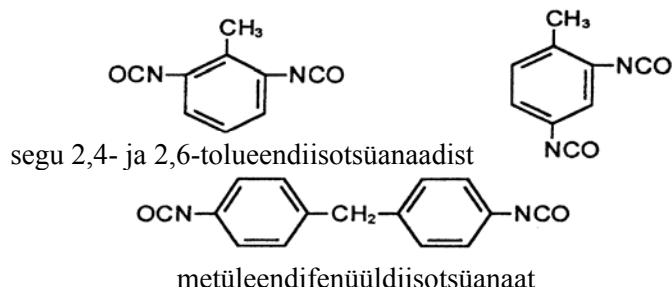
Need on poolredelstruktuuriga (semiladder) polümeerid, millel on kõrgem kuumuskindlus (400°C , laguneb temperatuuril $>500^\circ\text{C}$). Kasutatakse kõrgtehnoloogilistes komposiitides ja konstruktsiooniplastina.

10.5. Polüuretaanid

Polüuretaane (PUR) saadakse diisotsüanaatide reaktsioonil dialkoholidega:



- polümerisatsioonireaktsioon on polüliitumine (ei eraldu midagi);
- tüüpiline struktuurielement on uretaanrühm $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$;
- dialkoholina kasutatakse sünteesil polüoole, mis on tavaliselt hüdroksüül lõpprühmadega polüestrid ja polüetrid, st et PUR on kopolümeerid;
- diisotsüanaatidest on tuntumad:

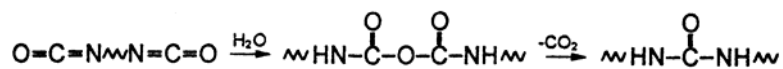


- * sõltuvalt eesmärgist saadakse termoplastid, termoreaktiivid või elastoplastid.

Peamised kasutusvaldkonnad on järgmised:

- pehmed ja jäigad vahtplastid (80%);
- väga elastsed kiud (*spandex*);
- elastomeerid;
- pinnakatted ja liimid.

Ristsidumiseks kasutatakse polüfunktsionaalseid lähteaineid või ka diisotsüanaadi liiga. Isotsüanaat-lõpprühmadega PUR reageerib veega.

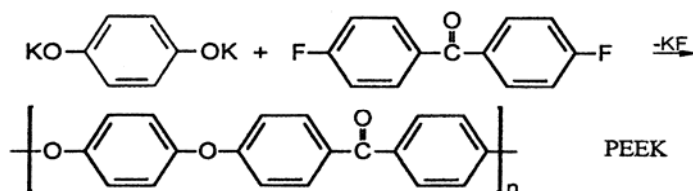


Reaktsiooni kasutatakse PUR kõvendamiseks, reaktsioonil eralduv CO_2 on ka vahustusagendiks vahtplastide tootmisel. Kiudude ja elastomeeridena kasutatavad PUR on plokk-kopolümeerid (elastoplastid). Isotsüanaat-lõpprühmadega PUR annab reageerimisel näiteks diamiiniga (ahela laiendi) plokk-kopolümeeri, mis koosneb pehmetest ja kõvadest segmentidest.

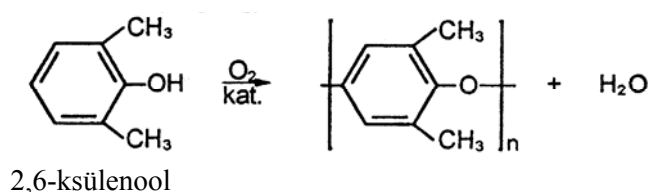
10.6. Mõned kõrgtehnoloogilised polümeerid

Polüeterketoonid (PEK) on polüetereeterketoonid (PEEK) on aromaatsed polüetrid, mis sisaldavad ka karbonüülrühmi (polüketoonid)

Näide:

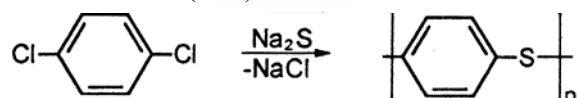


Polüfenüleenoksiidid (PPO) on aromaatsed polüetrid, mis saadakse oksüdatiivsel sidustamisel (*coupling*):



Väävlit sisaldavad polümeerid:

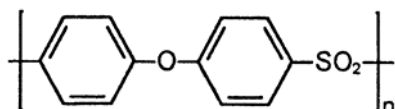
- polüfenüleensulfiidid (PPS)



Polüalküleenpolüsulfiidid (tiokoolid) on õlikindlad kummid



- aromaatsed **polüsulfoonid** (ka polüeetersulfoonid) (PPSU)



Monomeerid valitakse nii, et polükondensatsioonil tekivad kas eeter- või sulfoonrühmad.

Heterotsüklilised redel- ja poolredelstruktuuriga polümeerid (polüimiidid jpt)

Kõrgtehnoloogilise polümeeride üldiseloostus:

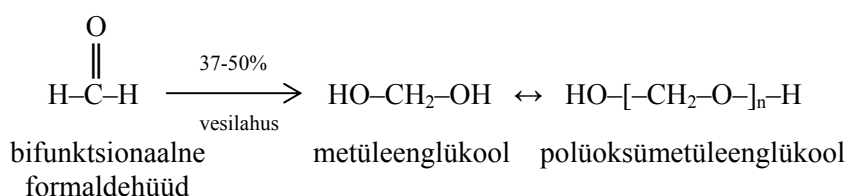
- neil on suur tugevus ja kuumuskindlus;
- nende struktuur koosneb aromaatsetest ja heterotsüklilistest, mis on ühendatud lühikeste siduvate lülidega ($-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $\text{C}=\text{O}$ jt);
- nad pehmenevad kõrgel temperatuuril ($>350^\circ\text{C}$), millega halvnevad nende töötlemisomadused.

10.7. Ristseotud polükondensaadid

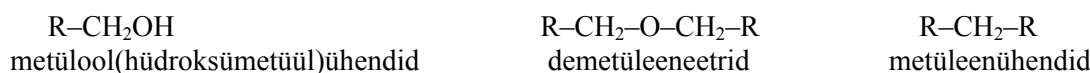
Ka eelnevalt käsitletud polümeeride hulgas oli ristseotud variante (näiteks küllastamata polüestrid ja polüüretaanid). Traditsiooniliste ristseotud polümeeride hulka kuuluvad need, mis oma lõppkasutuses on valdavalt termoreaktiivsed. Neid polümeere kasutatakse prepolümeeridena ja sageli nimetatakse neid ka **vaikudeks** (*resins*). Termoreaktiivsete vaikude kõvenemine toimub toote vormimisega ühes tsüklis.

10.7.1. Reaktsioonil formaldehüüdiga saadavad polükondensaadid

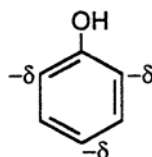
Formaldehüüdi (FA) kasutatakse vesilahusena.



Reaktsioonil formaldehüüdiga saadavate polümeeride keemias on keskne tähtsus kolme tüüpi ühenditel:



Fenoolformaldehüüdvaigud (PF) olid esimesed sünteesvaigud. Tänapäeval toodetakse neid ca 4 miljonit tonni aastas. Fenoolis on reaktsioonivõimelised asendid aromaatses tuuma orto- ja para- asendid (trifunktsionaalne monomeer).



PF-vaigud liigitatakse:

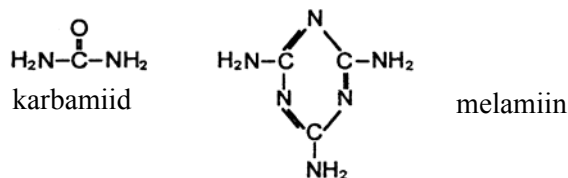
- **Resoolvaigud** sünteesitakse FA liia ja aluselise katalüsaatoriga. Saadakse metüloolrühmi sisaldavad prepolümeerid, mis kõvenemad kuumutamisel või happelise lisamisega. Tekivad kolme tüüpi

metüleensillad: o, o'; o, p'; p, p'. Kasutatakse liimide ja sideainetena – veekindel vineer, paberlaminaadid, kivi- ja klaasvill, valumuld, abrasiivmaterjalid.

- **Novolakkvaigud** sünteesitakse fenooli liia ja happelise katalüsaatoriga. Saadakse lineaarse ahelaga metüleensildadega vaigud, mis kõvenevad kõvendi (paraformaldehüüd, heksametüleentetramiin) lisamisega. Kasutatakse presspulbrite sideainena, lakkide ja emailidena.

Kõvenenud PF-vaikusid nimetatakse **fenoplastideks** ja neid iseloomustab suur tugevus, vee- ja kuumuskindlus (u 200°C) ja jäikus, mille vähendamiseks on vaja modifitseerida.

- **Karbamiid- ja melamiiniformaldehüüdvaigud.** Saadakse karbamiidi (urea) või melamiini (ka nende segu) polükondensatsioonil FA (UF ja MF vaigud).

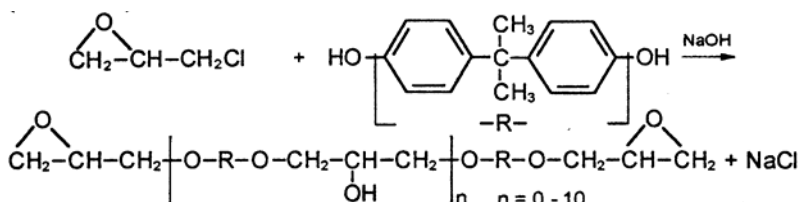


Vaigud on metüloolrühmi sisaldavad prepolümeerid, mis kõvenevad latentse happelise katalüsaatori (NH₄Cl) lisamisega kuumutamisel. Vaigud on tavaliselt vesilahused, aga võivad olla ka kuivatatud pulbrid. Kasutatakse (u 4 miljonit t/a, MF on sellest 10%):

- liimidena (sideainetena) puitlaastplaatide (UF) ja paberlaminaatide (MF) tootmisel
- puiduliimide ja pahtlitena;
- katalüüt-lakkidena;
- isolatsioonvahtplastide (UF) tootmiseks;
- presspulbrite sideainena.

Kõvenenud vaikusid nimetatakse **aminoplastideks** ja neid iseloomustab kõvadus, hea adhesioon, hele värv, valguskindlus, mittesüttivus. UF-vaigud on odavad, kuid neil on väike veekindlus. MF-vaigud on kallimad, kuid parema veekindlusega. Probleemiks on vaba FA eraldumine toodetest.

10.7.2. Epoksüvaigud



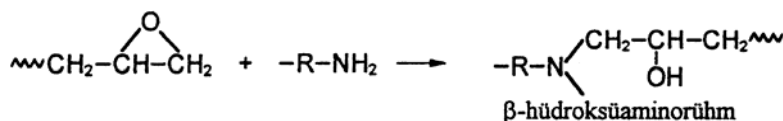
Epoksüvaigud (EP) saadakse epiklorohüdriniist ja valdavalt difenüoolpropaniist (bisfenool A).

Süntees on ainult esimeses astmes polükondensatsioon, kuna eraldub HCl, mis seotakse NaCl-na (n=0). OH-rühmade teke on polüliitumine, kuna toimub H ülekandmine ja midagi ei eraldu.

Tekib prepolümeerne polümeer, mis sisaldab alati kaks epoksü(oksüraan)rühma ja erineva arvu OH-rühmi.

Vaigu ristsidumiseks lisatakse kõvendit:

- toatemperatuuril polüamiinid, näiteks dietüleetriamiin (NH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂) või trietüleetriamiin



- kuumkõvendamiseks (u 150°C) aromaatsed diamiinid ja happeanhüdriidid (näiteks ftalaanhüdriidid), viimasel puhul tekib estristruktuuriga polümeer;
- kõvenemine homopolümeerisatsioonil katalüsaatorite (BF₃) toimel annab polüetri struktuuriga kõvenenud polümeeri.

Epoksüvake kasutatakse (ligi 0,8 miljonit t/a) kvaliteetliimidena, pinnakatetena, valuvaikudena, konstruktsioonikomposiitide sideainena. **Epoksüplaste** iseloomustab:

- suur kõvadus ja tugevus;
- hea adhesioon enamiku materjalidega;
- vee- ja kuumakindlus (ca 200°C);
- kõvenemisel ei eraldu midagi, järelkult kontraktsioon ja sisepinged on väikesed;
- rabedus, kuid hästi modifitseeritavad elastomeeride ja termoplastidega.

10.8. Näiteid ahelpolümeerisatsioonil saadud polümeeridest

10.8.1. Polüetüleen (PE)

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-$ PE on kõige massilisemalt toodetav laiatarbeplast (ligi 30 miljonit tonni 1990. a). PE markeeritakse tiheduse järgi:

- **Madaltihe** (*low density*) PE (LDPE) saadakse eteeni radikaalpolümeerisatsioonil kõrgrõhul; on hargnenud struktuuriga, vähekristallunud (40-60%), madala T_m (108-115°C) ja tihedusega ($\sim 0,915$) PE, $M=50-100$ tuhat.
- Konkurendiks on **lineaarne madaltihe** PE (LLDPE), mis on eteeni kopolümeer kuni 10% buteeni, hekseeni või okteeniga ja saadakse peamiselt Phillipsi protsessil ($d=0,92-0,93$, vähem hargnenud $T_m =$ kuni 125°C).
- **Kõrgtihe** (*high density*) PE (HDPE) saadakse eteeni koordinatsioonpolümeerisatsioonil kas Ziegleri protsessil ($d\approx 0,945$) või Phillipsi ja Standard Oili protsessidel ($d=0,96-0,97$, $T_m =$ kuni 135°C, kristalliline (kuni 90%), $M=200-500$ tuhat).
- Ülikõrge molaarmassiga (3-6 miljonit) UHMWPE e kulumiskindel PE saadakse samuti koordinatsioonpolümeerisatsioonil.

PE on sitke, madala T_g (kuni 125°C), sulaolekus (150-200°C) hästi vormitav termoplast. Hinnatavad omadused on keemiline inertsus, apolaarsus, madal hind, kilede läbipaistvus.

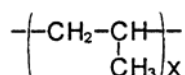
PE kasutatakse järgmiste toodetena:

- kiled pakkimiseks ja katmiseks, laminaatkiled;
- pehmed pudelid, traatide ja kaablite isolatsioon;
- ekstrusioontorud;
- rotovormitud suured mahutid;
- kastid, karbid, nõud, mänguasjad jt survevalu tooted.

Eteeni enamtuntud **kopolümeerid** saadakse vabaradikaalsel ahelpolümeerisatsioonil:

- vinüülatsetaadiga (10-45%) kopolümeer (EVA) on kummisem ja kleepuvam; kasutatakse sulamliimina ja pinnakattematerjalina;
- akrüülhappega ($\sim 20\%$) kopolümeeril (EAA) on parem adhesioon kasutamiseks laminaatkiledes; saab ka ristsiduda, kasutada isomeerina, polüelektrolüüdina;
- süsinikmonooksiidiga (CO) vahelduv kopolümeer on biodegradeeruv;
- kloreeritud ja sulfokloreeritud (SO_2Cl) PE-st saadakse elastomeerid.

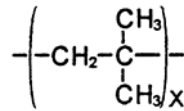
10.8.2. Polüpropüleen (PP)



PP kasutatakse järgmiste toodetena:

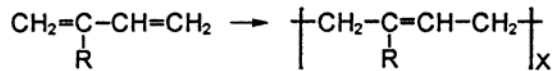
- suuremad survevalutööd (toolid, lauad, kohvrid, seadmete korpused jms);
- hingedega tooted, steriliseeritav meditsiiniaparatuur;
- kiled, orienteeritud fibrilleeritud kiud (kõied, võrgud, nõör, kotimaterjal);
- traadiisolatsioon.

10.8.3. Poliisobutüleen (PIB)



PIB kasutatakse kleepuvust andva lisandina liimides, närimiskummis, tihendites jm. Vulkaniseerituna isopreemi kaudu on keemiliselt inertne, oksüdatsioonikindel ja gaase mitteläbilaskev butüülkummi.

10.8.4. Kummid alkadieenidest

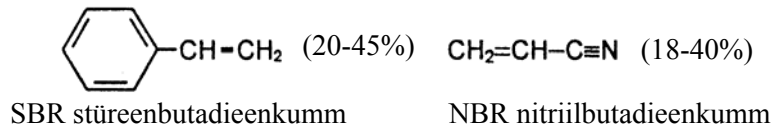


Konjugeeritud alkadieenide polümerisatsioonil saadakse küllastamata painduva ahelaga elastomeerid:

Eeskujuks on looduslik kummi (*natural rubber*), mis saadakse kummilateksina heveapuu mahlast ja keemiliselt struktuurilt on ta *cis*-1,4 polüisopreen.

Stereoregulaarne **cis-1,4-polübutadieeni** valmistamine on sarnane: saadakse elastne, vähekuluv ja oksüdatsioonikindel kummi, mis on autokummide üks komponent.

Kummid butadieen **kopolümeeridest** sünteesitakse kopolümerisatsioonil koos stüreeniga või akrüülnitriiliga.



Butadieeni kopolümeerid saadakse vabaradikaalsel ahelpolümerisatsioonil emulsioonis ja nad on amorfsed juhusliku struktuuriga kopolümeerid.

SBR (*Styrene-Butadiene-Rubber*) on õli- ja kuumuskindel kummi. Põhitoodeteks on kütuse- ja õlivoolikud, mahutite vooderdus, lahus- ja lateksliimid.

Polükloropreen (neopreen) on esimene sünteetiliselt valmistatud kummi (1932). Neopreeni saadakse vabaradikaalsel emulsioonipolümerisatsioonil, kus põhiliselt tekib *trans*-1,4-isomeer. Vulkaniseeritakse Cl kaudu metalli oksiididega (ZnO). Põhiomadused on õli-, oksüdatsiooni- ja kuumuskindlus. Neopreen on hea üldkasutatav kummi. Sobib elektriisolatsiooni, voolikute, rihmade, taldade, kinnaste, veolintide jm valmistamiseks. Autokummide valmistamiseks peetakse neopreeni liiga kalliks.

Üldiselt: Kummid on keerulised kompaunid. Nad sisaldavad mitut elastomeeri seguna, vulkanisaatoreid, täiteaineid (tahm), pehmendeid, stabilisaatoreid jt. Alkadiensed kummid on odavad ja valdavad kummiturul (~90%).

10.8.5. Stüreeni homo- ja kopolümeerid

$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Ø}}{\text{CH}} \right)_x$ Stüreen on hästi polümeeritav. Stüreeni polümeere toodeti ligi 8,5 miljonit tonni 1990. aastal. **Homopolümeeri** (PS) saadakse tavaliselt stüreeni radikaalpolümerisatsioonil suspensioonis või massis. PS on lineaarne ataktiline amorfne termoplast ($T_g=90-100^\circ\text{C}$).

Aromaatse külgrühma tõttu on PS jäik, kõva ja rabe materjal, mis lahustub solventides, on õlitundlik ja keskmise ilmastikukindlusega, eraldab kõrgemal temperatuuril stüreeni. Tema kasutamist soosivad ideaalne läbipaistvus, hea vormitavus sulaolekus (~200°C) ja madal hind. PS modifitseerimise eesmärgiks on parandada sitkust; saadakse kõrge **löögikindlusega** (*high impact strength*) PS (HIPS).

- Kummi (SBR, BR) lahustatakse stüreenis ja polümeeritakse; tekivad osaliselt pook-kopolümeerid ja toimub mikrosepareerumine.
- Kopolümeer akrüülnitriiliga (SAN) on sitkem, aga ka õli- ja kuumuskindlam materjal.
- Termopolümeer stüreenist, akrüülnitriilist ja butadieenist (**ABS-plast**) on keerulise morfoloogiaga mikrokomposiit (ligi 2 miljonit t/a), millel on optimaalne sitkuse ja jäikuse vahekord.

PS kasutatakse järgmiste toodete valmistamiseks:

- survevalutooted (majapidamistarbed, mänguasjad, spordivarustus, korpused, nupud, lülitid, korgid, anumad jt);

- vahtpolüstüreen soojusisolatsiooniks;
- löögikindel õhukeseseinaline pakkematerjal;
- väga hea konstruktsiooniplast on PC modifitseeritud ABS, kus täiteaineks on klaaskiud. PS ja polüfenüleneeter (PPO) moodustavad suhteliselt harva esineva homogeense polüsegü.

10.8.6. Polüvinüülkloriid (PVC)

$$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)_x$$
 Tootmismahult on PVC polümeeridest teisel kohal (ligi 18 miljonit tonni 1990. a). PVC saadakse vinüülkloriidi vabaradikaalsel polümerisatsioonil peamiselt suspensioonis. PVC on amorfne ebaregulaarse struktuuriga polümeer, mis koosneb sündiotaktilisest (kuni 55%) ja ataktilisest isomeerist. Oluline on ahelate vaheline interaktsioon; on ka hargnemisi (klaasistumistemperatuur $T_g=82^\circ\text{C}$; $M=100\text{--}200$ tuhat).

PVC on suhteliselt jäik, raske ($d=1,3\text{--}1,4$), halvasti lahustuv, polaarne, mittesüttiv, kuid ebastabiilne (eraldub HCl), odav ja halvasti töödeldav polümeer.

Modifitseeritud kompaundides on lisakomponentide osatähtsus suur, sh plastifikaatorid (dioktüülfataat), stabilisaatorid (Pb-soolad), määrdeained, täiteained, pigmendid, elastomeerid. Kompaundid on märksa paremini töödeldavad.

Kasutamine sõltuvalt kompaundist on erinev:

- **jäigast** PVC (UPVC) valmistatakse torusid, profiiltooteid, aknaid, seinaplaat jm.
- **plastifitseeritud** PVC-st (PPVC) valmistatakse kaabli- ja traadiisolatsiooni, täispuhutavaid esemeid, kardinaid, kaustu, kileriideid, dispersioonist plastifikaatorist (plastisoolist) alusmaterjalil kunstnahka, põrandakatteid, tapeeti, pinnakatteid jm.

Vinüülkloriidi kopolümeeride osatähtsus on suhteliselt väike (~10%):

- kopolümeeridel vinüülatsetaadiga (5-20%) on parem sitkus, neid kasutatakse näiteks põrandaplaatide tootmiseks
- akrüülnitriiliga ja vinüülkloriidiga kopolümeeridel on parem lahustuvus ja neid kasutatakse vinyon-kiu ja sarankiu tootmiseks ja pinnakattematerjalina.

10.8.7. Fluori sisaldavad polümeerid

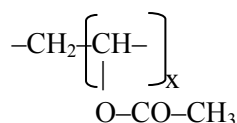
Peaesindaja on **polütetrafluoroetüleen** (PTFE) $[-\text{CF}_2\text{---CF}_2-]_x$. Saadakse radikaalpolümerisatsioonil vees graanulite või dispersioonina. PTFE on korrapärase struktuuriga kristalliline (kuni 94%) lineaarne polümeer (M kuni 9 miljonit; sulamistemperatuur $T_m=327^\circ\text{C}$). PTFE-l on hea sitkus ja löögitugevus, suurepärase kuumuskindlus, ilmastikukindlus, keemiline vastupidavus, parimad dielektrilised omadused; omapäraks on madal hõõrdetegur ja pinnaenergia. PTFE on halvasti töödeldav, saab kasutada graanulite paagutamist (380°C) ja aeglast ekstrusiooni. PTFE (tefloni) kasutatakse tihendite, elektriisolatsiooni, antiadhesioonmaterjalide, isemäärivate laagrite jm valmistamiseks.

Kopolümeer **heksafluoropropüleeniga** ($T_m=290^\circ\text{C}$) on paremini töödeldav ja temast saadakse ka läbipaistvat kilet.

Polüvinüülfluoriid on PVC-ga võrreldes parema kuumus- ja ilmastikukindlusega ning keemilise vastupidavusega. Sellest valmistatakse kõrgekvaliteetset gaase mitteläbilaskvat kilet.

Polüvinülideenfluoriidi $[-\text{CH}_2\text{---CF}_2-]_x$ kasutatakse pinnakattena, tihendiks, isolatsiooniks. Polüvinülideenfluoriidi kopolümeer heksafluoropropüleeniga on spetsiaalne fluorokummi.

10.9. Polüvinüülatsetaat ja derivaadid

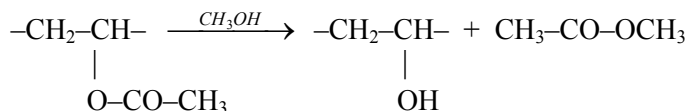


Polüvinüülatsetaat (PVAC) saadakse vinüülatsetaadi radikaalpolümerisatsioonil emulsioonis (ligi miljon t/a). PVAC on amorfne ataktiline jäiga ahelaga polümeer ($T_g=29^\circ\text{C}$). PVAC on külmvoolav, vormitoodeteks sobimatu ja veetundlik polümeer.

Kasutamise valdkonnad on järgmised:

- plastifitseeritud vesiemulsioonid on tuntud lateksvärvid, lateksliimid ja metid paberile, puidule, tekstiilile;
- kopolümeer etüleeniga on heade omadustega odav sulamliim (EVA);
- **polüvinüülalkoholi (PVAL)** tootmise lähteaine.

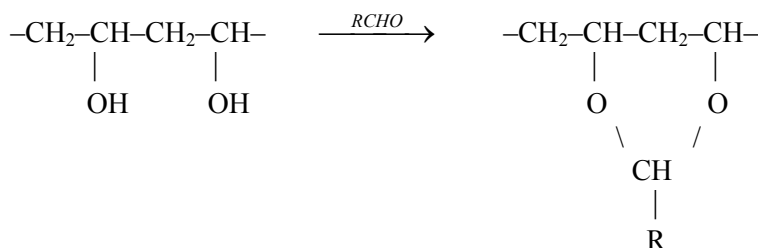
PVAL saadakse PVAC alkoholüsil (hüdrolüüsil), kuna vinüülalkohol monomeerina ei eksisteeri.



PVAL on ataktiline amorfne polümeer, mis orineteerumisel väikse asendaja tõttu ka kristallub transkonformatsioonis. PVAL ei sula, vaid laguneb umbes 150°C juures, lahustub kergesti vees.

PVAL kasutatakse:

- tekstiili ja paberi mettimiseks (*sizing*);
- tihkestava lisandina vesilahuses;
- stabilisaatorina vesiemulsioonides;
- vees lahustuva kilena;
- **polüvinüülatsetaalide** saamise lähteainena.



Polüvinüülformaad (R=H):

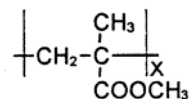
- jäikust vähendav lisand PF-vaikudes, saadakse pleki emailid ja konstruktsioonliimid;
- PVAL vesilahusest kedratatakse kiudu, mis reaktsioonil formaldehüüdiga muudetakse vees lahustumatuks (vinaalkiud).

Polüvinüülbutüraat (R=C₃H₇):

- kalandreeritakse koos plastifikaatoriga õhukesteks kileliimiilehtedeks;
- kasutatakse **sulamliimina** ohutu laminaatklaasi saamiseks, kuna PVB-l on hea adhesioon klaasiga, valgus- ja niiskuskindlus, ideaalne läbipaistvus.

10.10. Akrüülpolümeerid

Akrüülpolümeerid (akrüülid) on akrüülhappe CH₂=CH-COOH derivaatide polümeerid. Põhiesindaja on **polümetüülmetakrülaad** (PMMA):



PMMA saadakse radikaalpolümerisatsioonil massis (M≈1 miljon) lehtmaterjalina või suspensioonis (M≈60 tuhat) teralise polümeerina. PMMA on amorfne lineaarse jäiga ahelaga termoplastne polümeer, mis sisaldab sündiotaktilist (kuni 75%) ja ataktilist isomeeri (T_g=104°C). PMMA on polaarne, orgaanilistes solventides lahustuv, ilmastikukindel ja suurepärase optiliste omadustega. Lehtmaterjalile on iseloomulik kummiolekus töötlemine (>150°C), teralisele polümeerile aga sulatöötlus (~160°C).

PMMA omadused on varieeritavad ja kasutamisevaldkonnad seetõttu küllaltki erinevad:

- leht- ja vormitoodetest valmistatakse reklaamtahvleid, teemärke, valgusteid, autode tagatulesid, tuuleklaase, aknaid jm läbipaistvaid tooteid;
- lehtede vaakumvormimisel saadakse vanne, valamuid jm;

- monomeer/polümeertainad kõvendatakse UV mõjul ja saadakse hambaproteese jm sarnaseid tooteid;
- kopolümeeritakse akrüülnitriili ja etüülakrülaadiga sitkuse parandamiseks;
- pikema kõrvalahelaga (>C₄) polüakrülaadid on elastomeerid ja kasutusel rõhutundlike liimidena kleeplintidel;
- erinevate akrülaatide kopolümeerid on tuntud lateksvärvid ja emailid.



on kõige kiiremini kõvenevad liimid kontakteerumisel õhuniiskusega (*super, instant, miracle*). Kõvenemine on anioonne ahelpolümeerisatsioon. Omapära on selles, et kasutatakse monomeerina ja polümeer tekib liimivuugis.

Dimetakrülaate glükoolidega kasutatakse anaeroobsete liimide ja hermeetikutena. Nende kõvenemine käivitub initsiaatori toimel metalli ioonide juuresolekul isoleerimisel õhuhapnikust.



saadakse anioonsel ahelpolümeerisatsioonil vees, kust polümeer sadestub välja. PAN kasutatakse akrüülkiu (üle 85% AN) saamiseks. PAN on ka lähteaineks süsinikku saamisel, kus kõigepealt toimub tsükliceerumine ja seejärel karboniseerumine.

10.11. Polümeeride keemilised reaktsioonid

Reaktsioonid polümeeridega liigitatakse:

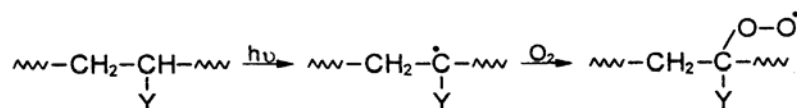
- reaktsioonid makromolekulide **peaahelaga**:
 - ahela lõhustumine (*scission*),
 - ahelate ristsidumine (*crosslinking*);
 - ahela funktsionaliseerimine:
- keemilised muundused **asendajates** (*substituents transformations*):
 - asendaja modifitseerimine;
 - asendajate omavaheline reaktsioon kas tsükliceerumisel piki ahelat või ahelate ristsidumisel.

Võrreldes reaktsioonidega mikromolekulidega on makromolekulide reaktsioonidel iseärasused:

- võib toimuda ahela lõhustumine;
- funktsionaalse rühma reaktsioonivõime on mõjutatud naabermeeridest;
- reageerinud ja reageerimata funktsionaalsed rühmad on ühes molekulis;
- võib toimuda asendajate omavaheline reaktsioon piki ahelat.

10.11.1. Oksüdatiivne degradatsioon

Soojuse, niiskuse, kiirituse, hapniku ja mikroorganismide mõjul toimub polümeeride degradatsioon (vananemine). Oksüdatiivne degradatsioon on vabaradikaalne ahelreaktsioon. Radikaal tekib tavaliselt H eraldumisel rohkem asendatud C juurest, mis liites O₂ annab peroksüradikaali.



Viimane liidab H, andes hüdroperoksiidi ja uue radikaali. Nii hüdroperoksiid kui peroksüradikaal lõhestuvad, andes uusi radikaale. Eriti tundlikud oksüdatsiooni suhtes on rohkem asendatud vinüülpolümeerid (näiteks PIB) ja küllastamata polüalkadieenid.

Oksüdatsiooni takistamiseks lisatakse polümeeridele **antioksidante**. Primaarsed antioksidandid reageerivad radikaalidega ja katkestavad ahelreaktsiooni. Need peamiselt aktiivset H sisaldavad asendatud fenoolid ja sekundaarsed aromaatsed amiinid.

10.12. Termilised üleminekud polümeerides

Kuumutamisel polümeerid läbivad rea füüsikalisi olekuid. Nendest kõige olulisemad on järgmised:

- kristallilised polümeerid muutuvad tahkest olekust viskoosseks sulamiks **sulamistemperatuuril** T_m (*melting*);
- amorfset polümeerid muutuvad klaasiolekust kummiseks **klaasistumistemperatuuril** T_g (*glass transition*);
- kristalliinsetel polümeeridel on mõlemad üleminekud, st nii T_g kui ka T_m .

Polümeeri termodünaamiline olek on määratud Gibbsi vabaenergiaga G .

10.13. Polümeeride reoloogilised omadused

Üldiselt on **reoloogia** teadus materjalides, sh polümeerides toimuvates deformatsioonidest. Polümeeride reoloogiliste omaduste all mõistetakse eelkõige **voolumisomadusi** veeldunud olekus. See osa polümeeriteadusest pakub kõige suuremat huvi polümeeridest toodete valmistajatele.

Voolamine (*flow*) on mittpöörduv protsess. Polümeere iseloomustab viskoosne voolamine, kuna suurte läbipõimunud makromolekulide liigutamisel tekivad suured hõõrdejõud.

10.14. Polümeeride mehaanilised omadused

Rakendatud pinge mõjul on polümeerides toimuv deformatsioon nende mehaanilise käitumise alus. Vastupanu deformatsioonile mõjutavad mitmed tegurid:

- deformatsiooni põhjustava jõu ülekandmise viis on erinev: tõmme, nihe, surve, paine, vääne;
- mehaanilised koormused võivad olla staatilised ja dünaamilised;
- tekkivad deformatsioonid on taastuvad ja mittetaastuvad;
- deformatsioonid pindmistes kihtides on erinevad ning iseloomustavad kõvaduse ja vastupanuga kulumisele;
- mehaanilised omadused jäävad konstantseteks alates polümeerile iseloomulikust molaarmassist ($PE > 10\,0000$; $PA > 20\,000$). Oluline on ka ristsidemete tihedus ja nende vahele jäävate segmentide painduvus;
- polümeeri mehaanilised omadused sõltuvad temperatuurist. Reeglina on amorfset polümeerid klaasiolekus ($T < T_g$) (mitte kummid) ja kristalliinsed kristalses olekus ($T < T_m$);
- iga polümeeri iseloomustab maksimaalne pinge väärtus, mis purustab polümeeri, s.o **tugevus** (*strenght*) teatud jõu ülekandmise viisil.

10.15. Polümeeride keemilised ja füüsikalised omadused

Peale eelnevalt käsitletud reoloogiliste, mehaaniliste, termiliste jt omaduste on polümeeridel veel terve rida omadusi, mis sõltuvad eelkõige nende keemilisest, aga ka füüsikalisest struktuurist.

10.15.1. Polümeeride tihedus

Tihedus (*density*) on mahuühiku mass ja funktsioon makromolekulide massist ja pakkimistihedusest. Puhaste polümeeride tiheduse suurus on teatud seaduspärasused:

- süsivesinikpolümeeride tihedus on kõige madalam ($0,86-1,05\text{ g/cm}^3$); seejuures hargnemine vähendab ja kristalliinsus suurendab tihedust;
- raskete aatomite sisaldus tõstab polümeeri tihedust (PVC 1,3-1,5; PTFE \approx 2,2);
- heteroahelaga polümeeride tihedus on suurem, tavaliselt 1,2-1,4 ($PC \approx 1,2$; $PET \approx 1,3-1,4$);
- aromaatsete ja heterotsüklitega jäigad polümeerid on tihedamalt pakitud ja nende tihedus on suurem ($PI \approx 1,4-1,5$);
- termoreaktiivide tihedust mõjutab palju tegureid ($EP \approx 1,2$; MF (heterotsükkel) – 1,48).

10.15.2. Polümeeride termiline stabiilsus

Termiline stabiilsus (*thermal stability*) on maksimaalne temperatuur, mida polümeer talub degradeerumata. Termiline stabiilsus on sidemeenergia funktsioon. Termiliselt stabiilsed on polümeerid siis, kui nad ei lagune temperatuuril alla 400°C. Kõrge T_g või T_m aromaatsed ja heterotsükleid sisaldavad polümeerid on termiliselt stabiilsemad. Termilist stabiilsust iseloomustatakse polümeeri lagunemise temperatuuriga inertses keskkonnas. Mõnede **kuumuskindlate** (*heat resistant*) polümeeride lagunemistemperatuurid on järgmised: polü-pa-fenüleen – 660°C, PI – 585°C, PPO – 570°C. Kuumuskindluse kasvuga halvenevad polümeeride töötlemisomadused. Selle leevendamiseks tuleb leida kompromiss nende kahe omaduse vahel:

- lühikesed siduvad rühmad (sh eeter-, sulfoon-, karbonüül-) jääkade tsüklite vahel suurendavad ahela paindlikkust;
- reaktiivsete rühmadega polümeerid tsükliiseeruvad või ristseotakse töötlemise käigus.

Eriti oluline on termiline stabiilsus polümeeride sulatöötlusel, kus temperatuur on umbes 50°C üle T_m . Sealjuures peab töötlemistemperatuur olema oluliselt madalam polümeeri lagunemistemperatuurist.

10.15.3. Polümeeride süttivus ja tulekindlus

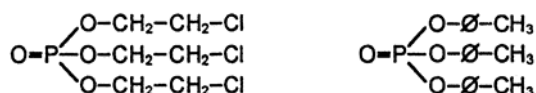
Enamik polümeere põleb hästi. **Mittesüttivad** (*nonflammable*) on halogeene sisaldavad polümeerid (PVC, PTFE). Mõned polümeerid põlevad ainult leegitekitaja juuresolekul ja on **isekustuvad** (*self-extinguishing*) (PC, PUR, MF jt). Polümeeri põlemisel on kaks astet:

- välise soojusallika mõjul polümeeri temperatuur tõuseb piirini, kus algab lagunemine põlevate gaaside vabanemisega;
- põlemine toimub gaasifaasi oksüdeerumisel, mis eraldab soojust ja stimuleerib esimest protsessi.

Kergemini põlevad termoplastid, kuna nad sulavad ja sellega põlevad gaasid pääsevad välja. Raskemini põlevad termoreaktiivid, kuna nad ei sula, vaid ristseotakse täiendavalt, moodustades klaasja söestuva kile, mis takistab gaaside liikumist. **Tulekindluse** (*fire resistance*) suurendamise põhiviis on **leegiaeglustite** (*flame retardants*) lisamine:

- põlemise aeglustamiseks gaasifaasis lisatakse halogeene sisaldavaid ühendeid. Koos Sb_2O_3 lisamisega tekib sünergeetiline efekt. Sama efekti omavad sünteesil saadud halogeene sisaldavad polümeerid.
- söe teke on soovitatav mittepõleva barjääri moodustamiseks. Palju sütt annavad aromaatsed ja ristsidemetega polümeerid. Söe teket soosib P sisaldavate estrite lisamine.

Näited:



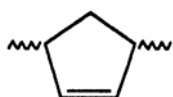
- lagunemisel vett eraldavate ühendite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; $Al(OH)_3$) lisamine jahutab endotermiliselt pürolüüsitsiooni;
- lagunemisel mittepõlevat gaasi eraldavate ühendite lisamine (Na_2CO_3 ; $(NH_4)_3PO_4$).

Suureks probleemiks on põlemisel eralduvad **mürgised gaasid**. PA ja PUR põlemisel eralduvad HCN ja NO_2 . PVC eraldab lagunemisel HCl. Enamikust polümeeridest kui süsinikku sisaldavatest ainetest eraldub põlemisel väga mürgine süsinikmonooksiid (CO). Polümeeri tulekindlus suureneb, kui väheneb ajaühikus eralduv **põlemissoojus** ja **leegi levimise** (fire spread) kiirus mööda pinda. Suitsu tekke vähendamiseks lisatakse polümeeridele ka mitmesuguseid metalliühendeid.

10.15.4. Polümeeride keemiline stabiilsus

Kõige olulisemaks probleemiks on vastupidavus **veele**, kui polümeerides on hüdrolüüsitundlikud funktsionaalsed rühmad. Eelkõige on see polüestrite probleem. Polüestrite veetundlikkuse vähendamiseks kasutatakse järgmisi abinõusid:

- hüdrofoobsuse suurendamine steeriliste efektidega (aromaatsed polüestrid), esterühmade arvu vähendamisega, külgrühmade hulga suurendamisega;
- hüdrofiilsete otsrühmade asendamine uute rühmadega.



Vastupidavust veele ja lahustitele suurendab polümeeride fluoreerimine. Süsivesinikpolümeeride oksüdatsioonikindluse tõstmiseks lisatakse antioksidante. Küllastumata alkadiensete elastomeeride vaenlaseks on osoon. Kasulikuks abinõuks on kopolümeerisatsioon tsüklopentadieniga. Osoneerimisel tsükkel lõhustub, aga peaaegu jääb alles.

Keemilist stabiilsust mõjutab ka morfoloogia. Krisatalliinsed polümeerid on amorfsetega võrreldes stabiilsemad. Keemilist vastupidavust lahustitele ja veele parandab ristsidumine. Termoreaktiivsed polümeerid on keemiliselt vastupidavamad. Kiirituse abil ristsidumist kasutatakse tehnoloogilise võttena praktikas trükitud mikroskeemide valmistamisel.

10.15.5. Polümeeride degradatsioon

Enamik polümeere on väga vastupidavad. Lühiajaliseks kasutamiseks mõeldud polümeeride juures pole seda aga vaja ja tekib **jäätmete** probleem. Probleemi lahendamiseks sünteesitakse polümeere, mis sisaldavad valgustundlikke (UV)(-C=O) ja hüdrolüüsuvaaid funktsionaalseid rühmi. Need polümeerid lõhustuvad pärast kasutamist looduses. Kergesti lagunevaid polümeere kasutatakse ka tehnoloogilistel eesmärkidel:

- negatiivsel ilmutamisel varjestamata polümeer laguneb kiiritamisel;
- kemikaale, kus aktiivaine on seotud polümeeriga, kasutatakse põllumajanduses: eeliseks on, et aktiivaine eraldub aeglaselt ega leotata pinnasest välja;
- arstimate kapseldamisel kest laguneb organismis aeglaselt;
- lagunevad polüestriidid sobivad sisemiste haavade õmblemiseks.

10.15.6. Polümeeride toksilisus

Reeglina ei ole polümeerid mürgised. Enamik toksilisusega seotud probleemidest on tingitud kaasnevatest teguritest. Paljud monomeerid on mürgised, sh fenoolid, isotsüanaadid, epiklorohüdrin, formaldehüüd jt. Seepärast peavad polümerisatsiooniprotsessid olema viidud rangelt lõpuni või jääkmonomeerid eraldatud. Paljud lahustid on mürgised ja lenduvad. Ka lisandid võivad olla mürgised, sh katalüsaatorid, stabilisaatorid, värvid jt. Polümeeride lagunemisel tekkivad ühendid on mürgised (näiteks PVC-st eralduv HCl). Vahel tekib tasakaalu tõttu depolümerisatsioon (PS, PMAA). Ekstreemalsetes oludes, näiteks tulekahju korral, kaasneb mürgiste gaaside teke.

10.15.7. Polümeeride elektrilised omadused

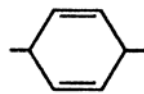
Polümeerides on elektronid tihedalt seotud kovanetsetesse sidemetesse ja nad on elektriisolaatorid (*insulators*), sellistena neid tavaliselt ka tuntakse. Polümeersete materjalide puhul kohtume tihti staatilise elektriga, mis mõningatel juhtudel võib osutada ohtutekitavaks süüteallikaks. Staatilist elektrit välditakse:

- täiteainete lisamisega (sisemised antistaatikud);
- pinna polaarsuse suurendamisega;
- hõõrdumise vähendamisel määrdeainetega.

Elektrit juhtivaid polümeere saab, lisades polümeeridele täiteainena metallipulbreid (Ag) ja ka tahma. Teatud polümeerid juhivad elektrit. Neid iseloomustab konjugeeritud kaksiksidemete süsteem, **mis on piki ahelat delokaliseeritav**.

Näited:

- CH = CH -
polüatsetüleen



polü-para-fenüleen

Nende polümeeride juhtivust suurendatakse dopantidega, mis on elektronaktseptorid või -doonorid. Tekivad laengut juhtivad kompleksid, mis on ioonradikaalid:



Polüatsetüleeni juhtivuseks on saadud $1,5 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$.

10.15.8. Polümeeride permeatsiooniomadused

Permeatsioon ehk läbitungimine (*permeation*) on võõrainete transport läbi polümeeri, mis sõltub kontsentratsiooni või temperatuuri gradiendist. Permeatsioon võib olla soovitatav, näiteks värvainete liikumine polümeeris või ebasoovitav, näiteks CO₂ kadu läbi pudeli seina või plastifikaatori migratsioon polümeeri pinnale. Permeatsioon võib toimuda kahe mehhanismi järgi:

1. voolamine läbi pooride või tühemike;
2. molekulaarne transport lahustumise teel.

10.16. Sissejuhatus polümeermaterjalidesse

Plastideks ehk plastmassideks nim polümeerseid materjale, mida saab kuumutamise, rõhu ja vaakumi abil vormida. Rakenduse saavad polümeerid kasutamisel polümeermaterjalides. Polümeermaterjal koosneb polümeerist ja lisakomponentidest, mida on keskmiselt 23 (0-90)%. Polümeermaterjale liigitatakse lähtudes polümeeri keemilisest struktuurist, näiteks PE, PP, PB, PA, PC, EP, PI jt. Materjalikesksem on liigitamine täiendava lõppfunktsiooni järgi:

- plastid (plastikud), mida omakorda liigitatakse kompaktplastideks, vahtplastideks, kiledeks, komposiitideks;
- kiud ja kiudmaterjalid;
- kummid ja elastomeerid, kas klassikalise kummikäitumisega või termoplastsed elastomeerid (elastoplastid);
- liimid (adhesiivid) ja sideained komposiitmaterjalides;
- pinnakattematerjalid, sh lakid, värvid ja polümeerpind.

Sõltuvalt polümeermaterjali liigist on nende töötlemisel palju iseärasusi, kuid üldiselt võib eristada järgmisi töötlemise etappe:

- Polümeeri **kompaundimine** lisakomponentidega toimub peamiselt töötlemisel valtside ja tigusegistitega. Vahel ka lahustatakse või emulgeeritakse polümeeri.
- Toote kuju **vormimine** (*forming*) võib toimuda mitmel viisil:
 1. **sulapolümeeri** deformatsioonil ekstrusioonil, survevalul (*injection moduling*), survevormimisel (*compression moduling*) pressvormides, puhumisel (*blow moduling*), rotatsioonvormimisel (*rotational moduling*);
 2. **kummiolokus** deformatsioonil lehtmaterjali vaakumvormimisel (*vacuum forming*) või kalandeerimisel valtside vahel (*calendering*);
 3. lahuse või dispersiooni (ka sulami) **laialilaotamisel** pinnale (*coating*) või **valamisel** (*casting*).
- Tootekuju **stabiliseerimine** võib toimuda:
 1. tahkestumisel jahtudes – iseloomulik termoplastidele;
 2. ristsidumisel – iseloomulik termoreaktiividele;
 3. lahusti (kandja) aurumisel.

10.16.1. Polümeermaterjalide lisandid

- **Täiteained** (*fillers*) alandavad hinda, tõstavad dimensionaalset ja termilist stabiilsust ning tugevust:
 1. peeneteralised täiteained – kriit, kaoliin, metallioksiidid, ränimuld, puidujahu, tahm jt, kummiosakesed, klaaskiud;
 2. pikakiulisi täiteaineid, sh klaas-, süsinik-, aramiid- jt kiude kasutatakse klaasplastide, paberplastide, autokummide jt komposiitmaterjalide anisotroopseks armeerimiseks.
- **Plastifikaatorid** (*plasticizers*) lisatakse polümeeride voolavuse parandamiseks, Tg alandamiseks, sitkemade ja külmakindlamate materjalide saamiseks. See on eelkõige PVC probleem (80%). Plastifikaatorid on kõrge keemistemperatuuriga vedelikud ($M > 300$), mis segunevad polümeeridega, ei tohi lenduda, migreeruda ega kristalluda. Rohkem kasutatakse väliseid plastifikaatoreid. Tuntuim on dioktülftalaat, aga ka teised ftalhape ja fosforhape estrid, õlid (pehmedid), vahad, rasvhapete estrid, oligomeerid, polüetüleenglükoolid, elastomeerid.
- **Töötlemist soosivad lisandid** (*process aids*) parandavad voolamisomadusi või vähendavad toodete kleepumist vormivate pindade külge:
 1. **välised** määrdeained migreeruvad pinnale (rasvhapete soolad ja estrid, vahad õlid), kuna neil on väike sobivus polümeeriga;
 2. **abhesiivid** (*realase agents*) on madala pinnaenergiaga silikoonid, fluoropolümeerid, vahad;
 3. **sisemised** määrdeained parandavad polümeeride voolamisomadusi; kasutatakse rasvhapete estreid, vahasid jt;
 4. **nukleatriooniagentide** ülesandeks on suurte kristallide tekkimise takistamine.
- **Stabilisaatoreid** lisatakse degradatsiooni vältimiseks, sh antioksidandid, UV-absorberid, Pb-soolad (PVC), fungitsiidid jt.

- **Värvaineid** (*colorants*) on kahte liiki:
 1. tavaliselt lahustumatud pigmendid (TiO_2 , tahm) segatakse polümeeri massiga;
 2. lahustuvad orgaanilised värvid (*dyes*) lisatakse polümeeri läbipaistvaks värvimiseks.
- **Kõvendamis- ja sidumisagendid** (*curing and coupling agents*):
 1. vulkanisaatorid (S), kõvendid prepolümeeride ristsidumiseks, katalüsaatorid ja initsiaatorid protsesside käivitamiseks;
 2. sidusagendid moodustavad kovalentseid sidemeid polümeeri ja täiteainega parandades adhesiooni. Kõige tähtsamad on silaanid (näiteks $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$), aga ka Ti ja Cr metallorgaanilised ühendid.

10.16.2. Plastid

Polümeeri tarbimisväärtuse plastina määrab eelkõige jäikuse ja sitkuse vahekord ($E=0,2(\text{LDPE})-7(\text{PF})\text{GPa}$).

Kompaktplastidest (*compact plastics, bulk polymers, polymers in mass*) tooted saadakse valdavalt survevalul ja ekstrusioonil:

- **laiatarbeplastid** (*commodity*) on odavamad masstoodangu polümeerid (PE, PP, PVC). Nad on sitked, tugevusomadused pole maksimaalsed, kuid püsivad.
- **konstruktsioonplastid** (*engineering*) on kõvad-sitked ($E=2-5\text{ GPa}$, $\epsilon>100\%$) materjalid, valdavalt termoplastid (PC, PA, PET, HIPS, ABS, POM jt). Vähem kasutatakse termoreaktiivseid vaike (EP, PF, UF, MF, küllastumata polüester), kus tooted saadakse presspulbrite vormimisel, valamisel vormi või pinnale, reaktsioonurvealul. Vaike kasutatakse eriti komposiitmaterjalide sideainena. toote vormimine ja vaigu kõvendamine toimuvad ühe protsessina.
- **kõrgtehnoloogilised** konstruktsioonplastid (*high performance*) on reeglina kuumuskindlad polümeerid, mille omadused on paremad. Kasutatakse vormitoodetena, komposiitmaterjalidena jm. Põhipolümeerid on heterotsükliilised (PI), polüaramiidid, polüarülüüdid, PPO, PEK, PEEK, S-sisaldavad jt.
- **kilede** ja pehmete õõnsate toodete saamiseks sobivad sitked polümeerid (PE, PP, plastifitseeritud PVC, PET, PA jt). Tooted saadakse ekstrusioonil ja puhumisel (ka rotovormimisel). Sitkus annab piisava sulami tugevuse venimiseks ja orientatsiooniks ilma katkemata.

Vahtplastid (*foamed plastics*) on polümeeri ja gaasi komposiidid, mis võivad olla jäigad või elastsed, kinniste või lahtiste pooridega. Saadakse polümeeride vahustava agendi (porofoori) lisamisel:

- keemilised agendid eraldavad lagunedes N_2 või CO_2 , PUR-vahtude tootmisel tekib CO_2 isotsüanaatrühmade reageerimisel veega;
- füüsikalised agendid on fluoreeritud süsivesinikud jt. PS-vahud saadakse juhul, kui porofoori sisaldavad graanulid töötlemisel auruga paisuvad ja kokku paakuvad.

Toodetakse ka isekustuvaid termoreaktiivseid jäikaid PF- ja UF-vahtplaste.

10.16.3. Kummid ja elastomeerid

Kummi (*rubber*) on materjal, mida võib korduvalt venitada vähemalt kahekordse pikkuseni ja mis taastab jõust vabanemisel esialgse pikkuse. **Elastomeer** on kummitaoline materjal, millel on piiratud venivus ja mis ei taasta jõust vabastamisel täielikult dimensioone. Kummi ja elastomeeri mõiste tõlgendus pole alati ühene. Kummi on põhimõtteliselt ristseotud elastomeer. Ajalooliselt nimetatakse kummideks aga just paljusid elastomeere. Looduslikku toorkummi (*natural rubber*) nimetatakse kautšukiks.

Kummit iseloomustab:

- väga kõrge molaarmassiga ja väga madala elastsusmooduliga lineaarse painduva ahelaga polümeerid, mille keerdunud molekulid on kerge sirgeks tõmmata;
- madala T_g polümeerid, mida kasutatakse palju kõrgemal temperatuuril;
- venitamata olekus on polümeer amorfne;
- polümeersed molekulid on omavahel harvalt ristseotud plastsuse vähendamiseks ja täieliku kummielastsuse saamiseks.

Elastoplastid (*thermoplastic elastomers*) näiteks (SBS, SIS, polüüretaanid jt) koosnevad omavahel lahustumatutest kõvadest ja pehmetest plokkidest:

- kõvad plokid agreeruvad ja moodustavad füüsikalisi ristsidemeid pehmete plokkide maatriksis;
- neid ei ole vaja vulkaniseerida;
- füüsikaline ristsidumine on pöörduv protsess;
- neid saab töödelda nagu termoplaste;
- kasutustemperatuuril käivituvad nagu elastomeerid, kuna pehme ploki $T > T_g$.

Alkadiensed kummid on odavad (90% kummiturust), looduslik polüisopreen moodustab 1/3, sünteetiliselt on ~50% SBR. Kummisegud on keerulised, lisatakse täiteaineid (tahn, kriit), pehmendid (õlid), vulkaniseerivaid aineid, antioksidante jt stabilisaatoreid, pigmente jt komponente. Kummisegude kompaundimine toimub segamisel valtsidega ja tigudega. Seda protsessi nimetatakse mastikatsiooniks. Kummitooted saadakse ekstrusioonil (torud) või survevormimisel (tihendid). Rehvid on tõelised komposiitmaterjalid. Üks põhiprobleeme on adhesiooni tagamine kordi ja mitmest kummist koosneva kummikompaundi vahel.

10.16.4. Kiud

Kiud (*fiber*) on polümaterjal, mille pikkus ületab läbimõõdu vähemalt 100 korda. Kiud liigitatakse:

- looduslikud – puuvill, vill, siid, lina;
- modifitseeritud tselluloos – atsetaatkiud, vaskammoniaakkiud, viskooskiud (*rayon*);
- sünteetilised – PET, PA, PAN, PP, PUR, polüaramiid jt.

Kiu saamiseks sobivaid polümeere iseloomustab:

- kõrge T_m (~250°C);
- kristalliinsus (v.a PUR-spandekskiud) või vedelkristallilisus;
- orienteerumisel saadakse kõrge E ja tõmbetugevus – 250-700 MPa, Kevlarkiud – 2 800 MPa;
- kiudmaterjalid peavad olema kulumiskindlad, hügieenilised, vastupidavad vananemisele ja kergesti hooldatavad.

Kiudu saadakse **ketramisel** (*spinning*) pideva kiuna (*filament*) vedela polümeeri surumisel läbi spetsiaalse aukudega plaadi (*spinneret*). Eristatakse järgmisi kiu saamise meetodeid:

- ketramine sulamist on põhimeetod, saadakse PA- ja PET-kiudu (70%);
- ketramine polümeeri lahusest:
 - kuiv ketramine, mille juures lahusti aurub, kasutatakse PAN-, PUR- ja atstaatkiu saamiseks;
 - märg ketramine, kus teine lahusti, mis ei lahusta polümeeri, peseb välja kiu lahusti, saadakse PAN- ja viskooskiudu.
- modifitseeritud meetodid, näiteks pärast ketramist toimub keemiline reaktsioon (PVAL + formaldehüüd, PUR + diamiin).

Tähtis etapp kiutehnoloogias on orienteerumine, s.o põhimõtteliselt plastifitseeritud kiu ümberkerimine väiksema kiirusega poolilt suurema kiirusega liikuvale poolil. Kiudude edasine töötlemine on spetsiaalne ala, mis haarab kiu viimistlemist, kudumist kangaks jm. Mittekootud materjalide saamiseks sulatatakse staapelkiud (PP, PA) alusmaterjalil kokku või seotakse sideainega (sulamliim, lateksliim).

10.16.5. Adeshiivid

Adeshiivid ehk liimid (*adeshives, glues*) on ained, on võimelised hoidma materjale koos nende vahel tekkivate koosmõjude toimetel. Liimimise eelised on ühtlane pingete jaotus, vastupidavus vibratsioonile, ühenduse hermeetilisus, väiksem kaal, materjalide vigastamata pinnad. Adhesioon tekib juhul, kui pinnad on viidud molekulaarjõudude mõjusfääri. Määrav suurus on materjali pinnaenergia. Liimile tohib puruneda kohesiivselt liimist või liimitavast materjalist. Eeldused hea liimliite saamiseks on järgmised:

- puhtad ettevalmistatud liimitavad materjalid (*adherends*);
- materjali hea märgumine (*wetting*) sobiva pinnaenergiaga liimiga;
- liimi kvaliteetne kõvendamine.

Liimid on keerulised kompositsioonid, mis sisaldavad peale polümeerse liimaine (liimvaigu) rea teisi komponente, sh kõvendid, katalüsaatorid, täiteained, naket parandavad ained (*tactifiers*), tihkestid (*thickeners*), tiksotroopsed lisandid, lahustid jm. Liime võib liigitada:

- **lahusliimid**, mis kõvenevad lahusti aurumisel (migratsioonil). Liimvaik on tavaliselt termoplast või elastomeer. Liimised on väikese tugevusega, roomavad ja kasutusel peamiselt fikseerimise eesmärgil.
- **lateksliimid** saadakse monomeeride emulsioonpolümeerisatsioonil. Kõvenevad vee eraldumisel. Liimaine on madala T_g polümeer (PVAC, polüakrülaadid, polüalkadieenid (SBR)). Omadused sarnased eelnevaga.
- **rõhutundlikud** (*pressure-sensitive*) liimid on erandina mitte kõvenevad. Põhiomadus on püsiv nake. Kasutatakse kleeplintide liimikilena. Enam levinud liimained on: kummi + kampol; akrüülpolümeerid, elastoplastid, polüalkadieenid, polüisobutüleen, silikoonid. Sarnased, kuid osaliselt kõvenevad on **kontaktliimid**.
- **sulaliimid** (*hot-melt adhesives*) on termoplastsed polümeerid, mida kasutatakse sulana ja mis tahkestuvad jahtudes. Saadakse nõrga tugevusega roomavad liimliited. Enam levinud on vinüülatsetaadi kopolümeer eteeniga (EVA), PA, PET.
- **reaktsioonliimid** on liimid oligomeeridest (vahel monomeeridest), mis kõvenevad keemilisel reaktsioonil. Need on suure tugevusega konstruktsiooniliimid ja vastupidavad ekspulatsioonil. Parimad on elastomeeridega modifitseeritud EP ja PF. Kõvenemist aktiveeritakse kõvendi, katalüsaatori või initsiaatori lisamisega, vahel ka isoleerimisel õhuhapnikust (anaeroobsed) või õhuniiskuse mõjul (näiteks koheselt kõvenevad tsüanoakrülaatlüimid).

10.16.6. Pinnakattematerjalid

Pinnakate (*coating*) on materjal, mis moodustab pinnal õhukese pideva kile. Polümeersed pinnakatted liigitatakse:

- **värv** (*paint*) on pigmente ja polümeerset kilemoodustit (*film former*) sisaldav kompositsioon, mis pinnale kantuna moodustab tahke läbipaistmatu kile;
- **lakk** (*varnish, lacquer*) on polümeerset kilemoodustit sisaldav kompositsioon, mis pinnale kantuna moodustab tahke läbipaistva kile;
- **polümeerpulber**, mis sadestatakse kuumale pinnale (ka sulapolümeer).

Pinnakatete kasutamise eelduseks on sarnaselt liimidega hea adhesioon. Erinevuseks kasutamisel on dekoratiivne ja pinda kaitsev eesmärk ning pideva õhukese kile saamise ja kasutamise tingimused. Pinnakatted on keerulised kompositsioonid, mille võtmekomponendiks on kilet moodustav polümeerne sideaine (*binder*). Pinnakatete kõvenemisel toimuvad samad protsessid kui liimide kõvenemisel, eriti oluline on lahusti aurumise kiirus. Enam levinud **kilemoodustid** on järgmised:

- õlivärvides ja -lakkides on sideaineks kuivavad õlid (küllastumata rasvhapped), mis ristseotakse reaktsioonil õhuhapnikuga (*drying oils*);
- alküüdid on küllastumata rasvhappede modifitseeritud polüestrid (pentataftaal- ja glüftaalvaigud) või ka kopolümeerid (näiteks uretaanalküüdid);
- termoplastsed sideained kõvenevad lahusti aurumisel. Enam levinud on tselluloosi estrid, polüvinülideenkloriid, polüakrülaadid jt;
- lateksvärvides on kilemoodustiks PVAC, SBR, akrülaatide kopolümeerid jt;
- keemilise reaktsiooniga kõvenevad pinnakatted:
 - küllastumata polüestrid kõvenevad radikaalpolümeerisatsioonil süreeniga;
 - modifitseeritud UF- ja MF-vaikudele lisatakse happeline katalüsaator;
 - polüliitumisel kõvenevad EP ja PUR.

Tabelites 10.3 ja 10.4 on toodud huvipakkuvad andmed polümeermaterjalide kohta.

Tabel 10.3. Enamkasutatud polümeeride nimelühendid.

AAS (ASA)	termopolümeer akrülaadist, akrüülnitriilist ja stüreenist	ABA	termopolümeer akrülaadist, butadieenist ja akrüülnitriilist
ABS	termopolümeer akrüülnitriilist, butadieenist ja stüreenist	CPE (PE-C)	klooritud polüetüleen
CA	atsetaatselluloos	CIIR	klorobutüülkummi
CMC	karboksümetüülselluloos	BR	butadieenkummi
CR	kloropreenkummi	CSM	klorosulfoonitud polüetüleen
EAA	kopolümeer eteenist ja akrüülhapest	EC	etüülselluloos

EEA	kopolümeer eteenist ja etüülakrülaadist	EMA	kopolümeer eteenist ja metakrüülhapest
EP	epoksüvaik (plast)	EPR	etüleen-propüleenkummi
EPDM	kopolümeerikummi eteenist, propeenist ja dieenist	ETFE	kopolümeer eteenist ja tetrafluoroeteenist
EVA (EVAC)	kopolümeer eteenist ja vinüülatsetaadist	EVOH (EVAL)	kopolümeer eteenist ja vinüülalkoholist
HDPE	kõrgtihe polüetüleen	HIPS	löögikindel polüstüreen
IR	isopreenkummi	LDPE	madaltihe polüetüleen
IIR	kummi isobutüleenist ja isopropeenist (butüülkummi)	MAB	terpolümeer metüülmetakrülaadist, akrüülnitriilist ja butadieenist
LLDPE	lineaarne madaltihe polüetüleen	MBS	terpolümeer metüülmetakrülaadist, butadieenist ja stüreenist
MF	melamiin-formaldehüüdvaik (plast)	NBR	kummi akrüülnitriilist ja butadieenist (nitriilkummi)
NC	nitrotselluloos	NR	looduslik kummi
PA	polüamiid	PAA	polüakrüülhape
PAI	polüamidoimiid	PAN	polüakrüülnitriil
PAR	polüarülaat	PAS	polüarüleensulfoon
PB	polübutadieen või polü(1-buteen)	PBI	polübensimidiasool
PBT	polübutüleenitereftalaat	PC	polükarbonaat
PCTFE	polüklorotrifluoroetüleen	PDAP (DAP)	polüdiällüülfalaat
PDMS	polüpolüdimetüüsiloksaan	PE	polüetüleen
PEBA	polüeeter-plokk-polüamiid	PEEK	polüeetereeterketoon
PEKK	polüeetereeterketoonketoon	PEG	polüetüleenglükool
PEI	polüesterimiid v polüeeterimiid	PEK	polüeeterketoon
PEO (PEOX)	polüetüleenoksiid	PES (PESU)	polüeetersulfoon
PET (PETP)	polüetüleenitereftalaat	PE-X	ristseotud polüetüleen
PF	fenool-formaldhüüdvaik (fenoplast)	PHB	polü(2-hüdroksübutüraat) v polü(p-hüdroksübensoehape)
PI	polüimiid	PIB	polüisobutüleen
PMA	polümetüülakrülaat	PMMA	polümetüülmetakrülaat
POM	polüoksümetüleen (polüformaldehüüd)	PPE (PPO)	polüfenüleneeter (polüfenüleenoksiid)
POP	polüoksüpropüleen	PP	polüpropüleen (isotaktiline)
PPG	polüpropüleenglükool	PPO (PPOX)	polüpropüleenoksiid
PPS	polüfenüleensulfiid	PPSU	polüfenüleensulfoon
PPVC	plastifitseeritud polüvinüülkloriid	PS	polüstüreen
PTFE	polütetrafluoroetüleen	PUR	polüuretaan
PVAC	polüvinüülatsetaat	PVAL	polüvinüülalkohol
PVB	polüvinüülbutüraal	PVC	polüvinüülkloriid
PVDC	polüvinüülideenkloriid	PVDF	polüvinüülideenfluoriid
PVF	polüvinüülfluoriid	PVK	polü(N-vinüülkarbasool)
PVP	polü(N-vinüülpürrolidoon)	RF	resortsinool-formaldehüüdvaik
SAN	kopolümeer stüreenist ja akrüülnitriilist	SBS	triplokk-kopolümeer stüreenist ja butadieenist

SB	kopolümeer stüreenist ja butadieenist	SBR	stüreen-butadieenkummi
SI (Q)	silikoonplastid (silikoonelastomeerid)	SMA	kopolümeer stüreenist ja maleiinhape anhüriidist
T	tiokoolkummi	UP	küllastumata polüestervaik
UF	karbamiid-formaldehüüdvaik (aminoplast)	UHMW PE	ülkõrge molaarmassiga polüetüleen
UPVC	plastifitseerimata polüvinüülkloriid	VCVAC	kopolümeer vinüülkloriidist ja vinüülatsetaadist
VLDPE	väga madaltihe polüetüleen		

Ahelakasvupolümeeride nime lühendamisel lähtutakse tähest P (polü) ja monomeeri nime esitähdest. Lühendite kasutamise avardamiseks kasutatakse sageli monomeeri eristamiseks ka rohkem tähti. Mõned lühendid viitavad ka teatud omadustele (näiteks HD – kõrgtihe, HI – löögikindel). Kopolümeeride nimelühendid sisaldavad rohkem tähti vastavalt monomeerid arvule (ilma P). Elastomeeride nimelühendid saadakse tavaliselt monomeeride nimede esitähdest lisades R (*rubber* – kummi). Astmekasvupolümeeride nimed on vähem süsteemsed. Kuna nimed sageli viitavad tervetele polümeeride klassidele peamiselt funktsionaalse rühma järgi, siis saadakse ka lühendid vastavatest esitähedest (tavaliselt P). Lihtsamate nimede puhul esineb ka koostisest lähtuvate nimede esitähedest saadud lühendid (näiteks PET). Vaikude ja plastide nimesid lühendatakse ühtemoodi, kuid vahel lisatakse tähtedest lühenditele sõnad vaik (*resin*) või plast (ka kiud, kummi). Eesti keeles võib kopolümeeride nimed esitada ka üldiselt kasutatava skeemi järgi, näiteks: SAN – polü(stüreen-ko-akrüülnitriil). Plokk-kopomeeride eristamiseks kasutatakse teistsugust skeemi, näiteks SBS – polü-stüreen-plokk-polübutadieen-plokk-polüstüreen.

Tabel 10.4. Polümeeride enam levinud kaubanduslikud nimed.

A. POLÜOLEFIINID	
Polüetüleen (PE)	Alathon, Alkathene, Baylon, Dowlex, Eraclene, Escorene, Fertene, Flexirene, Fortiflex, Grex, Hostalen, Lacqtene, Lupolen, Marlex, Nipolon, Paxon, Petrothene, Riblene, Sclair, Tenite, Unival, Vestolen
Polüpropüleen (PP)	Appryl, Escorene, Fina, Fortilene, Hostacom, Hostalen PP, Larflex, Lacqtene P, Latene, Moplen, Napryl, Niplene, Norchem, Novolene, Profax, Propathene, Tenite, Vestolen P
Etüleeni kopolümeerid	Elvaloy, Elvax, Escorene, Greenflex, Levapren,
vinüülatsetaadiga (EVA)	Ulthrathene, Vyna
metakrüülhappega (EMA)	Nucrel, Surlyn
tertrafluoreteeniga (ETFE)	Aflon COP, FP-FF, Halon, Hostaflon ET, Tefzel
PE/PP polüsegu	Hostalen LP, Keltan, Levaflex EP, Milastomer, Moplen SP, Propathane TE
B. HALOGEENE SISALDAVAD POLÜMEERID	
Polüvinüülkloriid (PVC)	Alpha, Carina, Corvic, Darvic, Elvic, Exon, Geon, Hostalit, Lacqvyl, Marvinol, Nipeon, Opalon, Oxyblend, Sicron, Trosiplast, Vestolit, Vinidur, Vinnol, Vinoflex, Vinuran, Vybak, Vygen, Welvic
Polüvinülideenkloriid (PVDC)	Saran, Tygon
Polüvinüülfluoriid (PVF)	Dyflor, Tedlar
Polüvinülideenfluoriid (PVDF)	Dyflor, Foraflon, Kynar, Solef
Polüklorotrifluoroetüleen (PCTFE)	Aclar, Halar, Kel-F, Voltalef
Polütetrafluoroetüleen (PTFE)	Algoflon, Floraflon, Fluon, Halon, Hostaflon, Soreflon, Teflon
C. POLÜSTÜREENID	
Polüstüreen (PS)	Carinex, Dylene, Edistir, Fostarene, Hostyren, Lacqrene, Lastirol, Lustrex, Stirolan, Styrolux, Styron, Styropor, Vestyron
Stüreeni kopolümeer akrüül nitriiliga (SAN)	Barex, Fostacryl, Lacqsan, Lastil, Luran, Lustran SAN, Thermocomp AF

Termopolümeer akrüülnitriilist, butadieenist ja stüreenist (ABS)	Abafil, Abson, Blendix, Cyclocac, Dylel, Kralac, Lacqran, Lastilac, Lustran ABS, Magnum, Novodur, POLYabs, Terluran, Tybrene, Urtal
Stüreeni triplokk-kopolümeerid:	
* butadieeniga (SBS)	Cariflex, Europrene, Kraton, K-Resin, Soloprene, Stereon, Styrolux, Vector
* etüleenibutüleeniga (SEBS)	Bergaflex, Evoprene
D. ALKADIEEN- JA OLEFIINELASTOMEERID (kummid)	
Butadieenkummi (BR)	Budene, Buna, Diene, Ep-Neo, Europrene, Intene, Kuraprene, Solprene, Taktene
Stüreen-butadieen-kopolümeerkummi (SBR)	Buna S, Cariflex, Copo, Duradene, Intol, Philprene, Plioflex, Polysar, Soloflex, Solprene
Akrüülnitriil-butadieen-kopolümeer (nitriilkummi) (NBR)	Buna N, Chemingum, Hycar, Krynac, Nipol, Nysyn, Paracryl, Perbunan
Isopreenikummi (IR)	Ameripol, Natsyn, Nipol
Polüisobutüleen (PIB) ja butüülkummi (IIR)	Butyl, Exxon, Oppanol, Polysar Butyl, Vistanex
Kloropreenikummi (CR)	Baypren, Butaclor, Denka, Neoprene
Etüleen-propüleen-kopolümeerkummi (EPR, EPDM)	Buna EP, Elite, Exxral, Hifax, Nordel, Royalene, Santoprene, Vestoprene, Vistalon, Vyram
Fluoroelastomeerid	Aflas, Dai-El, Dyneon, Fluorel, Kalrez, Kel-F, Technoflon, Viton
Elastomeerid polüepiklorohüdriinist (polüeeter)	Epichlomer, Herclor, Hydrin
E. AKRÜÜLPOLÜMEERID	
Polüakrüülnitriilkiud	Acron (elastomeerid), Acrylite, Akrylon, Degalan, (peamiselt PMMA) Dicalite, Gujpol, Implex, Lucite, Lucryl, Oroglass, Perspex, Plexiglas, Rhoplex
Polüakrüülnitriilkiud	Acrylan, Creslan, Courtelle, Dralon, Dynel, Euroacryl, Orlon, Teklan, Verel, Zefran
F. POLÜVINÜÜLATSETAAT JA DERIVAADID	
Polüvinüülatsetaat (PVAC)	Elvacet, Elvanol, Vinylite
Polüvinüülalkohol (PVAL)	Elvanol, Gelvatol, Mowiol, Rhoddoviol, Vinol
Polüvinüülformaal	Formval, Mowital
Polüvinüülbutüraal (PVB)	Butacide, Butvar, Saflex
G. POLÜEETRID	
Polüatsetaal (polüformaldehüüd (POM))	Alkon, Celcon, Derlin, Duracon, Hostaform, Kematal, Lubricomp, Sniatal, Ultraform
Polüetüleenoksiid (PEO)	Pluronic, Polyox
Polüetüleenglükool (PEG) ja polüpropüleenglükool (PPG)	Carbowax, Daltorez, Jeffox, Multarnol, Niox, Pluracol, Poly-G, Terathene, Voranol
Polüfenüleneeter (PPE)	Laril, Luranyl, Noryl (PPE/PS), Pervex, Vestoblend, Vestoran, Xyron
Polüeeterketoonid (PEK)	Hostatec, Thermocomp LF, Ultrapex, Victrex
H. POLÜESTRID	
Polüetüleenterftalaat (PET):	
* plastid	Arnite A, Eastar, Impet, Kodapak, Petlon, Petra, Rhodester, Rynite, Valox
* kiud	Angelette, Blue C, Caripak P, Celanar, Dacron, Diolen, Mylar, Terylene, Trevira
Polübutüleentereftalaat (PBT)	Arylef, Bergadur, Celanex, Crastin, Gafite, Hostadur, Later, Orgator, Pibiter, Pocan, TenitePTMT, Ultradur, Valox, Vandar, Vestodur

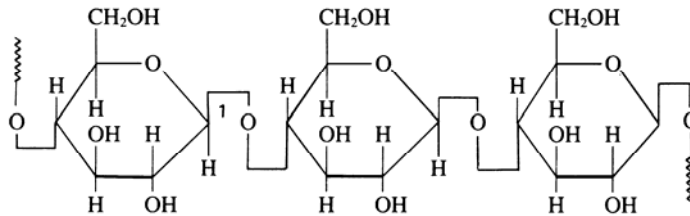
Polüeterester-elastomeerid	Dryflex, Gaflex, Hytel, Lomad, Riteflex
Küllastumata polüestrid	Alpolit, Cyglas, Dion, Durez, Gabraster, Leguval, Palatal, Polylite, Selectron, Stratyl
Aromaatsed polüestrid (polüarülaadid)	Ardel, Arylon, Bexloy M, Durel, Ekkcel, Ekonol, Vectra, Xydar, Rodrun
Polükarbonaadid (PC)	Apec, Bergalon, Calibre, Latilon, Lexan, Lubricomp, Makrolon, Merlon, Orgalan, Sinvet
* PC/PET	Petsar, Xenoy
* PC/PBT	Makroblend, Novarex, POLYlux, Sabre, Xenoy
* PC/ABS	Bayblend, Cycology, Multilon, Novamate, POLYblend, Pulse, Ronfaloy, Triax
I. POLÜAMIIDID	
Alifaatsed polüamiidid (PA) (N6, N66, N11, N12) kiud ja plastid	Akulon, Bergamid, Capron, Cristamid (12), Durethan, Fosta, Frianyl, Grilamid (12), Grilon, Guilon, Maranyl, Minlon, Miramid, Orgalloy (PA/PP), Orgamid, Perlon, Polyloy, Rhenyl, Rilsan (11, 12), Sniamid, Sniavitrid, Technyl, Ultramid, Verlon, Vestamid (12), Vydyne, Zytel
Alifaatsed-aromaatsed polüamiidid	Arlen, Durethan CT, Grilamid TR 55, Grivory, Hostamid, Torgamid T, Ultramid KR, Zytel 330
Polüeteramiidid (plokk)	Estamid, Grilamid, Pebax
Aromaatsed polüamiidid	Arenka, Conex, Durette, Flexten, Ixef, Kermel, Kevlar, (polüaramiidid) Nomex, Twaron
Polüimiidid (PI)	Kapton, Keremid, Kermel, Kinel, LarC, Pyralin, Thermid, Ulten, Vespel
Polüamidoimiidid (PAI)	Torlon
J. VÄÄVLIT SISALDAVAD POLÜMEERID	
Polüfenüleensulfiidid (PPS)	Fortron, Larton, Ryton, Thiokol (alifaatne)
Polüsulfoonid	Astrel, Lasulf, Radel, Udel, Ultrason, Victrex
K. POLÜURETAAN (PUR) TERMOPLASTSED POLÜMEERID	
Adiprene, Bayflex, Desmopan, Dorlaston, Elastollan, Estane, Lycra, Millathane, Pellethane, Rimthame, Spandex, Spanzelle, Texin, Urepan, Vibrathane, Vulkollan	
L. MÕNED TERMOREAKTIIVID	
Polüsiloksaanid (SI, Q)	Elastosil, Silastic, Silopren
Epoksüvaigud (EP)	Araldit, DER, Epikote, Epirez, Epon, Epotuf, Epoxin, Hostapox, Levepox
Fenool-formaldehüüdvaigud	Bakelite, Durez, Fenofom, Plenco, Progilite, Resinox, Trolitan
Karbamiid-melamiin formaldehüüdvaigud	Avisco, Beetle, Formica, Melaform, Plaskon, Uroform

Tabelis on toodud polümeeride enam levinud kaubanduslikud nimed. Kuna nimede hulka võib hinnata mitmekümnele tuhandele, siis on valik põgus ja kindlasti ka suvaline. Suhteliselt vähe on toodud kopolümeeride ja polüsegude nimesid. On püütud rohkem esitada kaubanimed autoriteetsemalt firmadelt. Väheste tuntumate firmade hulgas tuleks nimetada BASF, Bayer, Dow, Du Pont, Eastman, Exxon, Hoechst, Huels, ICI, Mitsubishi, Monsanto, Montedison, Phillips, Shell, Union Carbide. Kaubanimedele järgneb tavaliselt veel materjali tähistav numbrite ja tähtede kombinatsioon. Mingit konkreetset süsteemi kaubanduslike nimede valikus ei ole. Vahel kasutatakse nimesid, kus on aimatav seos firma nimega (näiteks Hoechst). Mõned esialgselt kaubanduslikud nimed on muutunud mingit polümeeriklassi tähistavaks üldnimeliseks, näiteks nailon, teflon, neopreenkummi. Vahel kasutatakse ka ühte nime (näiteks Thermocomp) ja erinevaid polümeeriklasse eristatakse lisatähtedega. Alati ei kasutata polümeeri kaubanduslikku nime, vaid firma koos polümeeri nimelühendiga (näiteks Borealis PE, PP; Dow HDPE).

10.17. Looduslikud polümeerid

10.17.1. Tselluloos ja derivaadid

Puidust ligniini või loodusliku sideaine eraldamisel järele jäävat osa nimetatakse tselluloosiks (naturaalne polümeer). Tselluloos on taimede tugiaine. Kuni 50% kuivast puidust moodustab tselluloos. Puuvill on peaaegu puhas tselluloos (98%). Tselluloosi keemiline valem on $(C_5H_{10}O_5)_n$, kus n on ca 5000.



Koostisühik on β -glükoos.

Kui hüdroksü grupid asuvad ülal, siis selline vorm on α -glükoos, mis on tähtsuse, kui samuti väga tähtsa biopolümeeri korduvaks lülis. Tähtsuse on taimeriigi põhiline varuaine. Ta tekib juba taimelehtedes fotosünteesi lõpp-produktina. Primaarsed tähtsusetad hüdrolyüsuvad ja kanduvad teistesse taimeosadesse glükoosina.

Looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite modifitseerimissaadustest on olulisemad **tselluloosi estrid** ja **eetrid**. Kõige olulisemad tselluloosist pärinevad polümeerid on etüültselluloos ($X = C_2H_5$), bensüültselluloos ($X = C_6H_5CH_2$), atsetüültselluloos ($X = CH_3CO$) ja nitrotselluloos ($X = NO_2$).

Puuvilla toorme annab puuvillataime *Gossypium* kõik neli vormi, ta kasvab Maakeras soojas kliimavööndis. "Puuvillapallid" töödeldakse kogumise järel keevas NaOH lahuses temas leiduvate vahade eraldamiseks, seejärel pleegitatakse klooriga, naatriumhüpokloritiga, neutraliseeritakse väävelhappega aluseliste ühendite eemaldamiseks ja lõpuks pestakse veega. Selliselt on ta toormaterjalina valmis.

Mõnede sünteetiliste kiudude valmistamisel kasutatakse ka looduslikke (naturaalseid) polümeere. Näiteks tselluloosi atsetaati (nn atsetaati kiudu) saadakse tselluloosi töötlemisel äädikhappega, saadud produkti nimetatakse kunstsiidiks (*rayon*). Ta on märkimisväärselt tugevam, aga ta süttib ja põleb väga hõlpsasti. Kunstsiidist toodete maht on tunduvalt väiksem kui aastaid tagasi. Nitrotselluloos on tuntud lõhkeainena.

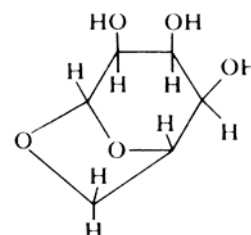
Paljud tuntud tekstiilmaterjalid on valmistatud naturaalse tooraine baasil, taimsetest või loomsetest kiududest. Linane ja puuvillane materjal on saadud taimsest kiust, villane ja siidmaterjal – loomsest kiust. Tekstiilmaterjalide lähteaineks on muidugi ka polümeersed materjalid.

Lina

Lina on samuti tähtis taimne kiudaine. Keemia seisukohalt on ta samuti peaaegu puhas tselluloos. Linakiud on üks tugevamaid looduslikke kiudusid, tähelepanuväärseks omaduseks on tema niiskuseimavus, mis on palju suurem kui teistel looduslikel kiududel. Linasest riidest valmistatud riided on seega sobivad suvel palavas kliimavööndis. Head on ka linasest käterätikud vms. Füüsikaliste omaduste erinevused linakiu ja puuvillakiu vahel olenevad kiu loomusest.

Pea iga sünteetika olemasolul kõik tselluloossed materjalid põlevad ilma eelneva sulamiseta, nad on A klassi materjalid, mida saab veega hästi kustutada. Analüüsid on näidanud, et tselluloosse materjali põlemisel ja termilise lagunemisel tekkiva suitsu koostises on umbes 200 erinevat keemilist ainet.

Tselluloosse materjali põlemisprotsess on küllaltki komplitseeritud. Teadlased arvavad, et esmasel etapil moodustub levoglükosaan, mille keemiline valem on:

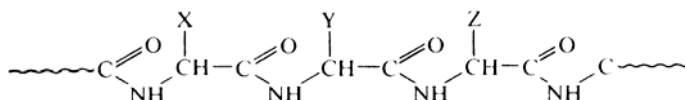


Edasisel termilisel lagunemisel tekivad juba lihtsamad ained.

Vill ja siid

Loomsetest kiudainetest on vill ja siid kõige tähtsamad toormed tekstiilitööstusele. Nende makromolekulaarne struktuur on erinev tselluloosist. **Villa** saadakse lammaste, laamade, kitsete jt sarnaste loomade karvkattest. Villa makromolekuli struktuur on toodud joonisel 10.1. Tema üldvalem on $C_{42}H_{157}N_5SO_{15}$.

Joonis 10.1. Villa makromolekul.



Selles proteiinis X,Y ja Z on erinevad aminohapped üldvalemiga $R - CHNH_2COOH$. Tavaliselt leiame neid molekulis ainult 21 aminohappe hulgast.

Siid on pehme läikiv kiud, mida produtseerivad siidiussid oma kookoni valmistamiseks. Siidikiud on väga tugev, elastne ja sile. Ta on tekstiilitööstuses üks enamkasutatavaid looduslikke kiude. Tema väärtus ilmneb ka suhteliselt kõrges hinnas.

Keemiliselt on siidsegu kahest lihtsast valgust, siidfibroin (*silkfibroin*) ja seritsiin (*sericin*). Esimese struktuuri nägime joonisel 10.1, kusjuures X, Y ja Z on vastavalt $-CH_3$; $HO-C_6H_5-CH_2-$ ja $HO-CH_2-$. Seritsiini struktuur on lihtsam, joonisel kujutatud valemis on X $HO-CH_2-CH-NH_2-$, üldvalem on tal $C_{15}H_{23}N_5O_6$.

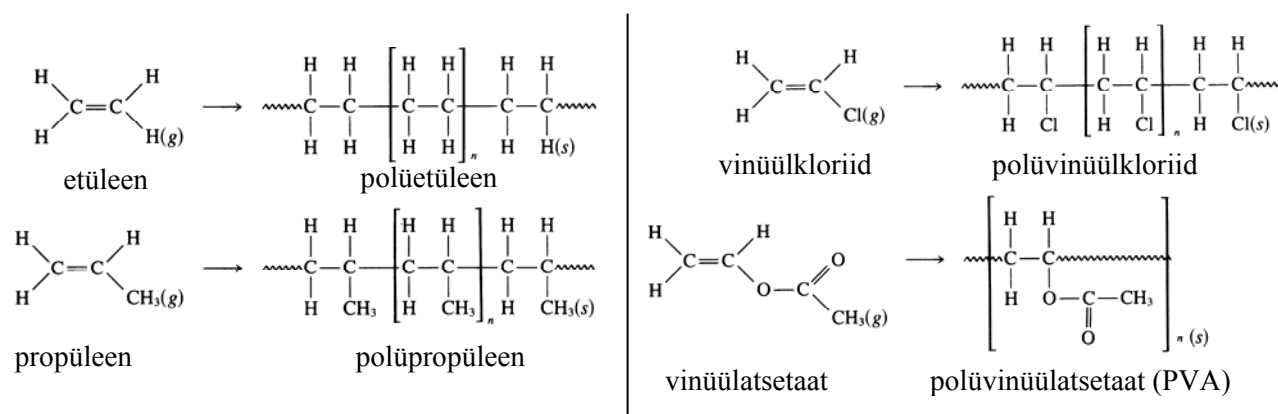
Mõlemad kiud, nii villa kui siidi süttivad raskemini. Süttimistemperatuur on umbes $570^\circ C$. Süttimisel põleb üldiselt aeglaselt, nad hõõguvad ja söestuvad, kustutada on neid suhteliselt kerge, nimelt veega, sest neil on omadus vett hästi endasse võtta. Kui villa makromolekulides leidub väevli ja lämmastikku aatomeid, sisaldavad põlemisproduktid ka SO_2 ja NO_2 . Hõõguva villa ja siidi puhul sisaldab tema läheduses olev atmosfäär sageli ammoniaaki ja vesiniktsüamiidi.

10.17.2. Polüvinüül polümeerid

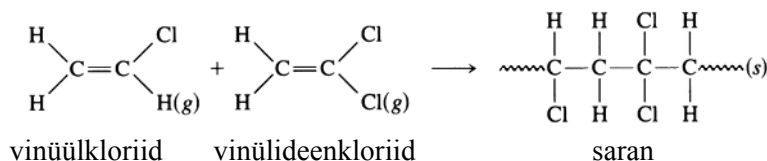
Kõik polüvinüülpolümeerid sisaldavad vinüülgruppi $CH_2=CH-$. Erinevalt tselluloosi derivaatidest polüvinüülpolümeerid täielikult sünteetilised.

Ohtlikud ained on nad mitmest seisukohast. Kõik nad põlevad, neil on suhteliselt madal süttimistemperatuur, võimalikud on autopolümeerisatsiooninähud.

Tähtsamad on järgmised:



Tuntud on kopolümeer saran, mida kasutatakse torude, painduvate ümarmaterjalide (näiteks õngeritv) ja kiu valmistamisel, mis omakorda on toormeks tekstiilitööstusele.



Ohtlike ainetena tuntud metüülakrülaati, metüülmetakrülaati ja stüreeni transporditakse mürgistusega "Kergestisüttiv vedelik".

Tabelis 10.5 on toodud tähtsamate polüvinüülpolümeeride mõned füüsikalised omadused.

Tabel 10.5. Mõnede polüvinüülpolümeeride füüsikalised omadused.

	tolüetüleen	polüpropüleen	polüstüreen	polüvinüülkloriid
sulamistemperatuur	116°-177°C	141°-154°C	90°C	–
maksimaalse aurustumise temperatuurivahemik	470°-522°C	471°-481°C	328°-451°C	–
termilise lagunemise temperatuurivahemik	453°-480°C	361°-447°C	421°-450°C	263°-476°C
põlemissoojus [cal/g]	10,008-11,176	11,112	9,480-10,425	9952

Paljud polümeerid enne süttimist pehmenevad ja sulavad. Polüstüreen, polüetüleen ja polüpropüleen pehmenevad 90°C, 85°C ja 120°C juures, vastavalt. Polümeeride lagunemisel eralduvad vastavad monomeerid, arvestama peab selliste elementidega kui metaan, etaan, etüleen, benseen, toluen, etüülbenseen jt lihtsalt ühendid, need kõik on aga süttivad ja põlevad ained.

Polüetüleeni on n.ö tavalised põlemisproduktid CO, CO₂ ja H₂O, polüvinüülkloriidi puhul tuleb tema laialdast kasutusala arvestades tema põlemisel mürgise HCl-ga, millel on kahjulik toime hingamisteedele. Kantserogeenne aine on polüvinüülkloriidi ise.

Polüakrüülnitriil

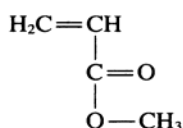
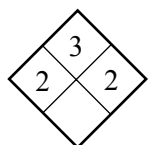
On tuntud kaubanduslike nimedega nagu orloon, arkülaan, kreslaan ja tsefraan. Ta on akrüülkiust valmistatud tekstiilmaterjalide lähteaine. Temast valmistatud riideesemed on valguskindlad (ei pleegi nii kergesti päikesevalguses), kuivavad kiiresti ja neid on kerge triikida. Tema valmistamisel on monomeeriks akrüülnitriil (vinüülsüaniid, korduvalt on $-\text{CH}_2-\text{CH}$



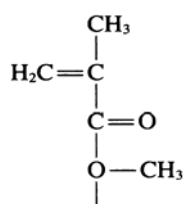
Kui monomeer akrüülnitriil põleb väga kergesti, siis polüakrüülnitriidist valmistatud produktid põlevad väga intensiivselt. Põlemissaaduste hulgas on väga mürgine vesiniksüaniid HCN.

Polümetüül metakrülaad

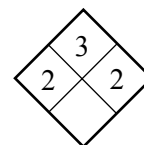
Paljud polüvinüül polümeerid toodetakse akrüülhappe estrite ja akrüülhappe baasil. Metüülestritel on järgnevalt toodud struktuur:



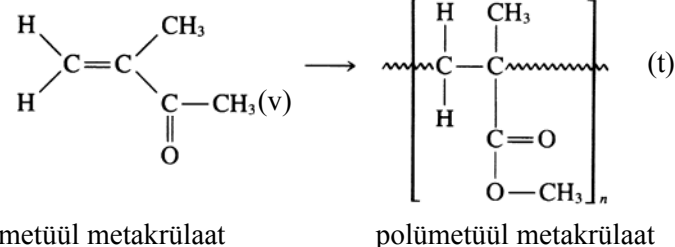
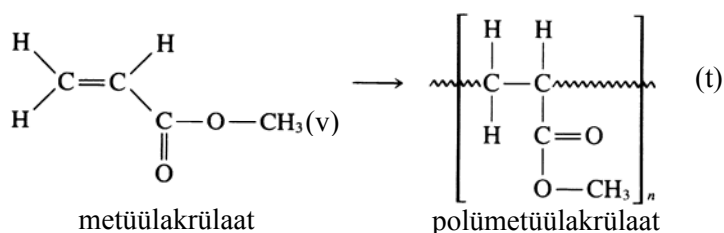
metüül akrülaad



metüülmetakrülaad



Polümeriseeruvad nad järgmiselt:



Polümetüülmetakrülaad on tuntud kaubandusliku nime "pleksiklaas" all. Ta on läbipaistev aine, mistõttu kasutatakse läbipaistvust nõudvate toodete valmistamisel. Ta on "purunematu", samal ajal ka tootena mehaaniliselt tugev. Soojendamisel laguneb umbes 160°C juures, moodustub monomeer, metüülmetakrülaad, mis põleb loomulikult.

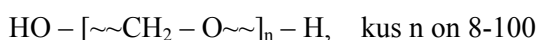
10.17.3. Polüatsetaadid, polüetrid ja polüestrid

Paljud aldehüüdid, eetrid ja estrid teatud tingimustel polümeriseeruvad, andes peamiselt nn kondensatsioonipolümeere. Madalama molaarmassiga aldehüüdid alluvad kergesti ka autopolümerisatsioonile (formaldehüüd).

Metanaal (HCHO) lahustub kergesti vees. Vesilahuse hapustamisel ja kokkuaurustamisel moodustub trimeer (trioksimetüleen) või polümeer (paraform).

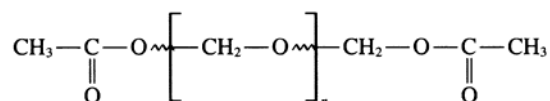
Ammoniaagiga moodustab metanaal aminometanooli, mis kondenseerub heksametüleentetramiiniks ehk urotropiiniks. Paraform ja urotropiin on tahked ained, mis kuumutamisel või vee toimel kergesti lähevad lähteaineks. Metanaali kasutatakse muuseas ka desinfitseeriva vahendina, tema 40% vesilahust.

Paraformaldehüüdi molekulaarne valem on selline:



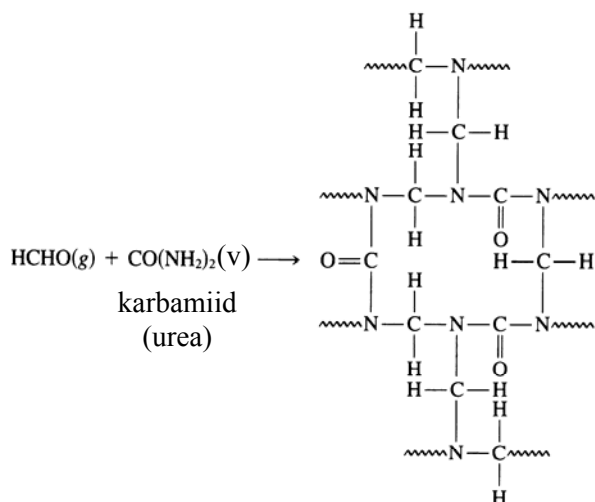
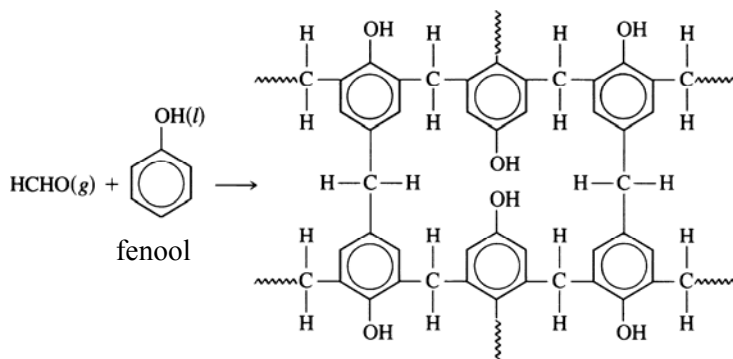
Paraformaldehüüd on üks näide **polüatsetaaliks** kutsutud polümeerist.

Tema korduvlüli on $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Teine näide on tuntud termoplastiline polümeer kaubandusliku nimega **delrin**, mille molekulaarvalem on:



Tema tugevaid mehaanilisi omadusi arvestades valmistataksegi temast masina- ja autoosi.

Formaldehüüdi kasutatakse ka kopolümerisatsioonil koos fenooli ja karbamiidiga:



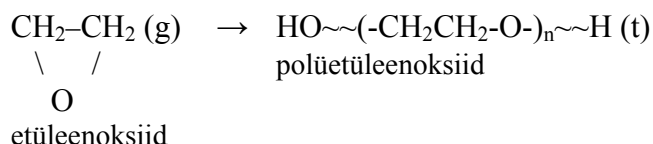
Vanast ajast tuntud kaubanduslikku nime **bakeliit** taga on kopolümeer fenoolist ja formaldehüüdist (metanaalist). Ta oli esimene termoreaktiivne töödeldav plastik. Kasutusala on ka tänapäeval lai.

Tuntud ja laia kasutusala on ka karbamiid-formaldehüüd kopolümeer, mille baasil valmistatakse nii valgeid, pastelseid kui ka värvilisi tooteid (lambikuplid, lauanõud jt dekoratiivsed kodumajapidamistooteid).

Formaldehüüdiga kopolümeerisatsioonil võivad olla ka $-NH_2$ rühma (amiinid) sisaldavad ühendid, üldiselt nimetatakse neid melamiinideks, toodetena on kaubandusliku nime alla **melamiin**.

Eeltoodud formaldehüüdi kopolümeerid põlevad kõrgematel temperatuuridel. Kuumutamisel eraldub formaldehüüd. Lämmastikku sisaldavate polümeeride puhul eraldub ka NO_2 , kui põlemisprodukt.

Polüetrite puhul on korduvalüül $-CH_2CH_2-O-$. Näiteks võib olla etüleenoksiidi polümeerisatsioonil saadud polüetüleenoksiid:

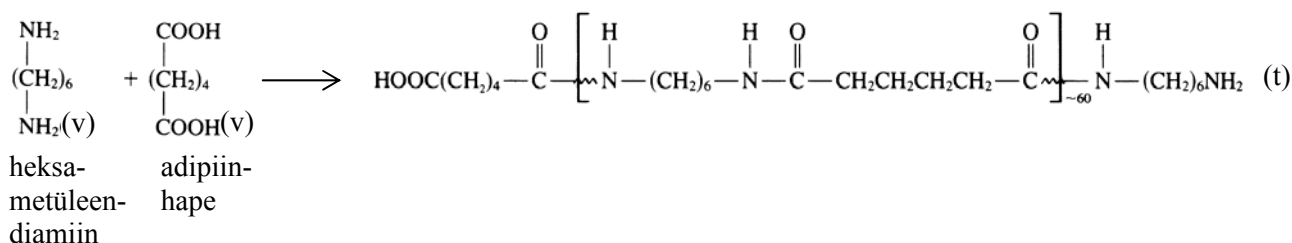


Polüetüleenoksiidi kasutatakse veeslahustuva pakendikile valmistamisel. Tähtis polüesterkiud on poletüleentereftalaat, tuntud kaubandusliku nime all dacron (USA) ja terüleen (GB). Teda kasutatakse kortsumis- ja lüütmiskindlate tekstiilesemete tootmisel, sageli kombinatsioonis naturaalkiududega (vill).

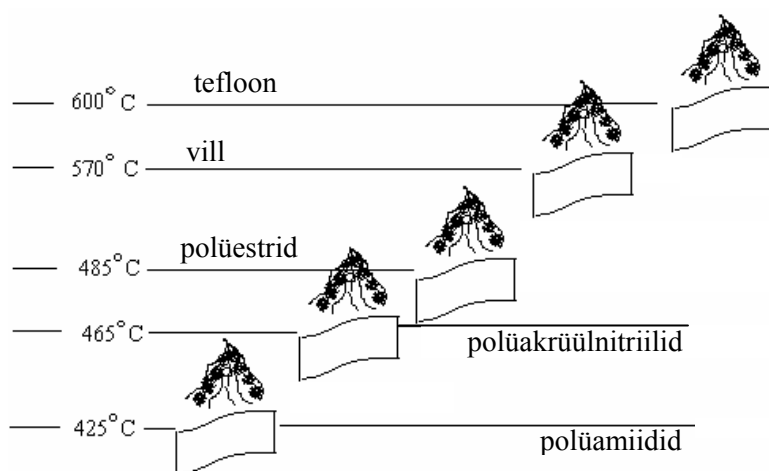
Polüestrid võivad olla ohtlikud, kui nendest on riided valmistatud, nad põlevad. Mõned polüestrid pehmenevad siiski alles $256^\circ C$ juures. Mõningad polüestrid on valmistatud spetsiaalselt selle jaoks, et teha neist materjale, mida leegiinhibiitoriga töödeldes saab suhteliselt suure süttimisvastupidavusega tekstiilmaterjali.

10.18. Lämmastikku sisaldavad polümeerid: polüamiidid ja polüuretaanid

Polüamiidpolümeeri iseloomustab funktsionaalne amiid rühm: $-CONH$. Enamik tuntuimatest polüamiididest kuulub nailoni perekonda. Näiteks nailon-66, mis on saadud adipiinhappe ja heksametüleendiamiini kopolümeerisatsioonil:



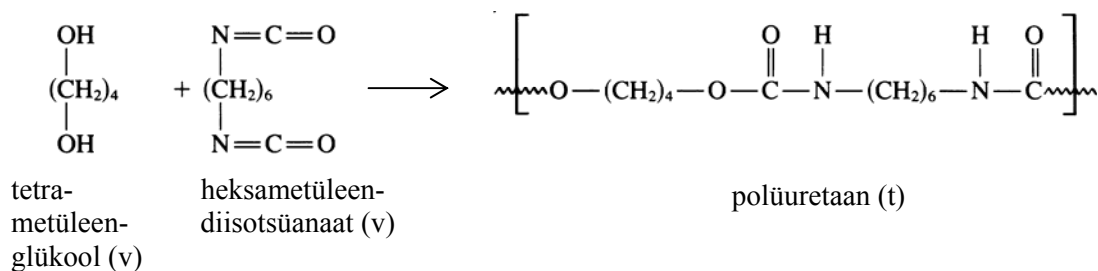
Polümeeri kasutusala on väga lai (sh kalavõrgud, reketite spanningud, hamba-, riide- ja juukseharjad, jpm), sest tal on head mehaanilised omadused (tugevus, sitkus, plastilisus). Kuumutamisel seda tüüpi materjalid sulavad ent süttivad raskelt, põlev sigaret tekitab vaid augu nailon riidesse.



Mittesulavad polüamiidid süttivad kergesti. Polüamiidide põlemisel eraldub NO_2 kui põlemissaadus. Joonisel 10.2 on näha erinevate tekstiilmaterjalide süttimistemperatuurid.

Joonis 10.2. Mõnede tekstiiltoodete lähteainete süttimistemperatuurid.

Polüuretaani lähteained on glükool ja orgaaniline diisotsüanaat. Lihtsaima isotsüanaadi valem on $R-N=C=O$, diisotsüanaadil on kaks isotsüanaadi gruppi ($-NCO$):

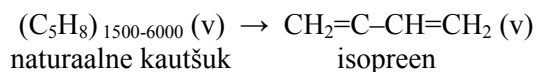


Polüuretaan on omadustelt nii jäik kui painduv pehme plast. Jäika polüuretaanivahtu (*rigid foam*) kasutatakse isolatsioonina. Pehmet vahtu kasutatakse polstermaterjalina (näiteks autoistmed). Töötlemata polüuretaani saadused on põlevad. Põlemisel tekib NO_2 värvib suitsugaasi lämmastikühendite põlemisele iseloomuliku punakaspruuni värvi. Mitte kõik polüuretaani produktid ei põle ühelaadselt, sellised, mis on töödeldud inhibiitoritega on süttimisele vastupidavad. Polüuretaanist produktide süttimisel tekib oht on suurem siseruumides, mis on märgitud kas kasutusjuhendites. Kustutusainena on kasutatav vesi. Meeles peab pidama aga seda, et polüuretaanvahu põlemise kustutamisel võib temasse jääda piisavalt soojust, et teatud aja järel on taassüttimine võimalik.

10.19. Looduslik ja sünteetiline kumm (kautšuk)

Looduslikul ja sünteetilisel kummil (kautšukil) on kõrgelastsed omadused, neid nimetatakse elastideks. Mitmesuguste troopikapuude piimamahla kuivamisel tekib amorfne mass, mida nimetataksegi kautšukiks. Piimamahla nimetatakse lateksiks, ta sisaldab 30-35% polümeeri $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ struktuuriga, ülejäänud osa on vesi. Tähtsamad kautšuki taimed kasvavad Kesk- ja Lõuna-Ameerika kontinendil, ent väikesel määral sisaldab kautšukit ka meie võilille piimamahl. Toorkautšuk sisaldab vähesel määral ka valke, vaikusid ja teisi lisandeid.

Tugeval kuumutamisel naturaalne kautšuk laguneb tema monomeerideks, **isopreeniks**:



Isopreen on lähtematerjaliks paljudele kummitoodetele. Isopreen ise on sünteesitav naftakeemia tööstuse raames. Ta on värvitu, kergestisüttiv vedelik, leektäpp on -54°C . Ta allub kergesti autopolümeerisatsioonile, mistõttu tema transportimiseks on vajalik talle inhibiitorit lisada. Transpordil märgistatakse teda kui „kergestisüttiv vedelik“.

Looduslikku kautšuki iseärasuseks on suur tugevus, elastsus, vee- ja gaasikindlus, head dielektrilised omadused ja püsivus agressiivsete ainete suhtes. Peaaegu kogu kautšukitoodang tarvitatakse kummina (jalatsitööstuses tallamaterjal, kummiliim, mõned spetsiaalsed tooted).

Tavalisel temperatuuril on kautšuk elastne, temperatuuri tõstmisel muutab ta pehmeks ja kleepuvaks, temperatuuri langemisel aga rabadaks. 19. sajandi teisel poolel avastas insener Goodyear, et kautšuki kuumutamisel ($150-160^\circ\text{C}$) vähesel hulga ($\sim 3\%$) väävliga tekib väga elastne mittekleepuv aine, mis säilitab oma elastsuse ka kõrgetel ja madalatel temperatuuridel. Seda protsessi nimetatakse vulkaniseerimiseks ja vulkaniseeritud kautšukit – kummiks. Kui kasutada suuremat hulka väävlit (30-65%) tekib tahke mitteelastne aine, mida nimetatakse kõvakummiks ehk eboniidiks. Eboniidil on hea isoleerimisvõime ja vastupidavus kemikaalide toimele. Eboniidist on valmistatud klaveri ja piano mustad klahvid, sageli ka autoaku kestad.

Vahtkummi (*foam rubber*) saadakse kui vulkaniseerimisprotsessis võtab osa ammoniumkarbonaat $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, mis kuumutamisel annab ammoniaagi ja süsihappegaasi, need gaasid jäävadki massi sisse „mullikestena“.

On loodud seeria polüsulfiidkumme ($-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$), nende kaubanduslik üldnimi on tiokol (*thiokol*). Tooraine on 1,2 dikoroetaanist ja naatriumpolüsulfiidist.

Esimene kaubanduslik sünteetiline kumm oli **neopreen**, mida saadi kloropreeni või 2-kloro-1,3butadieeni polümeerisatsioonil. Sarnaselt tiokolile on neopreen bensiinikindel.

Põlemisel tekkivate põlemisgaaside koostis on toodete komponentidest. Tavalise kummi puhul on põlemisgaasides vaid CO, CO₂ ja H₂O. Vulkaniseeritud kummi puhul lisandub mürgina SO₂. Neopreeni põlemisel samuti mürgine kloorvesinik (HCl). Seega kummitoodete põlemisel võib tekkida ümbruskonda mürgitav gaasipilv. Kustutamisel tuleb lähenemiseks valida sobiv suund olenevalt meteoroloogilistest tingimustest.

10.20. Sünteetiliste polümeeride põlemise üldised jooned

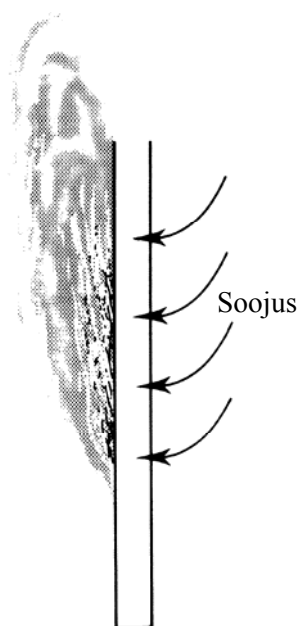
Enamik kaubanduslikult kasutatavaid polümeere on orgaanilised ühendid; järelikult kõrgetel temperatuuridel enamik sünteetilistest polümeeridest valmistatud tooteid põlevad. Nende põlemine on üldiselt seotud kolme iseloomuliku joonega:

1. toode sulab põlemisel sageli;
2. toote pind kaldub söestuma;
3. polümeerse produkti põlemisel eraldub suur hulk suitsu, süsinikmonooksiidi ja teisi ohtlikke põlemisgaase.

Tüüpilises põlenguolukorras on polümeeride sulamine nähtus, millel on samaaegselt nii kasulikke kui kahjulikke jooni. Sulamisega kaasneb tavaliselt polümeeri tilkumine ta esialsest asukohast mujale, näiteks laest põrandale. Selline polümeeri tilkumine sarnaneb kuuma küünlavaha tilkumisega. Ühest küljest, tilkumine on jahutusmehhanism, mis eemaldab soojust otsesest põlemiskohast. See võib takistada polümeeri põlemist. Teisest küljest, kui sula polümeer juba põleb, aitab tilkumine tõenäoliselt kaasa tule levikule ühest kohast teise.

Polümeeri põlemisele kaasneb sageli kõigepealt polümeeri enda termiline lagunemine lihtsamateks keemilisteks ühenditeks, tavaliselt monomeerideks, millest polümeer on moodustunud. Mõnikord need lihtsad ühendid difundeeruvad materjali pinnale, kus nad segunevad õhuhapnikuga ja põlevad. Ekspositsiooni korral suurele kuumusele võivad nende lihtsamate ainete aurud migreeruda otsesest põlemiskohast eemale ja akumulatsioonid mujal, näiteks, lae all, kus nad õhuga segunenult võivad süttida.

Soojus võib läbida polümeerse materjali juhtivuse või kiirguse teel, põhjustades polümeeri termilise lagunemise mitte seal, kus esialgne kuumutamine toimus. Joonis 10.3 kujutab seinat, mis on tehtud puutaladest, millele on kinnitatud polümeersed paneelid. Kui soojus läbib juhtivuse või kiirguse teel seinat, võib polümeerne materjal laguneda, kuigi soojusallikas on mõnevõrra eemal. Sellisel juhul moodustub lihtsate orgaaniliste ainete põlev segu, mis süüteallika olemasolu korral võib süttida. See nähtus on *flashover*'i näide; see aitab kaasa tule levikule kõrvalasetsevatesse ruumidesse. Selline põleng on seotud eriprobleemidega suurtes avalikes hoonetes, mis on ehitatud osaliselt plastmasse kasutades, sest polümeersed produktid põlevad palju kiiremini ja põhjustavad kõrgema temperatuuri kui puit ja teised looduslikud materjalid.



Fataalsete juhtude arv põlengutes kasvab dramaatiliselt, kui põleva hoone ehitusel on kasutatud polümeerseid materjale. Need juhtumid on tavaliselt tingitud põlengugaaside sissehingamisest, mitte põletustest või muudest põhjustest. Väikestes ruumides tõuseb põlengugaaside kontsentratsioon eluohtlikule tasemele sekunditega. Pealegi, kui sellistes hoonetes leiab aset põleng võib põlengu mõju olla suurem kaugel põlengukohast. Mõnikord on see tingitud põlengugaaside ja termilise lagunemise produktide konvektiivsest liikumisest läbi ventilatsioonüsteemide, prügisahtide ja teisi teid mööda mujale. See põlengugaaside liikumine levitab tuld, kuid gaaside sissehingamine võib olla fataalne inimestele, kes on kaugel põlengukohast.

Joonis 10.3. Soojus, mis juhtivuse või kiirguse teel läbis selle seinasektsiooni, põhjustab vastasküljel polümeerse paneeli termilise lagunemise. Polümeeri lagunemine on seotud lihtsate orgaaniliste ainete tekkega, mis migreeruvad aeglaselt tekkekohast eemale ja segunevad õhuga. Kui selle segu kontsentratsioon on süttivuspiirides, põhjustab süüteallikas segu süttimise.

Sünteesiliste polümeersete produktide põlemine tekitab sageli teistsuguse põlengugaaside segu, võrreldes mitteplastiliste produktide põlemisega. Nende põlengute puhul on siiski samuti süsinikmonooksiid põhiprodukt, kuid muid gaase tekib rohkem kui tavalisel põlengul. Tõenäoline on surmavate kontsentratsioonide tsüaanvesiniku ja kloorvesiniku teke.

Polümeersete materjalide põlengutel on lisaks põlengugaasidele tõenäoline teiste toksiliste ainete teke. Kõige sagedamini on täheldatud küllastamatu aldehüüdi, *akroleiini*, teke; ta keemiline valem on $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$. See on terava lõhnaga, intensiivselt ärritav, pisaraid tekitav aine, mille TLV on ainult 0,1 ppm. Vaid ühe minuti pikkune ekspositsioon õhule, mis sisaldab 1 ppm akroleiini, põhjustab nina ja silma limaskestade ärritust. Õhu sissehingamine, mis sisaldab 10 ppm akroleiini võib fataalselt lõppeda mõne minutiga.

Polümeersete materjalide põlengul tekkiva suitsu koostis sõltub polümeeri keemilisest loomusest. Aromaatsete polümeeride põlemisel tekib tavaliselt rohkem suitsu kui alifaatsete polümeeride põlemisel. Polüstireeni põlemisel tekib näiteks palju rohkem tahma kui polüetüleeni põlemisel.

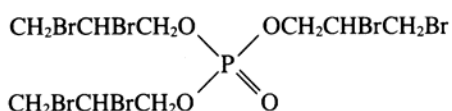
Joonis 10.4 näitab, kui kiiresti võib tuli levida töötlemata sünteetilisest polümeerist kiudaine põlemisel. Et nende kangaste ohutust tõsta, lisatakse neile mitmesuguseid tuld summutavaid aineid või töödeldakse neid põlemisvastaste ainetega. Kahtlemata parandavad need protseduurid nende materjalide tuleohutust.

Kuid nende materjalide poolt pakutav kaitse on vaid osaline. Plastmasside ja kangaste töötlemise tehnika nende tulekindluse tõstmiseks on keeruline ja pole täiuslik. Polümeersed materjalid põlevad ikkagi, isegi kui nad on töödeldud tuldsummutavate ainete ja põlemisvastaste vahenditega, eriti aga kõrgetel temperatuuridel suurte põlengute puhul.



Joonis 10.4. Grimmi demonstratsioon. Mannekeeni (vasakul) on fotografeeritud 30, 60 ja 90 sekundit pärast pluuvi süttimist leegiga. See näitab, kui kiiresti tuli võib levida teatud sünteetiliste kiudude põlemisel.

Tüüpilised tuldsummutavad ained ja põlemisvastased vahendid, mida kasutatakse tänapäeva kangaste tootmisel on halogeenitud süsivesinikud, teatud vees lahustumatud metallide soolad, antimontrioksiid, trikresüülfosfaat ja teised fosfaatestrid. Üks selline tulesummututi kerkis päevakorda 1970-ndatel aastatel: *tris*-(2,3-dibromopropüül)fosfaat, mida tavaliselt tunni TRIS'ina. Ta keemiline valem on järgmine:



Seda ainet kasutati esialgselt sünteetiliste kangaste immutamiseks, nagu laste magamisriided. Kuigi ta oli efektiivne tulesummututi, leiti, et ta on kantserogeenne katseloomadele nii oraalset manustamisel kui ka naha töötlemisel selle agendiga. Neil põhjustel keelati *tris*-(2,3-dibromopropüül)fosfaadi tootmine USAs.

Kõrvuti plastmasside ja tekstiilitöösturite vabatahtlike ettevõtmistega on seadusandlikud algatused samuti kaasa aidanud kangaste ohutumaks muutmisele tuleohutuse seisukohast. USA föderaalset tasemel vastab *Süttivate kiudude seadus* avalikkuse murele mitmete tõsiste õnnetuste osas, mis muuhulgas juhtusid kunstkiust sviitrite ja laste kaubainnukudega, mis mõlemad süütamisel põlesid valgukiirusel. See seadus nõuab tootjatelt kangaste testimist, mida kasutatakse rõivaste valmistamiseks, spetsiaalse 45° süütamis- ja ärापõlemistestiga. Tänu sellele seadusele ei ole Ameerika turul kiirestipõlevaid rõivaid.

1967. aastal parandati Süttivate kiudude seadust nii, et see sisaldab ka mööblit, paberit, plastmasse ja teisi materjale, mida kasutatakse rõivaste ja mööbli valmistamisel. Järgnevalt võeti USA-s vastu seadusega kehtestatud standardid vaipade ja pleedide, laste magamistarvete ja madratsite kohta.

Lisaks sellele on USA osariikide tarbijakaitse osakonnad vastu võtnud süttivusregulatsioonid, mis on rakendatavad mitmesugustele mööbliesemetele. Teatud erinõuded kehtivad nende kasutamisel ühiskondlikes hoonetes. Kuigi ohtu ei saa täielikult elimineerida, aitavad vastavate gruppide ühendatud pingutused vähendada vigastusi põlengutel, kui põlevad plastmassid ja tekstiil.

11. LÕHKEAINED

11.1. Lõhketööde ajaloost

Üks inimkonna ajaloo suurim leiutis keemia vallas on kahtlemata musta püssirohu leiutamine. Kes, kus ja millal esimest korda kaaliumsalpeetri, puusöe ja väävli kokku segas ning selle segu plahvatama pani, jääb ilmselt igaveseks aegade hämarusse. Hiina allikatest on teada, et püssirohtu kasutati Hiinas juba VIII-IX sajandil pärast Kristuse sündi raketite ja noolte lennutamiseks. Algselt kasutati püssirohtu peamiselt pürothenilistel eesmärkidel (hiinlased on tänapäevani maailma kõige oskuslikumad ilutulestikumeistrid), mõnevõrra hiljem otsustati püssirohtu kasutada sõjanduses, lähtudes tema omadustest esemeid eemale paista.

Euroopas peetakse üldtunnustatult püssirohu leiutajaks Freibergi frantsiskaani kloostrilise munk Berthold Schwartzi, kes 1250. a paiku olevat püssirohu kokku seganud. Berthold Schwartzi tegelik nimi oleval olnud Constantin Ankiltzen, kes kloostrisse minnes võttis enesele nimeks Berthold ning kes oma liignime (Schwartz – „must”) oleval saanud oma sügava kiindumuse tõttu musta maagiassa. Berthold Schwartzi isikut ümbritseb pea sama paks saladusudu nagu poolmüütilist doktor Fausti, nii et väga paljud ajaloolased kahtlevad, kas selline munk üldse eksisteeris. Küll aga räägib Freibergi kui püssirohu leiutamise koha prioriteedi kasuks vähemasti see fakt, et XIV sajandil oli just Freiberg õitsval järjel suurtükkide valamise ja suurtükiväelaste väljaõppe keskus. Seejuures on aga tunduvalt tõenäolisem, et püssirohtu õpiti tundma Bütsantsi ja Araabia vahendusel juba ristsõdade ajal ning Berthold Schwarz avastas (kui ta üldse olemas oli ja midagi avastas) vaid tee juba varem tuntud aine valmistamiseks (meie terminoloogias väljendatuna töötas ta välja püssirohu valmistamise tehnoloogia).

Nagu juba eelpool mainitud, kasutati püssirohtu peamiselt ainult sõjanduses, kusjuures XIV sajandi lõpul olid kõigil Euroopa riikidel arvestatavad suurtükiväed. Esmakordselt kasutasid püssirohtu objektide **purustamiseks** nende sisse või alla pandud laengutega türklased, kes 1440. a Belgradi piiramise ajal kaevasid linnamüüride alla miinikäigu ning purustasid osa linnamüürist tänapäeva mõistes kamberlaengutega lõhkamise teel. Seega oli kamberlaengute meetod esimeseks lõhketööde meetodiks.

Mäendus algas lõhketööde ajastu 8. veebruaril 1627. aastal kui tiroollane Kasper Weindl lõhkas Ungaris Schemnitzis (praegu Slovakkiasse jääv Banská Štavnica) kaevanduses esmakordselt puuraukudesse paigutatud püssirohulaengutega maagimassiivi purustamiseks. Lõhketööd võeti juba 1630.-1640. aastail kasutusele Austrias, Saksamaal ja Rootsis, XVIII sajandi lõpul aga ka teistes Euroopa riikides. Ameerika mandril lõhati esimene mäenduslik laeng 1705. a Simsbury vasekaevanduses Connecticutis. Laengute topistamist hakati esmakordselt kasutama juba 1687. a, kusjuures topiseks kasutati esialgu puupunne. XVIII sajandi alguseks arenesid puurmasinad niivõrd, et puurida saadi juba 1-1,5 m sügavusi laenguauke, mis omakorda viis laengute suurenemisele ning savitopise kasutuselevõtu. Sõekaevandustes hakati lõhketöid kasutama XIX sajandi alguses. Vähemasti esimese lõhketööde sajandi jooksul arenesid mäenduslikud lõhketööd peamiselt ja eeskätt sõjanduse vallas saadud kogemustele tuginedes.

XVIII sajandi lõpul ja XIX sajandi algul tehti väga suuri avastusi pea kõigis reaali- ja loodusteadustes, teiste hulgas ka keemiavallas. Hilisem keemiateaduse ja -tööstuse areng tegi omakorda võimalikuks uute tugevate lõhkeainete ilmumise, mida hakati peale sõjanduse peatselt kasutama ka mäetööstuses.

1800. a valmistas Saksa keemik Paul Hepp trotüüli, mida hakati sõjanduses kasutama kümnekonna aasta pärast, mäetööstuses aga veelgi hiljem.

1845. a leiutas saksa keemik Christian Friedrich Schönbein püroksüliini, mida esialgu saadi puuduliku tehnoloogia tõttu ainult laboritingimustes, tööstuslikult hakati püroksüliini valmistama alles parkümmend aastat hiljem – 1860. lõpul.

Itaalia keemik Ascanio Sobrero leiutas 1846. aastal nitroglütseriini. Juba nitroglütseriini leiutaja ise pidas oma loomingut tööstuslikuks ja massiliseks kasutamiseks liialt ohtlikuks, kuid sellest hoolimata hakati nitroglütseriini mäenduses (peamiselt tunnelite, kanalite ja teede ehitamisel) laialdaselt kasutama. Kuna nii mitmedki lõhkajad ei teadnud nende poolt kasutatava aine omadusi, tuli ette küllalt kurioosseid juhtumeid. Nii on ajaloost teada mitmeid juhusid, kus nitroglütseriini kasutati lambiõlina, ka on teada vähemalt üks juhus, kus sellega määriti vaguni telgi. Nagu arvata võib jäi vähemasti samale tegijale esimene taoline eksitus ka viimaseks (nagu ka mitmele juhuslikule möödakäijale). Kuna nitroglütseriin oli oma suure tundlikkuse tõttu äärmiselt ohtlik, siis keelati 1860.-70. aastatel selle igasugune kasutamine mitmes riigis, näiteks Suurbritannias. Samas aga oli seoses tormiliselt areneva mäetööstuse ning teedehitusega tekkinud tungiv vajadus tugevajõuliste lõhkeainete järele.

Lõhketööde ja lõhkeainete edasine ajalugu on küllalt pika aja jooksul seotud Rootsi keemiku ja töösturi **Alfred Nobeli** nimega, tänu kellele sai alguse ohutute lõhkeainete ja lõhkamisvahendite ajalugu.

Juba 1863. a hakkas Alfred Nobel oma Helenoborgis (Stokholmi lähedal) ja Krümmelis (Hamburgi lähedal) asuvas lõhkeainetehastes valmistama nitroglütseriini tööstuslikes kogustes. Seejuures ei olnud tema tehases kasutusel mingeid tolle aja tasemest erinevaid ohutusmeetmeid. Nitroglütseriini müüdi ja veeti klaaspudeleis ja plekkkanistrites, millega seondvalt toimus hulganisti ohvriterikkaid õnnetusi. 1866. a segas Nobel kolm osa nitroglütseriini ühe osa diatomiidiga (ränimuld) ning sai tulemuseks uue, tunduvalt kasutuskõlblikuma ja ohutuma lõhkeaine – **dünamiidi**. 1876. a asendas Nobel neutraalse diatomiidi püroksüliiniga, mille tulemuseks oli eriti tugevatoimeline sültjas lõhkeaine. Kuna eelnimetatud lõhkeained olid liialt tugevatoimelised ning teatud tingimustes ka liialt ohtlikud, siis asendas Nobel 1879. a osa kasutatavast nitroglütseriinist teiste ainetega ning sai tulemuseks ammooniumzelatiindünamiidi, mille ta ka samal aastal patenteeris.

Ammooniumsalpeetrite (ammooniumsalpeeter = ammooniumnitraat) lõhkeainete ajalugu algas 1867. a, mil kaks Rootsi keemikut C. Ohlsson ja J. Norrbin leiutasid ja patenteerisid *ammoniaakpüssirohu* (rootsi.k.ammoniakkрут); mis sisaldas peale ammooniumnitraadi veel saepuru, pikriinhapet, sütt ja nitrobenseeni. Varem oli ammooniumnitraati mõningal määral kasutatud kaaliumsalpeetri asendajana (hapnikuasendajana) püssirohtudes. Mõned aastad hiljem omandas Nobel ammoniaakpüssirohu patendi ning muutis selle segu nitroglütseriini lisamisega tundlikumaks. Üldiselt aga hakati ammooniumsalpeetrite lõhkeaineid mäetööstuses laialdaselt kasutama alles XX sajandi alguses, peamiselt kahe maailmasõja vahelisel ajal.

1954. a leiutati USA-s ammooniumnitraadist ja kütteõlist koosnev uus, ohutu ja kergesti käsitsetav lõhkeaine ANFO (inglisekeelne lühend sõnadest Ammonia Nitrate + Fuel Oil), mida hakati pea kogu maailma mäetööstuses laialdaselt kasutama, kuna seda lõhkeainet sai väikeste kulutustega ohutustest komponentidest kohapeal kokku segada. Ka Eestis oli see lõhkeaine kasutusel juba Vene ajal, kuid kuna sel ajal pidi kõik impeeriumisisene olema Vene päritolu, siis tunti seda lõhkeainet igdaniidina (venekeelne lühend sõnadest Institut Gornogo Dela Akademiji Nauk SSSR). Algul kasutati ANFO-t peamiselt USA-s ja Kanada suurtes karjäärides kohapeal kokkusegatava lõhkeainena suurlaengute lõhkamiseks, hiljem hakati ANFO-t kasutama ka muudel lõhketöödel.

1959. a leiutati Kanadas pulplõhkeained (inglise keeles *slurries* – kört või läga), mille põhikomponentideks on trotüül, püroksüliin, alumiiniumpulber, mitmesugused õlid ja (õli-või vesilahuses) ammooniumsalpeeter. Nende lõhkeainete peamiseks vooruseks on nende ülisuur veekindlus (vees praktiliselt lahustumatud) ning käsitlemisohutus, ka on nende lõhkeainete plahvatusgaasid tunduvalt vähem mürgised. Vesiemulsioonlõhkeainete võidukäik sai alguse peamiselt 80. aastatel, mil oluliselt täiustati nende lõhkeainete valmistamise tehnoloogiat.

Lõhkeainete ajalooga on äärmiselt tihedasti seotud ka nende süütamiseks kasutatavate lõhkamisvahendite ajalugu. Kuni 18. sajandi keskpaigani lõhati püssirohulaenguid peamiselt primitiivsete süütenõõridega, mille kasutamisel võis ainult umbkaudu öelda, milline laeng plahvatab varem või hiljem (pikem nõõr põles kauem).

1812. a leiutas Eestist pärit Paul Schilling von Cannstatt (1786-1837), kes oli enam tuntud nn Schillingi süsteemi elektritelegraafi leiutajana ja orientalistina (ta oli Peterburi Teaduste Akadeemia korrespondentliige

Idamaade kirjanduse alal) miinide elektrisütiku, kus püssirohulaeng süüdati elektrisädeme abil. See leiutis aga oli puhtsõjandusliku iseloomuga ning, nagu Venemaal alati kombeks on olnud, salastati Schillingi avastus ning ka unustati, kui sellele mõne aja jooksul sõjalist rakendust ei leitud.

Tegelik tänapäevaste initsierimisvahendite areng saab alguse 1831. aastal, mil inglane William Bickford leiutas pressitud püssirohust südamikuga ühtlaselt põleva süütenööri, mille kest põlemise ajal ei süttinud (nn Bickfordi nõõri). Selle süütenööri abil oli juba küllalt talutavates piirides võimalik ajastada laengute süütamist tänapäevases mõttes.

Järgmine tähtis leiutis initsierimisvahendite vallas oli paukelavhõbeda-kapseldetonaator, mille 1864. a leiutas Alfred Nobel. Juba kuus aastat hiljem, 1870. a, leiutas Smith hõõgsillaga elektridetonaatori. Nende leiutistega avati tee ka tänapäevaste lõhkeainete kasutamiseks ning lõhketööde tehnoloogia edasiseks arenguks.

1879. a soovitas prantsuse insener Messiaen (nime kuju ei ole kindel, antud venekeelse tõlke järgi) laengute initsierimiseks kasutada püroksüülinist südamikuga detoneerivat nõõri.

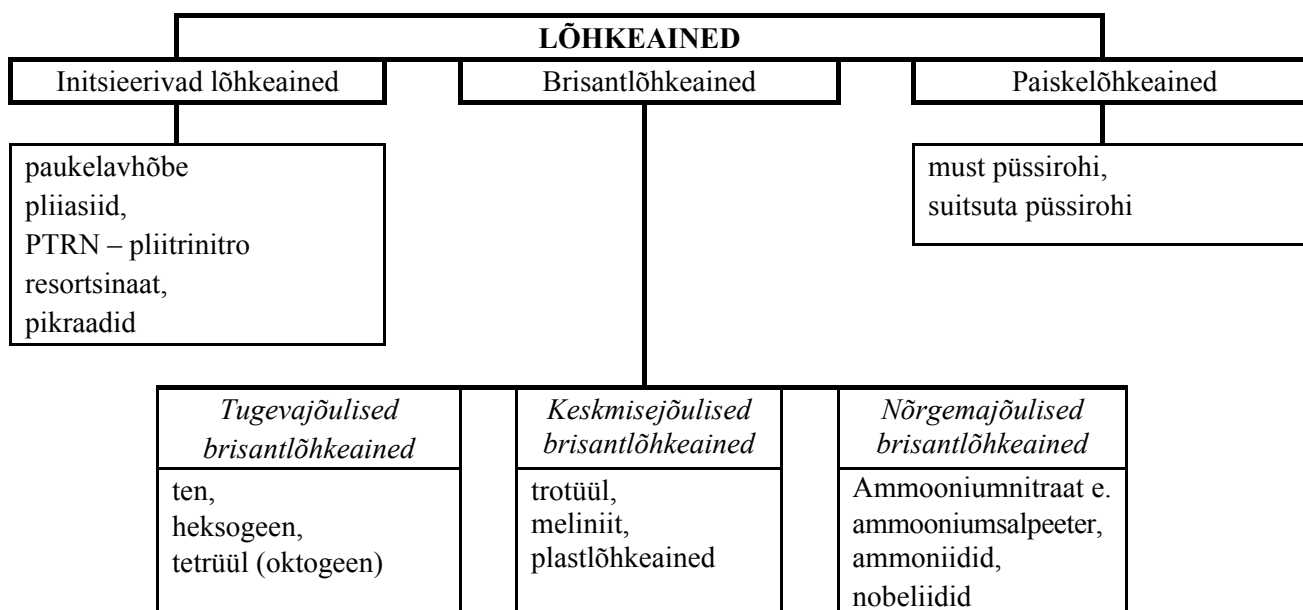
1922. a leiutatakse viidetonaator ning 1946. a lühiviidetonaator. Pärast neid kaht leiutist kujunes järgneva kolme aastakümne jooksul pea kogu Euroopas tööstuslikel lõhketöödel valdavaks initsierimisviisiks laengute elektrivooluga süütamine (USA-s ja Kanadas kasutati pealmaatöödel peamiselt detoneeriva nõõri ja detonatsioonireleedega süütamist). Elektrisüütamise võidukäigu tingis eelkõige lühiviidetonaatorite kasutuselevõtt, mille abil saab viitekestuse ja viiteseeriade õige paigutusega tunduvalt vähendada lõhkeaine kulu ning mitmeid lõhketöödega kaasnevaid negatiivseid nähtusi (näiteks lõhketööde seismiline efekt). Samas aga ei ole elektridetonaatorite kasutamine teatud tingimustes (äikeselised ilmad, elektromagnetlainete allikate ja kõrgepingeliinide lähedus, staatilised elketri-laengud) sugusi ohutu, sest võib tekkida elektridetonaatorite iseintsieerumine.

Mainitud elektridetonaatorite puudustest on vaba 1970. a Rootsis leiutatud ning 1973. a turule ilmunud NONEL-initsierimissüsteem, mis ühendab eneses detoneeriva nõõri ja elekterdetonaatorite häid omadusi (ohutu käsitlemine, viidete täpsus), olles samas vaba nende mõlema puudustest.

1980. aastate alguses leiutati Inglismaal elektrooniline lühiviitedetonaator, mille ülitäpne viitekestus on saavutatud sellega, et viite annab mitte põlev pürotehniline brikett (nagu tavalistel viit- või lühiviidetonaatoritel), vaid miniatuurne integraalskeem (elektronkell).

Seni uusim initsierimisvahend on 1984. a Hiinas leiutatud primaarlaenguta teraskestaga detonaator, nn NPED-detonaator (lühend ingliskeelsest nimetusest *Non Primary Explosive Detonator*), mida võib pidada seni kasutuselolevatest detonaatoritest tunduvalt ohutumaks, kuna praktiliselt on välditud detonaatorite juhuslik plahvatus kesta mehhaanilise vigastuse puhul.

11.2. Üldmõisted



Plahvatus – aine või tema oleku ülikiire muutus, millega kaasneb suure energiahulga vabanemine, temperatuuri järsk tõus ning lööklaine. Vabaneva energia liigi järgi eristatakse füüsikalist, keemilist ja tuumaplahvatust.

Füüsikaline plahvatus – plahvatusaine muutub ainult füüsikaliselt, näiteks aurukatla plahvatus või meteoriidi löök maale langemisel.

Keemiline plahvatus – soojusenergia ja gaasid eralduvad ülikiirete keemiliste reaktsioonidega. Tavaliselt on tegemist ülikiire oksüdeerumisega.

Tuumaplahvatus – energia vabaneb aatomituuma reaktsioonide käigus.

Lõhkeaine – keemiline ühend (lihtlõhkeaine) või ühendite mehhaaniline segu (liitlõhkeaine), mis soojuse, löögi, surve, hõõrdumise, elektrisädeme, leegi, keemiliste reaktsioonide või mõne muu algimpulsi tõttu ilma õhuhapnikuta kiiresti laguneb ja tekitab plahvatuse.

Lõhkeained jagunevad paiskavateks ja brisantseteks.

Paiskav lõhkeaine – lõhkeaine, mida iseloomustab keemiliste reaktsioonide kulgemise suhteliselt väike kiirus (400-1000 m/s), (vt pahvumine), mille tagajärjel kasvab aeglaselt gaaside surve ümbrusele ning tema toime on seetõttu paiskava iseloomuga.

Brisantne lõhkeaine – lõhkeaine, mida iseloomustab suur detonatsioonikiirus, mille tagajärjel gaaside surve kiire kasv lõhkamispaigas mõjub purutavalt ümbrusele. Brisantsed lõhkeained jagunevad omakorda initsierivateks ja tööstuslikeks lõhkeaineteks.

Initsieriv lõhkeaine – brisantne lõhkeaine, mis plahvatab kergesti suhteliselt nõrga algimpulsi toimel, kasutatakse detonaatorite valmistamisel.

Lõhkeainete ja lõhkamisvahendite ühisnimetuseks on **lõhkematerjalid**.

Sõltuvalt molkulisest seoste tugevusest, algimpulsi võimsusest ja lõhkeaine omadustest võib lõhkeaine laguneda erineva kiirusega. Tekivad erinevad protsessid: termiline lagunemine ehk põlemine, pahvumine ehk plahvatuspõlemine või detonatsioon.

Põlemine – suhteliselt aeglane oksüdeerumine (põlemiskiirus ei ületa 400 m/s), toimub ainult siis kui lõhkeaine temperatuur ei ületa leekpunkti. Lõhkaine põleb, kui kvaliteet on madal, algimpulss liiga nõrk vms.

Pahvumine – põlemistsoon liigub soojusjuhtivuse teel edasi kiirusega 400-1000 m/s. Vabaneva energia hulk on sama suur kui detonatsioonil. Vabanev võimsus on suhteliselt väike (kümneid kordi väiksem kui detonatsioonil), kuna kiirus ei ole eriti suur. Pahvumine on omane paiskavatele lõhkeainetele, mille kasutamisel isegi suurte laengute puhul ei purune kivim väikesteks tükkideks.

Detonatsioon – rõhu järsust suurenemisest põhjustatud erakordselt kiire (kuni 9000 m/s) eksotermiliste protsesside levik aines, millega kaasneb lööklaine. Detonatsioon iseloomustab brisantsid lõhkeaineid, mille mõjul kivim puruneb.

Lööklaine – nähtus, mille puhul mingis keskkonnas tekib liikuv pind (lainefront), kus keskkonna tihedus, rõhk ja osakeste kiirus muutuvad hüppeliselt. Seejuures keskkond puruneb, surutakse kokku või hakkab võnkuma. Lööklaine koos sellele järgi liikuva keskkonnaga moodustab detonatsioonilaine. Lõhkeaine detoneerimisel vabaneb väga kiiresti suur hulk soojusenergiat (1,3-6,3 MJ/kg), tekib hulgaliselt gaase (0,3-1,0 m³/kg) ja kõrge rõhk. Rõhk võib teha mehhaanilist tööd. Lõhketööde tulemused sõltuvad lõhkeainete tihedusest. Peale tühimikkudeta kompakse lõhkeaine tegeliku tiheduse kasutatakse puistetiheduse mõistet, mille määramisel arvestatakse ka tühimike mahtu. Tahke lõhkeaine puistetihedus on 30-60% väiksem tegelikust tihedusest ning see sõltub lõhkeaine osakeste kujust ja mõõtmetest.

Õhulööklaine mõju poolt ohutu kauguse määramine

Lõhkeaine plahvatusel tekkiv õhulööklaine tekitab, olenevalt ülerõhu suurusest, järgnevas tabelis 11.1 näidatud intensiivsusega kahjustusi.

Tabel 11.1. Õhulööklaine poolt tekitatavad kahjustused.

Ülerõhk, kPa	Tekkivate kahjustuste intensiivsus
Alla 0,5	Kahjustuste täielik puudumine
1,5-2	Aknaklaaside juhuslikud kahjustused
3,5-7	Aknaklaaside täielik purunemine, aknaraamide ja uste vähese ulatusega kahjustused, krohvi ja kergete vaheseinte rikkumine
12	Aknaraamide, uste ja kergete vaheseinte purunemine, kergete kuuride ja barakkide purunemine
17	Tellishoonete vigastused, puitseinte suured kahjustused
22	Puitseinte purunemine, autode vigastused
28	Tellishoonete keskmised vigastused, kergete kivi- ja puithoonete purunemine, autode ja rongide ümberpaiskumine, õhuliinide vigastused
38	Tavaehitiste (elu- ja büroohooned jms) purunemine, tugevate raudbetoonehitiste vigastused

Maksimaalne inimesele mõjuv ülerõhk ei tohi ületada 10 kPa.

Õhulööklaine mõju poolest ohtliku ala piir inimesele välislaengute lõhkamisel arvutatakse järgmise valemi abil:

$$r = 15 \sqrt[3]{Q}, \text{ m}$$

kus Q – lõhatava välislaengu mass, kg

Antud valemiga arvutatakse ohutu kaugus juhtudel, kui töötingimuste tõttu on tarvilik lõhketöö personali maksimaalne lähenemine lõhkamiskohale. Tavaolukorras tuleb arvutuslikku kaugust suurendada 2-3 korda. Kui töökohas on kindel varjend, võib arvutuslikku kaugust vähendada 1,5 korda.

Kuni 20 kg massiga välislaengu lõhkamisel võib aknaklaaside purunemise järgi ohtliku ala raadiuse arvutada järgmise valemi abil:

$$r = 1000 \sqrt[3]{Q^2}, \text{ m}$$

11.3. Liitlõhkeained

11.3.1. Ammooniumsalpeetrilised lõhkeained

Ammooniumnitraat ehk ammooniumsalpeeter NH_4NO_3 on ise valge kristalne pulber, mida valmistatakse lämmastikväetiste tehastes.

Ta on väga hügrokoopne ja vees hästi lahustuv. Tema kristallide tihedus on 1700 kg/m^3 , temperatuuridel $+16$ ja $+32^\circ\text{C}$ toimub ammooniumnitraadi ümberkristallumine, millega kaasneb tema paakumine, mille tulemusena tekib tihe tugev mass. Ammooniumnitraat paakub ka pikaajalisel hoidmisel, eriti muutuva niiskuse puhul. Tema detonatsioonikiirus on $1500\text{-}3000 \text{ m/s}$. Ta on paljude lõhkeainete (ammooniumsalpeetriliste lõhkeainete) põhikomponent.

Ammooniumsalpeetrilised lõhkeained on ammooniumsalpeetri (ammooniumnitraadi) ja teiste lõhkeainete ning mitteplahvatavate ainete mehhaanilised segud, mille peamine komponent ja hapnikuandja on ammooniumsalpeeter (ammooniumnitraat). Teiste lõhkeainetena kasutatakse peamiselt aromaatselt reaktiivsete nitroderivaate (trotüül, ksüül, dinitronaftaliin). Mitteplahvatavatest ainetest kasutatakse peamiselt põlevaid aineid nagu puidujahu või diiselkütus.

Tänapäeval on maailmas levinuim ammooniumsalpeetriline lõhkeaine ANFO (meil varem igdaniidi nime all tuntud), mis kujutab enesest ammooniumsalpeetri mehhaanilist segu diiselkütusega (Ammonia Nitrate + Fuel Oil). ANFO-st mõnevõrra vähem kasutatakse ammoniite, mis on ammooniumsalpeetri mehhaaniline segu trotüüli, põlevate ainete (näiteks puidujahu) ning inertsete ühenditega. Gaasi- ja tolmu plahvatusohutud ammoniidid sisaldavad ka plahvatus temperatuuri alandavaid aineid nagu näiteks keedusool.

Ammooniumsalpeetrilised lõhkeained on suhteliselt odavad ja käsitlemisohutud. Nad on vähemtundlikud leegi, hõõrdumise ja löögi mõju suhtes.

Ammooniumsalpeetriliste lõhkeainete peamised puudused on nende vähene veekindlus (ammooniumsalpeeter lahustub hästi vees) ning nende kalduvus pikaajalisel hoidmisel paakuda. Ammooniumsalpeetrilised lõhkeained on ka väiksema töövõime ja brisantsusega kui dünamiidid.

11.3.2. Dünamiidid

Dünamiite ehk vedelaid nitroetereid sisaldavaid lõhkeaineid kasutatakse mäenduses mõnevõrra vähem kui ammooniumsalpeetrilisi lõhkeaineid. Dünamiitide üks peamisi komponente nitroglütseriin määrab oluliselt ka nende omadused. Külmakindlates dünamiitides kasutatakse nitroglütseriini ja nitroglükooli segu. Levinuimad on dünamiidid, mis sisaldavad vähemalt 27% nitroglütseriini.

Dünamiidid sisaldavad peale nitroglütseriini ka teisi lõhkeaineid, põlevaid aineid, hapnikukandjaid ning inertseid täiteaineid. Lõhkeainetest kasutatakse lisaks nitroglütseriinile ja nitroglükoolile (vähemalt üks neist peab koostises olema, et oleks tegemist dünamiidiga) veel kolloodiumpuuvilla ja/või ammooniumsalpeetrit. Hapnikukandjatena kasutatakse kaalium- või naatriumsalpeetrit (kaalium- või naatriumnitraati), põleva ainega peamiselt puidujahu ning inertse täiteainena peamiselt diatomiiti.

Dünamiitide positiivsed omadused on nende suur brisantsus, töövõime ja veekindlus. Plastilisuse tõttu saab dünamiidipadruneid laadimise ajal vardaga tihendada, mis võimaldab tõsta nende laadimistihedust.

Dünamiitide puuduseks on nende külmumine ja eksudeerimine, ka on dünamiidid ammooniumsalpeetristest lõhkeainetest tunduvalt kallimad.

Külmumisel muutuvad nitroglütseriini väljakristalliseerumise tõttu dünamiidi struktuur ja koostis. Külmunud dünamiiti on äärmiselt ohtlik käsitleda, sest plahvatuse võib põhjustada juba padrunikesta läbitorkamine või padruni murdumine. Veel ohtlikum on pooleldi külmunud või pooleldi ülessulatatud dünamiit. Hariliku dünamiidi külmumistemperatuur on $+10^{\circ}\text{C}$, külmakindlatel dünamiitidel aga -20°C .

Eksudeerimiseks nimetatakse vedelkomponentide (nitroglütseriin, nitroglükool) eraldumist dünamiidist. Eksudatsioon esineb dünamiitide kauaaegsel hoidmisel. Eksudeeruv dünamiit on sama ohtlik kui vaba nitroglütseriin.

11.3.3. Eriotstarbelised tööstuslikud lõhkeained

Must püssirohi koosneb kaaliumnitraadist (75%), puusöest (15%) ja väävlist (10%). Must püssirohi võib olla kas peene- (graanulite läbimõõt 1,5-3 mm) või jämedateraline (graanulite läbimõõt 3-9 mm). Musta püssirohu puistetihedus on $900-1000 \text{ kg/m}^3$. Must püssirohi on ülitundlik leegi, sädemete ja hõõrdumise suhtes ning sellest tulenevalt käsitlemisohulik. Musta püssirohtu iseloomustab plahvatusgaaside rõhu suhtelisel aeglane tõus ning sellest tulenev plahvatuse paiskav toime. Musta püssirohtu kasutatakse tükikivi tootmiseks ja süütenõõride valmistamiseks.

Oksiliviidid ehk vedelhapniku-lõhkeained on sellised lõhkeained, mis valmistatakse vahetult lõhkamiskohas mingi põleva aine (puusüsi, tahm, sammal, turvas, saepuru jne) vedela hapnikuga immutamisel. Oksiliviite kasutati laialdaselt 1920.-30. aastatel, tänapäeval kasutatakse neid väga harva.

Kloraatid ja perkloraatid valmistatakse kloorhappe ja perkloorhappe sooladest (KClO_3 , KClO_4 , NaClO_3 , NaClO_4 , NH_4ClO_4) lisades neile aromaatsed nitroderivaate, nitroglütseriini ja puidujahu. Nende lõhkeainete vastuvõtlikkus detonatsiooni suhtes on võrdlemisi madal, kuid nad on võrdlemisi tundlikud mehhaaniliste mõjutuste suhtes. Tänapäeval kasutatakse kloraatseid ja perkloraatseid lõhkeaineid mäetööstuses äärmiselt harva.

11.4. Plahvatus

Plahvatuseks nimetatakse aine oleku ülikiiret muutust, millega kaasneb suure energiahulga vabanemine, temperatuuri järsk tõus ning lööklaine.

Plahvatusi eristatakse vabaneva energia liigi järgi:

- tuumaplahvatused;
- füüsikalised plahvatused;
- keemilised plahvatused.

Lõhkeaine brisantsus on lõhkeaine võime purustada plahvatusel ümbritsevat keskkonda laengu vahetus läheduses.

Lõhkeaine töövõime (fugassilisus) on omadus purustada plahvatusel keskkonda laengust eemal lööklaine ja plahvatusgaaside surve mõjul.

Lõhkeaine tundlikkus on lõhkeaine tundlikkus löögile, hõõrdele ja temperatuurile.

Lõhkeainete detonatsioonikiirus on lööklaine kiirus, mis kannab lõhkeaines detonatsiooni edasi. Lööklaine kiirus on alati kiirem heli kiirusest.

Joonis 11.1. Plahvatust iseloomustavad 4 tegurit.

PLAHVATUST ISELOOMUSTAVAD 4 TEGURIT:

- **Rõhumuutus**
- **Lööklaine**
- **Temperatuur**
- **Killud**

Kaitseta isik avatud alal

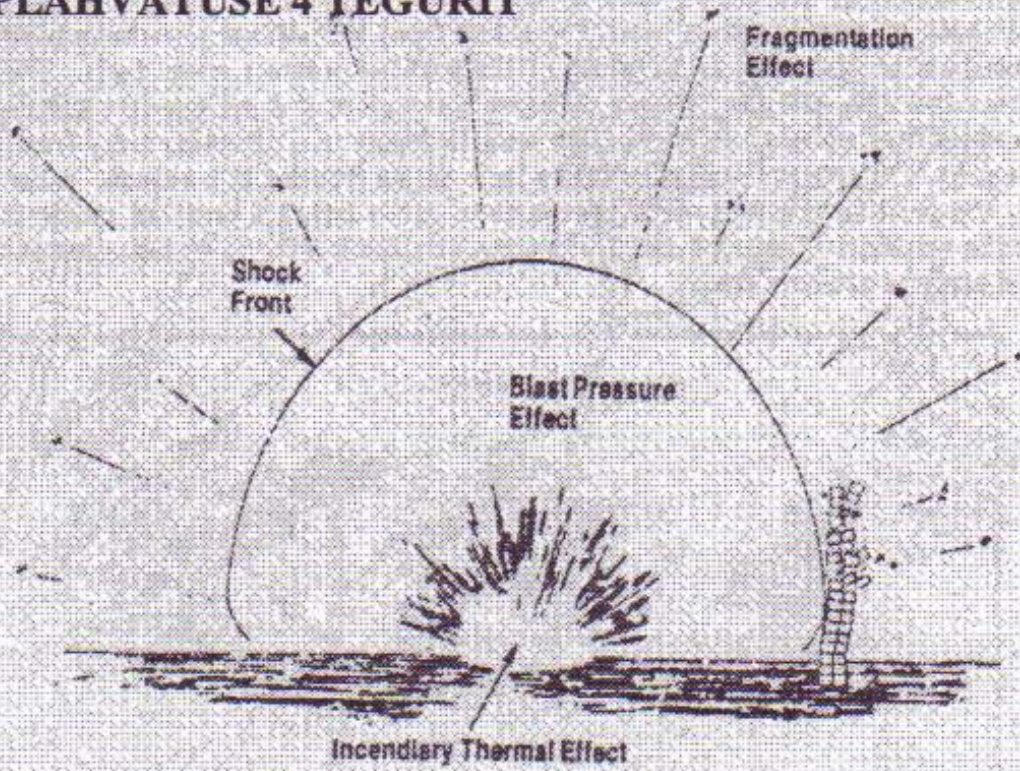
KOGUS TNT / Kg	KÕRVAD /m	KOPSUD /m	SURM /m
0,5	5	2	1,5
1	6	3	2
2,5	9	4	2,5

Kaitseta isik seinä ääres

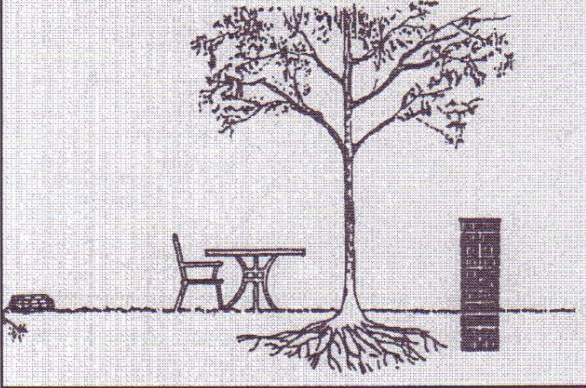
KOGUS TNT Kg	KÕRVAD /m	KOPSUD /m	SURM /m
0,5	7,3	3	1,8
1	9,5	3,8	2,5
2,5	12,5	5	3,5

! LÕHKEAINEL PUUDUB KORPUS

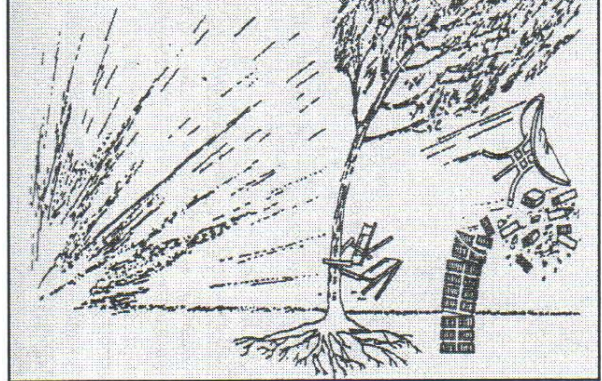
PLAHVATUSE 4 TEGURIT



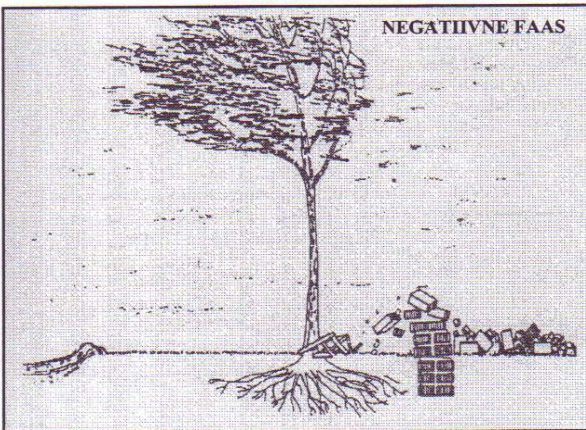
ENNE PLAHVATUST



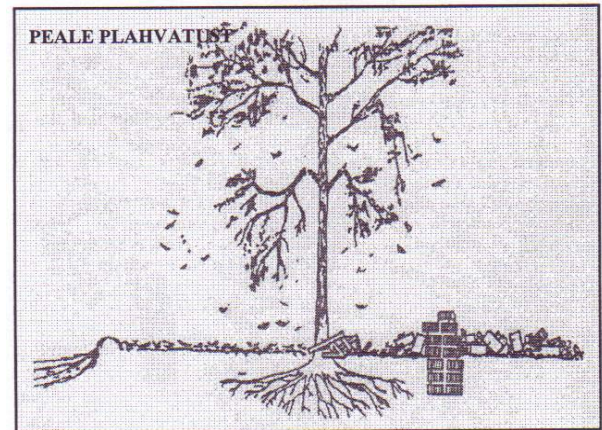
POSITIIVNE FAAS



NEGATIIVNE FAAS



PEALE PLAHVATUST



PLAHVATUSE MÕJU VÄHENDAVAD TEGURID

Plahvatusel tekkinud lööklaine võib pörkuda oma teel vastu mingit pinda, mille tulemusena leiab aset surve tõus.
Raudbetoonist sein ja akn klaas tekitavad samalaadse peegelduse.

Plahvatus mõju vähendamiseks:

- Arvesta lööklaine peegeldusega (avada uksed, aknad jne)
- Kasuta vajadusel lisakaitseid (liivakotid jne)
- Kamuflett
- Kasuta alati individuaalseid kaitsevahendeid
- Jäta enda ja plahvatusohtliku eseme vahele võimalikult palju " looduslike " kaitseid

Tabel 11.2. Mõningate lõhkeainete arvestuslikud koefitsiendid.

Lõhkeaine tüüp	Efektiivsus <i>versus</i> TNT
tritonaal 80/20	1,53
nitroglütseriin	1,50
segu C (plastlõhkeaine)	1,34/1,4 pentüül
segu B ₂	1,31
torpeks	1,25
tritonaal 90/10	1,23
tsiklotool	1,23
segu B ₁	1,10
endatool	1,05
Trotüül	1,00
pikratool	1,00
60% dünamiit	0,83
60% zelatiindünamiit	0,76
40% dünamiit	0,65
must püssirohi	0,55
60% ammoonium dünamiit	0,53
40% zelatiindünamiit	0,42
40% ammoonium dünamiit	0,41
ammoniit maa all	0,8
ammoniit õhus	0,6

Tabel 11.3. Improviseeritud lõhkeseadised. Ohutud distantid.

Seadise kirjeldus	Lõhkeaine mass (kg) (TNT ekvivalent)	Evakuatsiooni ala (m)	
		Hooned	Avatud ala (kildude oht)
Torupomm	2,3	21	259
Suitsiidivöö	4,5	27	330
Suitsiidivest	9	34	415
Kohverpomm	23	46	564
Kompakt sedaan	227	98	457
Sedaan	454	122	534
Minibuss	1 814	195	838
Väikeveok	4 536	263	1 143
Furgoonauto, paakauto	13 608	375	1 982
Treilerihaagis	27 216	475	2 134

Tabel 11.4. Ohu distantid kaitseta isikutele, kes seisavad avatud alal.

TNT (kg)	Distantid plahvatuse kohast (meetrites)		
	Kõrva trumminahkade purunemise võimalus	Võimalik kahjustus kopsudele	Surmasaamise võimalus
0,5	5	2	1,5
1	6	3	2
2,5	9	4	2,5
4,5	11	5	3
7	12	5,5	3,75
9	13	6	4
11,5	14	6,5	4,33
13,5	15	7	4,66
16	16	7,33	4,66
18	17	7,66	5
20,5	17,5	8	5,25
22,5	18	8,25	5,25

Tabel 11.5. Ohu distantid kaitseta isikutele, kes seisavad seinä ääres.

TNT (kg)	Distantid plahvatuse kohast (meetrites)		
	Kõrva trumminahkade purunemise võimalus	Võimalik kahjustus kopsudele	Surmasaamise võimalus
0,5	7,33	3	1,75
1	9,5	3,75	2,5
2,5	12,5	5	3,5
4,5	15,75	6	4
7	18,33	7	4,66
9	19,75	7,66	5
11,5	21,66	8,25	5,5
13,5	23	8,75	5,75
16	24	9,5	6
18	25,33	9,75	6,5
20,5	26,25	10	6,75
22,5	27	10,5	6,75

Tabel 11.6. Ohudistsid isikutele, kes lamavad avatud paigas ning nende pead või jalad on plahvatuse suunas.

TNT (kg)	Distsants plahvatuse kohast (meetrites)		
	Kõrva trumminahkadede purunemise võimalus	Võimalik kahjustus kopsudele	Surmasaamise võimalus
0,5	4,5	2	1,25
1	6	2,5	1,5
2,5	7,5	3	2
4,5	10	4	2,5
7	11	4,5	2,75
9	12,25	5	3
11,5	13	5,25	3,25
13,5	14	5,5	3,5
16	14,5	5,75	3,75
18	15,25	6	3,75
20,5	16	6,5	4
22,5	16,5	6,75	4

11.5. Keemilised lõhkeained

Keemiline lõhkeaine on aine, mis lõhkeb spontaanselt või hõõrdumise, mehhaanilise mõju või soojuse toimele. Tavaliselt mõistetakse seda kui ainet, mille esmaselt kavandatud eesmärgiks on läbi viia mingi akt, kui ta plahvatab, näiteks purustamine. Selles viimatises tähenduses eristatakse keemilisi lõhkeaineid teatud teistest ainetest nagu bensiin või põlevad gaasid, mis konteinerites juhul, kui neid süüdata plahvatavad samuti. Neid eristatakse ka tuumakütustest, mis plahvatavad teatud tuumanähtuste tõttu.

Keemilisi lõhkeaineid on sajandite jooksul kasutatud kahel peamisel viisi. Sõja ajal kasutatakse neid kahurväes ja teistes väeliikides laskemoonana selleks, et purustada linnu, põhja lasta laevu ja tappa vaenlasi. Rahuajal aitavad nad maakide kaevandamisel, naftapuurkaevudes, tunnelite ehitamisel läbi mägede, maa puhastamisel ja maa-aluste kaljumoodustiste vabastamisel; nad on samuti spordi- jm.laskemoona koostisosaks. Keemilised lõhkeained on ka vahendiks võitluses suurte kontrolli alt väljunud põlengute kustutamisel teatud piirkondades nagu naftaväljad, preeriad, suured metsad või suurlinnade osad. Neis olukordades on lõhkeaine vahend tuletõkkeriba tekitamisel tule edasise leviku takistamiseks.

Õnneks enamik inimesi oskab hinnata lõhkeainetega seotud ohu astet. Seega hoitakse lõhkeaineid eraldi aladel luku taga ja nende olemasoluga tuleb harva arvestada tavalises hädaolukorras, kuhu on välja kutsutud tuletõrje. Siiski, kuigi harva, võivad keemilised lõhkeained tulega seotud õnnetustel, kaasa arvatud transpordiõnnetused, arvesse tulla.

Lõhkeainete eksperdid kinnitavad, et enamikku lõhkeainetega seotud õnnetusi oleks saanud vältida. Selliseid õnnetusi saab vältida siiski vaid siis, kui lõhkeainete transpordiks, ladustamiseks ja käsitsemiseks on kehtestatud ohutusreeglid. Iga kord, kui keemilisi lõhkeaineid kavatakse kasutada mingiks eesmärgiks, tuleb läbi viia vastav koolitus lõhkeainete kasutamisest.

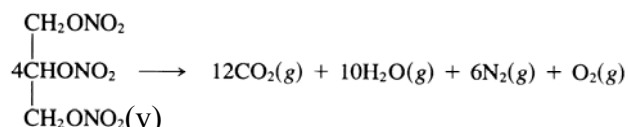
Keemiline lõhkeaine on väga reaktsioonivõimeline aine. Kui teda ei plaanita tulevikus kasutada, tuleb ta hävitada. Lõhkeainet tuleb kasutada, säilitada ja temast vabaneda kui ohtlikust jäätmest vastavalt seaduses ette nähtud reeglitele. Oleme eelnevalt vaadelnud mitmesuguseid viise, kuidas ohtlik jääde võib ilmutada reaktiivset iseloomu. Reaktiivsus võib ilmuda omadustes, mis on seotud jäätmelise võimaliku plahvatava loomusega. See esineb juhul, kui vastaval jäätmeproovil on mõni alljärgnevatest omadustest:

- ta on tavaliselt ebastabiilne ja teeb ilma plahvatamata läbi ägedad muutused;
- ta on võimeline plahvatuseks või plahvatuslikeks reaktsioonideks tugeva initsieeriva allika olemasolul või kuumutamisel kinnises ruumis;
- ta on võimeline plahvatuseks või plahvatuslikeks reaktsioonideks tavalisel temperatuuril ja rõhul;
- ta on keelatud lõhkeaine.

11.6. Lõhkeainete omadused ja klassifikatsioon

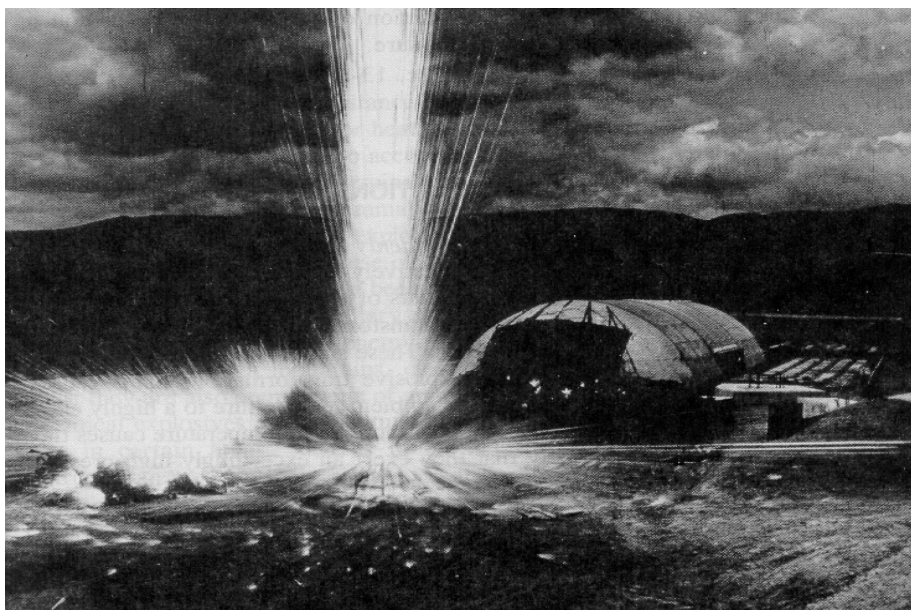
Kui lõhkeaine plahvatab, teeb ta äkki läbi väga kiire keemilise muutuse suhteliselt lihtsate ainete moodustumisel gaasideks ja aurudeks, millega koos vabaneb suur hulk energiat. Mõned neist lihtsatest ainetest, milleks lõhkeaine tavaliselt muundub, on süsinikmonooksiid, süsinikdioksiid, lämmastik, hapnik ja veeaur. Need ained absorbeerivad osa plahvatusel samaaegselt vabanevast energiast. See põhjustab nende kiire kuumenemise ümbritseva keskkonna temperatuurilt väga kõrgete temperatuurideni, tavaliselt 3 000°C. Temperatuuritõus põhjustab nende samaaegse paisumise nii kiiresti, et nad avaldavad ümbritsevale keskkonnale ülimalt kõrget rõhku.

Vaadelgem lõhkeainet nitroglütseriini. Kui ta plahvatab, muundub ta süsinikdioksiidiks, lämmastikuks, hapnikuks ja veeauruks. Üks gramm nitroglütseriini laguneb vähem kui ühe miljondiku sekundi jooksul. Seda nähtust kirjeldab järgmine võrrand:



Pangem tähele, et selleks plahvatuseks pole õhuhapnik vajalik. Teisest küljest, hapniku aatomid on tavaliselt enamiku keemiliste lõhkeainete koostises. Keemilise lõhkeaine detonatsioon on oksüdeerimis-redutseerumisreaktsiooni näide, milles lõhkeaine on nii oksüdeeruv kui redutseeruv agent.

Plahvatusele kaasnevatel kõrgetel temperatuuridel reaktsiooniproduktid paisuvad, võttes enda alla ruumala, mis on peaaegu 10 tuhat korda suurem algruumalast. Plahvatusega kaasnev samaaegne rõhutõus põhjustab plahvatuse füüsikalise mõju, nagu näha joonisel 11.2. See paisumine levib tavaliselt kiirusega, mis on helikiirusest suurem, tuues kaasa lööklained ja ebatavaliselt valju heli. Need lööklained on põhjuseks plahvatuse purustusjõule, mida nimetatakse **brisantsiks** (*brisance*). Brisantsus on tähtis tegur keemilise lõhkeaine valikul teatud eesmärkideks, nagu näiteks kalju purustamine raudtee ehitamisel.



Joonis 11.2. Keemilise lõhkeaine detonatsiooni võib tekitada mitmel viisil nagu kuumuse või mehaanilise mõjuga. Detonatsioon tekitati ka pulseerivate kõrge energiasisaldusega röntgenikiirtega. Röntgenikiirte allikas asus kuplikujulises ehitises ja see on osa Dünaamilisest Testimisosakonnast Los Alamose Riiklikus Laboratooriumis. Seadet kasutatakse plahvatuste ja lõhkeainete omaduste uurimiseks.

Mõned kaubastatavad keemilised lõhkeained on tegelikult ainete segud, mis sisaldavad oksüdeerijat, nagu ammoniumnitraat. Need ainete segud plahvatabad mitme nähtuse kombinatsiooni tulemusena; tavaliselt oksüdeerija laguneb termiliselt, andes seega lõhkeainele lisahapnikku.

Üksikuid keemilisi lõhkeaineid võib klassifitseerida ühte kahest võimalikust grupist, mis on seotud plahvatuse kiiruse ja tundlikkusega: **brisantsed** ehk *plahvatavad* ja **madalad** ehk *süttivad*. Nende kahe grupi vahel pole selget eristusjoont ei kiiruses ega löögitundlikkuse osas: need terminid on kasutatavad vaid suhtelises tähenduses. Brisantsete lõhkeainete puhul toimub keemiline muundumine küllalt kiiresti, kuna süttivad lõhkeained transformeeruvad sadu kordi aeglasemalt ja tavaliselt ka raskemini. Detonatsioonikiirus võib brisantsete lõhkeainete puhul ulatuda 6000 m/sek, kuid süttivate lõhkeainete puhul on see vaid 270 m/sek. Teisest küljest, mõnede kõrgeks lõhkeaineeks peetavate ainete detonatsiooniks on vaja lõhkepead või sarnast aktiveerivat seadet. Selline lõhkeainete klassifikatsioon brisantseteks süttivateks ei ole täiel määral rahuldav, sest mõnda ainet saab liigitada ükskõik kumba klassi sõltuvalt nende olekust. Suutsuta püssirohtu, näiteks, on tavaliselt peetud süttivaks lõhkeaineeks; kuid õigete tingimuste korral sarnaneb ta detonatsioon brisantse lõhkeaine omaga.

Keemilisi lõhkeaineid saab liigitada ka **primaarseteks** ja **sekundaarseteks** lõhkeaineteks. *Primaarsed lõhkeained* on ebastabiilsed ained, mis on erakordselt tundlikud soojuse, mehaanilise löögi ja hõõrdumise suhtes; tüüpilised primaarsed lõhkeained on tinaasiid ja elavhõbefulminaat. Nendega võrreldes on *sekundaarsed lõhkeained* ained, mis on suhteliselt vähe tundlikud soojuse, mehaanilise löögi ja hõõrdumise suhtes. Nende detonatsiooniks on tavaliselt vaja võimendit (*booster*). Tüüpilised sekundaarsed lõhkeained on tsükloniit, tetruül ja PETN. Süttivaid lõhkeaineid ei tohi pidada väiksema ohupotentsiaaliga aineteks; samuti ei tohi sekundaarsete lõhkeainetega seostatavat madalat tundlikkust pidada stabiilsuse märgiks. Tegelikult lõhkeained süttivad sageli; st. nad põlevad intensiivselt ja püsivalt. Süttivad lõhkeained võivad siiski ka plahvatada, tekitades plahvatuskohas suuri kahjusid. Enamgi, nii primaarsed kui sekundaarsed lõhkeained omavad märkimisväärset brisantsusi.

Keemilisest vaatepunktist võib lõhkeainete ebastabiilset loomust mõista, uurides selle koostises olevate aatomite oksüdatsioonipotentsiaali. Paljud lõhkeained sisaldavad oma struktuuris üht või mitut pürotehniliselt aktiivset gruppi või aatomeid. Neid gruppe või aatomeid nimetatakse **eksplosofoorideks** (*explosophores*). Eksplosofoorid aine struktuuris annavad talle tõenäoliselt plahvatuspotentsiaali. Paljud orgaanilised ühendid on loomult ebastabiilsed, kui nad sisaldavad ükskõik millist eksplosofoori. Mõningatel juhtudel on *kõik* orgaanilised ühendid, mis sisaldavad teatud kindlat eksplosofoori, ebastabiilsed. Näiteks, orgaanilised asiidid on ühendid, mis sisaldavad asiidrühma $-N_3$; kõik orgaanilised asiidid on potentsiaalsed lõhkeained.

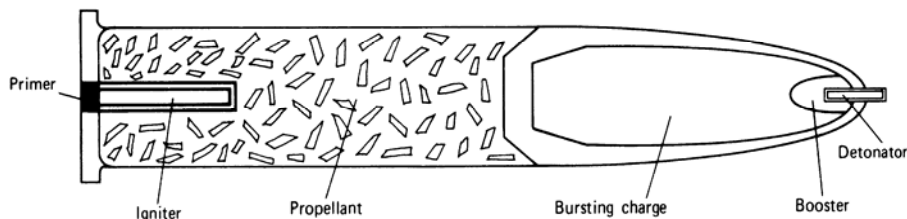
Miks kalduvad ühed ühendid kergemini plahvatama kui teised? Lõhkeainete molekulaarse struktuuri uurimine näitab, et lõhkeainete koostises on sageli lämmastiku aatomid. Tegelikult, kõige sagedamini ettetulev eksplosofoor kaubastatavates lõhkeainetes on *nitrorühm* $-NO_2$. Kui ühes orgaanilise aine molekulis on mitu nitrorühma, on see aine sageli keemiliselt ebastabiilne. Seda illustreerivad sellised kaubastatavad lõhkeained nagu nitroglütseriin, nitrotselluloos, nitrotolueen, PETN ja pikriinhape

11.6.1. Kahurväe laskemoon

Individaalse keemilise lõhkeaine tundlikkus võib olla kõrgelt hinnatud, kui uurida, millist funktsiooni iga koostisosa kahurilaskemoona laengus täidab. Joonis 11.3 kujutab tüüpilist kahurimürsku. Selle komponente liigitatakse kuude ossa, millest igaühel on erineva suurusjärguga unikaalne põlemis- või plahvatusfunktsioon:

1. Süütelateng (*primer*): Kahurväemürsus on süütelateng segu oksüdeerijast, nagu kaaliumkloraat ja mõnest teisest suvalisest ainest, mis kergesti põleb. See segu on tavaliselt kapslis või torus, mille üht otsa aktiveeritakse löögiga, nagu näiteks löökurist
2. Sütik (*igniter*): Lõhkelaeng on peaaegu alati sütiku osas. Musta püssirohu koostisosade vahel toimuvad oksüdatsiooni-taandusreaktsioonid kutsuvad esile süütelatengu põlemisel tekkiv soojus.
3. Paiskelaeng (*propellant*): See on selline materjal nagu suitsuta püssirohi, mis süttib ja moodustab suhteliselt suure gaaside ja aurude ruumala. Kahurväemürsus on ta hulk taotluslikult piiratud, et takistada põhiplahvatust, kuid küllaldane selleks, et tekitada mürsu edasiviimiseks vajalik ruumala. Paiskelaengu lõhkeaine on õhukese vaheseinaga füüsikaliselt eraldatud teistest keemilistest lõhkeainetest mürsus.
4. Detonaator (*detonator*): See mürsu komponent plahvatab mehhanilisest löögist, mille ta saab, kui lendav mürsk puutub kokku eesmärgiga. Suurtükimürsus võib seda olla ainult piiratud koguses.

5. Võimendi (*booster*): See mürsu komponent plahvatab detonaatori plahvatusel tekkinud soojusest. Nagu detonaatori võib võimendi olla piiratud selle hulgaga, mis tekitab soovitud brisansi. Võimendi funktsioon on intensiivistada brisansi, mis tekib detonaatori plahvatusel.
6. Lõhkelaeng (*bursting charge*): See on tavaliselt brisantne lõhkeaine, mis plahvatab võimendi plahvatusel tekkinud löögist. See on pealaeng ja seda on kahurimürsus küllaldasel määral brisansi tekitamiseks, mis põhjustaks kavandatud purustused.



Joonis 11.3. Kahurimürsu läbilõige.

Sündmuste ahelat süütelaengu aktiveerimisest kuni lõhkelaengu plahvatuseni nimetatakse **plahvatusrongiks** (*explosive train*). Plahvatusrongi iga komponent peab õigesti funktsioneerima selleks, et mürsk oleks efektiivne.

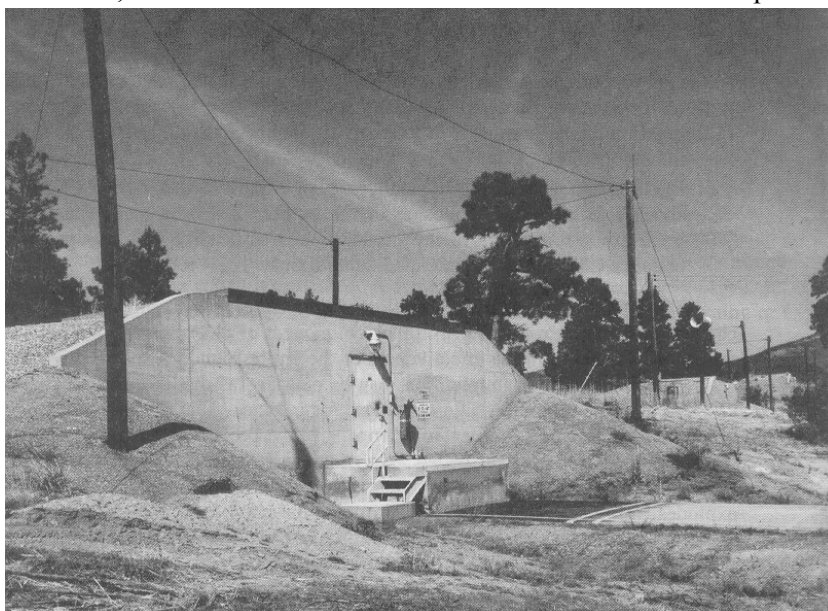
Kõiki teisi laskemoona liike võib vaadelda kahurimürsu modifikatsioonidena. Vintpüssikuul, näiteks, sisaldab ainult süütelaengut ja paiskelaengut või süütelaengut, sütikut ja paiskelaengut; mürsk on tavaliselt metallimass, nagu seatina- või teraskuulikesed. Tavaline pomm on samuti kahurimürsu modifikatsioon, kuid selles pole paiskelaengut, sest detonaator plahvatab jõu tõttu, mis tekib pommi langemisel suurest kõrgusest.

Kui lõhkeaineid kasutatakse mittesõjalistel lõhkamisesmärkidel, pole paiskelaeng samuti tavaliselt vajalik. Neil juhtudel on lõhkepeas ettenähtud hulk brisantset lõhkeainet, mis tavaliselt pannakse plahvatama võimendi abil. Mürsk, mis sisaldab lõhkelaengut ja võimendit, ühendatakse mitmesaja meetri pikkuse metalltraadiga ja aktiveeritakse plunger-tüüpi magnetseadme abil ohutult distantsilt.

11.7. Tuletõrjes ettetulevad keemilised lõhkeained

USA föderalsed, osariikide ja kohalikud reeglid ja seadused nõuavad, et keemilisi lõhkeaineid hoitaks spetsiaalselt ehitatud piirkonnas, mida nimetatakse **sõjamoonalaks**, sellises nagu on kujutatud joonisel 11.4. OSHA määrab viisi, kuidas sõjamoonaladusid tuleb ehitada ja hoida, samuti ka viisi, kuidas lõhkeaineid neis hoida tuleb.

Üldreeglina ei tohi brisantseid lõhkeaineid hoida koos lõhkepeade, süütelaengute ja detonaatoritega ja neid võib hoida vaid minimaalsetes hulkades, mis on vajalik püstitatud eesmärkide saavutamiseks kindlaks määratud ajavahemiku jooksul. Kus iganes võimalik peavad sõjamoonalad olema sadade meetrite kaugusel lähimatest hoonetest, või mis iganes vahemaal, mis füüsiliselt võimalik on. Ladustamissoovitused peavad olema kooskõlas tervele mõistuse omaste ettevaatusabinõudega, mis soovivad lõhkeainete kasutajatele võtta tarvitusele abinõud, et takistada lõhkeainetel põlenguisse sattumast. Kuigi põleng põhjustab lõhkeaine põlemise, põlengukuumus võib olla ka plahvatusete initsieerivaks mehhanismiks.



Joonis 11.4. USA sõjamoonaladu.

Foto esiplaanil on müritisest punker. Kõik selle komponendid on kuuli-, ilmastiku- ja tulekindlad. Kogu katus on liivaga kaetud, välja arvatud siseventilatsiooniks vajalikud struktuurid. Sõjamoonalao sees hoitakse lõhkeaineid siledal pinnal stabiilses konfiguratsioonis, ülemised pooled ülalpool. Sisemust ventileeritakse, et takistada niiskust ja lõhkeainete kuumenemist. Sõjamoonaladu ümbritsev maa-ala hoitakse puhas igasugusest põlevast materjalist kuni 10 meetri kauguseni.

Üldreeglina põlenguid, kus võivad osaleda lõhkeained, ei tohiks tegelikult kustutada, kuigi tuleb rakendada kõik jõupingutused, et tuli laskemoonaladudeni ei jõuaks. Tegelik plahvatus tüüpilises olukorras võib purustada linnaosa suuruse maa-ala ja mõjuda kaugemalgi inimestele kahjulikult. Niisiis, et piirata võimalike õnnetuste arvu, tuleb põlengu korral pealtvaatajatest ja tuletõrjujatest vabastada ala, mis on vähemalt 800 m põlengust.

Kui transpordiga seotud õnnetuses on tegemist lõhkeainetega, ei tohi neid transpordivahendist eemaldada enne, kui lõhkeainekspert saab kontrollida seda tegevust. Kui lõhkeainete hävitamine muutub möödapääsmatuks, saavad tuletõrjeüksused üldiselt abi lõhkeainetootjatelt, seadusi täideviivatelt agenduuridelt ja inspeksioonidelt ja korrakaitseorganitelt ning lõhkeainete kasutajatelt.

11.8. Keemilised lõhkeained ja USDOT-i määrused

USDOT reguleerib keemiliste lõhkeainete ja neid sisaldavate toodete transporti. USDOT tunnistab ohtlike ainete klassi 1 (lõhkeainete) viit alajaotust. Need alajaotused on järgmiselt määratletud:

Alajaotus 1.1: Ained ja kaubaartiklid, millel on massiplahvatusoht.

Alajaotus 1.2: Ained ja kaubaartiklid, millel on projektsioonioht, kuid puudub massiplahvatusoht.

Alajaotus 1.3: Ained ja kaubaartiklid, mis on tuleohtlikud ja väikese plahvatusohuga või väikese projektsiooniohuga või mõlema ohuga, kuid millel puudub massiplahvatusoht.

Alajaotus 1.4: Ained ja kaubaartiklid, millel pole mingit märkimisväärset ohtu.

Alajaotus 1.5: Väga vähetundlikud ained, millel on massiplahvatusoht.

Transpordieesmärkidel peavad lõhkeainete vedajad hindama antud lõhkeaine või plahvatusohtliku toote ühtesobivusgruppi. On olemas 12 ühtesobivusgruppi, mida tähistatakse suurte tähtedega: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, või S. Ühtesobivusgruppi omistamine põhineb plahvatusohtliku aine või kaubaartikli loomusel vastavalt tabelis 11.7 esitatud klassifikatsioonile. Plahvatusohtliku aine või kaubaartikli transpordiks klassifitseerimisel, saavad transportijad sellega lihtsalt hakkama, kui nad vaatavad Ohtlike Materjalide Tabeli veergu 3. USDOT nõuab, et ainete ühtesobivusgruppid oleks esitatud klassi 1 lõhkeainete 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 ja 1.5 siltidel, mis on pakendile kinnitatud.

Tabel 11.7. Ühtekuuluvusgruppi määramine.

Plahvatusohtlik kaubaartikkel või aine	Alajaotus	Ühtekuuluvusgrupp
Primaarne lõhkeaine	1.1	A
Artikkel, mis sisaldab primaarset lõhkeainet ja ei sisalda kaht või enamat kaitseomadust	1.2, 1.2, 1.4	B
Paiskelõhkeaine või mõni muu süttiv lõhkeaine või kaubaartikkel, mis neid aineid sisaldab	1.2, 1.2, 1.3, 1.4	C
Sekundaarne lõhkeaine või must püssirohi kaubaartikkel, mis sisaldab sekundaarset lõhkeainet, mis kõikidel nimetatud juhtudel on ilma initsiaatorita ja ilma paiskelaenguta või kaubaartikkel, mis sisaldab sisaldab primaarset lõhkeainet ja sisaldab kaht või enamat kaitseomadust	1.2, 1.2, 1.4, 1.5	D
Kaubaartikkel, mis sisaldab sekundaarset lõhkeainet, mis on ilma initsiaatorita, paiskelaenguga (mis ei sisalda süttivat või isesüttivat vedelikku)	1.2, 1.2, 1.4	E
Kaubaartikkel, mis sisaldab sekundaarset lõhkeainet, mis on koos initsiaatoriga, paiskelaenguga (mis ei sisalda süttivat või isesüttivat vedelikku) või paiskelaenguta	1.2, 1.2, 1.3, 1.4	F
Pürotehniline aine või kaubaartikkel, mis sisaldab pürotehnilist ainet või kaubaartikkel, mis sisaldab nii lõhkeainet kui illumineerivat ainet, süütavat ainet, lakrimaatorit või suitsutekitajat ainet (välja arvatud vees aktiveeruvad ained või ained, mis sisaldavad valget fosforit, fosfiide või süttivat vedelikku või geeli)	1.2, 1.2, 1.3, 1.4	G

Kaubaartikkel, mis sisaldab nii lõhkeainet kui valget fosforit	1,2, 1,3	H
Kaubaartikkel, mis sisaldab nii lõhkeainet kui süttivat vedelikku või geeli	1.1, 1.2, 1.3	J
Kaubaartikkel, mis sisaldab nii lõhkeainet kui toksilist keemilist agenti	1.1, 1.3	K
Plahvatusohtlik kaubaartikkel või aine, mis sisaldab lõhkeainet ja kujutab eririski, mis vajab ükskõik millist liiki eraldamist	1.1, 1.2, 1.3	L
Kaubaartikkel või aine, mis on nii pakendatud või disainitud, et igasugused ohtlikud toimed, mis tekivad juhuslikust tegevusest, on piiratud pakendiga välja arvatud juhud, kui pakend on põlengus kahjustatud, millisel juhul on kõik lõhke- või paiskeefektid piiratud sinnani, et nad ei takista märgatavalt tuletõrjetegevust või muud hädaabitegevust pakendi vahetus läheduses	1.2, 1.2, 1.3, 1.4	S

Teatud keemiliste lõhkeainete ja plahvatusohtlike kaubaartiklite puhul ilmub Ohtlike Materjalide Tabeli veerus 3 sõna “keelatud” (*Forbidden*). Nagu teiste ohuklasside puhulgi tähendab see, et USDOT keelab selle pakkumise ja vastuvõtmise transpordiks. Need viimatinimetatud lõhkeained, mida nimetatakse **keelatud lõhkeaineteks** (*Forbidden Explosives*) on esitatud tabelis 11.8.

Tabel 11.8. Keelatud lõhkeained.

<p>Plahvatavad ühendid, segud või seadmed, mis on isesüttivad või mis alla 75°C 48 tunni jooksul lagunevad märgatavalt.</p> <p>Uued lõhkeained, segud või seadmed, välja arvatud kui on teisiti ette nähtud.</p> <p>Plahvatavad segud või seadmed, mis sisaldavad mingit ammooniumsoola ja metallikloraati.</p> <p>Plahvatavad segud või seadmed, mis sisaldavad mingit happelist metallisoola ja metallikloraati.</p> <p>Lekkivad või kahjustatud lõhkeainete pakendid.</p> <p>Nitroglütseriin, dietüleenglükoolidinitraat või teised vedelad lõhkeained, kui see pole teisiti määratud.</p> <p>Laetud tulirelvad.</p> <p>Ilutulestikud, kus on koos lõhkeaine ja detonaator või lõhkepea.</p> <p>Ilutulestikud, kus kasutatakse koos kollast ja valget fosforit.</p> <p>Mängutorpeedod, mille maksimaalne välismõõde on suurem kui 7/8 tolli või mängutorpeedod, mis sisaldavad kaaliumkloraadi, musta antimoni ja väävli segusid juhul kui lõhkesegu keskmine kaal ühes torpeedos on suurem kui neli graani.</p>

Lõpuks, neil pakendeil, mida kasutatakse keemiliste lõhkeainete ja plahvatusohtlike kaubaartiklite ekspedeerimisel on spetsiaalsed markeeringud. USDOT nõuab, et pakendile oleks märgitud netokaal ja õige ekspedeerimisnimi, millele on lisatud kirjeldav tekst materjali kaubandusliku või sõjandusliku nimega. Lisaks märgistavad ekspedeerijad pakendid, mis sisaldavad keemilisi lõhkeaineid ja plahvatusohtlikke kaubaartikleid spetsiaalsete hoiatustega. Näiteks, kui transporditakse sütikuid on nende pakendid vastavalt järgmiselt märgistatud: KÄSITSE ETTEVAATLIKULT – ÄRA HOIA VÕI LAADI KOOS BRISANT-SETE LÕHKEAINETEGA (*Handle Carefully – Do Not Store or Load With Any High Explosives*). See märgistuste kombinatsioon saadab ühese sõnumi tuletõrjajatele ja kõigile, kes puutuvad kokku selliste pakenditega, vastates õnnetusjuhtumitele, mis on lõhkeainetega seotud.

11.9. Püssirohi (*Black Powder*)

Lõhkeaine, mida tuntakse püssirohu nime all on peenike söe, väävli ja kas kaalium- või naatriumnitraadi segu. See on süttiv lõhkeaine, mida mõnikord kasutatakse lõhkamisagendina; teda kasutatakse ka illuminatsioonisegude koostises ja teatud laskemoona kujul. Püssirohu variatsioon, nimetusega must püssirohi, on segu 15 massiosast söest, 10 massiosast väävlist ja 75 massiosast kaaliumnitraadist.

Kui segu initsieerida, öeldakse, et ta “plahvatab”. Kui must püssirohi plahvatab, siis tegelikult ta komponendid astuvad oksüdatsiooni-taandusreaktsiooni järgmise võrrandi kohaselt:



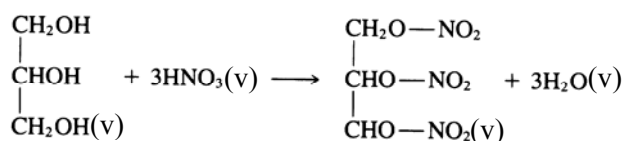
Teiste sõnadega, must püssirohi tegelikult ei plahvata: ta süttib. Sellele vaatamata on nähtus nii tormiline, et ta sarnaneb plahvatusega. Enamgi, püssirohi on nii reaktsioonivõimeline ainete segu, et teda tuleb alati hoida, transportida käsitseda ja kasutada nii, nagu oleks tegemist lõhkeainega.

USDOT seadustab püssirohu transpordi sarnaselt lõhkeainetele. Granuleeritud ja kokkupressitud püssirohu pakendeid märgistatakse LÕHKEAINE 1.1D; nende transpordi vahendid sildistatakse LÕHKEAINE 1.1D (*Explosive*).

11.10. Nitroglütseriin (*Nitroglycerin*) $C_2H_4(ONO_2)_3$

Puhas nitroglütseriin on õline vedelik, mis välimuselt sarnaneb veega. Kaubanduslik produkt on siiski kahvatukollane ja viskoosne. Mõned teised nitroglütseriini omadused on ära toodud tabelis 11.9.

Keemiliselt on nitroglütseriini õige nimi glütserüültrinitraat. See on ester, mitte nitroorgaaniline ühend. Ta saadakse glütserooli, trihüdroksüalkoholi tilgutamisel lämmastik- ja väävelhappe jahutatud segusse. Süntees toimub järgmise võrrandi kohaselt, kus **väävelhappe** osaleb katalüsaatorina:



Nitroglütseriin on eriti tundlik löögi suhtes. Tema põlemine võib kergelt muutuda detonatsiooniks, iseäranis suurte lõhkeainekoguste juures. Väike nitroglütseriini kogus põleb rahuliku sinise leegiga. Ta on brisantne lõhkeaine. Kui nitroglütseriin plahvatab, on tekkiv plahvatusjõud umbes kolm korda suurem kui samal hulgal püssirohul ja see toimub 25 korda kiiremini. Kerge puudutus, koputus või löök vastu kõva pinda paneb nitroglütseriini kindlasti plahvatama. Kõrge tundlikkuseastme tõttu kasutatakse teda otseselt lõhkeainena harva. Plahvatamisel laguneb nitroglütseriin süsinikdioksiidiks, veeauruks, lämmastikuks ja hapnikuks.

Kuumutades nitroglütseriini 177°C , plahvatab ta spontaanselt. $-\text{NO}_2$ eksplosofoorid reageerivad keemiliselt iga nitroglütseriini jäägi molekuliga. Isedetonatsiooni võib initsieerida teisel viisil. Ekspositsioonil õhuniiskusele kaldub nitroglütseriin hüdrolüüssuma, moodustades glütserooli ja lämmastikhappe segu. See segu võib spontaanselt laguneda. Järelikult korduvalt õhule eksponeeritud nitroglütseriin moodustab tõenäoliselt kahtlase segu, mis võib väiksemagi ärrituse korral plahvatada.

Nitroglütseriin on ka mürgine allaneelamisel, sissehingamisel ja absorptsiooni puhul nahka. Ta kutsus esile väikeste veenide, kapillaaride ja südame veresoonte laienemise, millega kaasnevad suured peavalud, näo punetus ja vererõhu langus. Seda nitroglütseriini omadust võib aga ära kasutada meditsiinis südame ja teatud veresoonekonna haiguste raviks. Selleks eesmärgiks nitroglütseriin lahustatakse alkoholisis või atsetoonis ja teda nimetatakse **nitroglütseriini piiritus** (*Spirits of Nitroglycerin*). Seda nitroglütseriini piiritust kasutatakse ka nitroglütseriini tablettide valmistamiseks.

Tabel 11.9. Nitroglütseriini mõningad füüsikalised omadused.

Tihedus, g/cm^3	1,59
Sulamistäpp, $^\circ\text{C}$	13,2
Detonatsioonikiirus (<i>Detonation Velocity</i>), km/s	7,8
Tundlikkus (<i>Sensitivity</i>)	Väga kõrge (peaaegu primaarne lõhkeaine)

Tabel 11.9 näitab, et nitroglütseriin on keelatud lõhkeaine. Kui ta tundlikkust on vähendatud, seadustab USDOT nitroglütseriini transporti nagu 1.1D klassi lõhkeainetel. Desensibiliseeritud nitroglütseriini pakendid on sildistatud "1.1D Lõhkeaine" (*Explosive*) ja nende transport on märgistatud "1.1D Lõhkeaine". USDOT reguleerib nitroglütseriini piirituse transporti, mis sisaldab 1 kuni 10 massi% nitroglütseriini alkoholisis samuti kui süttivate vedelike transporti. Nitroglütseriini piirituse konteinerid on märgistatud sildiga "Tuleohtlik vedelik" (*Flammable Liquid*) ja nende transportvahendid on sildiga "Tuleohtlik" (*Flammable*).

11.11. Dünamiit (*Dynamite*)

1867. aastal Rootsi insener Alfred Nobel avastas, et nitroglütseriini võib absorbeerida poorsetele materjalidele nagu ränimuld. Saadav materjal oli käsitsemisel palju ohutum kui vedel nitroglütseriin, see aine sai tuntuks *dünamiidina*. Nobel teenis selle avastusega ja järgneva tootmisega varanduse, mida ta osaliselt kasutas maailmakuulsa Nobeli preemia fondi asutamiseks.

Dünamiit pole üksnes ohutum käsitseda kui nitroglütseriin; tema transpordi ja kasutamisega kaasneb samuti väiksem plahvatusoht. Tegelikult on dünamiidi käsitsemine nii ohutu, et tema plahvatama panemiseks on vajalik lõhkepea. Vaatamata sellele faktile on dünamiit brisantne lõhkeaine ja tundlik kuumutamise, löögi ja hõõrdumise suhtes.

Kaasajal toodetakse dünamiiti nitroglütseriini absorbeerimisel puidulaastudele, saepurule, jahule, tärklisele ja sarnastele süsinikku sisaldavatel materjalidele. Happevastase vahendina lisatakse sageli kaltsiumkarbonaati spontaansel lagunemisel tekkiva lämmastikhappe neutraliseerimiseks. Külumumisvastase agendina lisatakse tihti etüleenglükooli dinitraati ja samuti lisatakse oksüdeerijaid. See ainete segu pakitakse silindrilistesse rullidesse, mis on valmistatud vahapaberist ning mille diameeter varieerub 2-20 cm ja pikkus 10-76 cm. Tüüpline dünamiidivarras võib olla silinder mõõtudega umbes 3,8×20 cm ja kaaluga umbes 230 g.

Tänapäeval on dünamiit tavaliselt kolmes vormis: **ammooniumdünamiit**, **puhas dünamiit** (*Straight Dynamite*) ja **želatiindünamiit** (*Gelatin Dynamite*). Kõik kolm vormi sisaldavad ülalkirjeldatud segu, kuid ammooniumdünamiit ja puhas dünamiit sisaldavad oksüdeerijana vastavalt ammooniumnitraati ja naatriumnitraati, želatiindünamiit sisaldab umbes 1 massi% nitrotselluloosi, mida lisatakse nitroglütseriini paksendamiseks ja dünamiidile plahvatusjõu lisamiseks plahvatusel. Želatiindünamiit on löögile ja hõõrdumisele vähem tundlik kui ammooniumdünamiit ja puhas dünamiit; märkigem, et ta võib sisaldada ka nitroglütseriini üle 30% enam kui kaks ülejäänud vormi (tabel 11.10).

Tabel 11.10. Mõnede dünamiidivormide füüsikalised omadused.

	Puhas dünamiit	Ammooniumdünamiit	Želatiindünamiit
Tihedus	1,3	0,8-1,2	1,3-1,6
Keemiline koostis	20%-60% nitroglütseriini sõltuvalt liigist naatriumnitraat, süsinikku sisaldav materjal, happevastane aine ja niiskus	20%-60% nitroglütseriini sõltuvalt liigist ammooniumnitraat, süsinikku sisaldav materjal, väävel, happevastane aine ja niiskus	20%-60% nitroglütseriini sõltuvalt liigist, želatiniseeritud nitrotselluloosis
Detonatsioonikiirus (km/s)	4-6	0,8-1,2	0,7-1,1
Tundlikkus	Kõrge	Kõrge	Kõrge

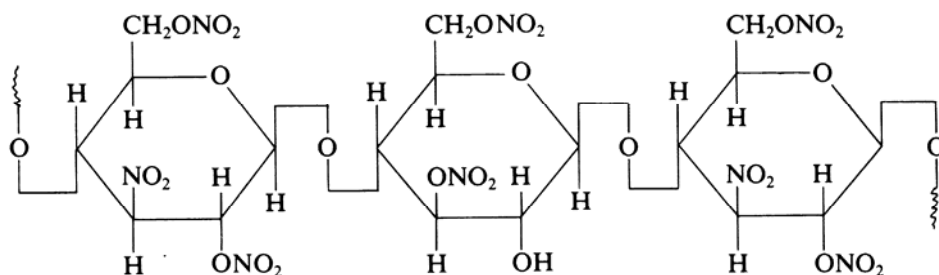
Hoolimata dünamiidi suhtelisest ohutusest võrreldes nitroglütseriiniga, sisaldab dünamiit siiski nitroglütseriini. Järelikult, kui ta plahvatab, tekitab ta sama suure plahvatusjõu, kui ekvivalentne hulk nitroglütseriini. Põlengutes dünamiit vahel ainult põleb; kuid põlengu kuumus võib esile kutsuda ka dünamiidi plahvatuse. Neil põhjustel ei tohi dünamiidipõlenguid kustutama minna.

1920-ndate kuni 1930-ndate aastateni oli dünamiit rahuaja eesmärkidel kõige sagedamini kasutatud lõhkeaine. Kuid sageli esines juhuslikke dünamiidiplahvatusi, eriti vana dünamiidi käsitsemisel. Ilmusid uued lõhkeained, mis olid kaugelt ohutumad transportida, hoida ja kasutada, võrreldes dünamiidiga. Need uued lõhkeained asendasid laias laastus dünamiidi; näitks olgu vee-geeli padrun.

USDOT reglementeerib dünamiidi transpordi 1.1D lõhkeainena. Õige ekpedeerimisnimetus on “Lõhkeaine, lõhkav (*blasting*), tüüp A”. Dünamiidi konteinerid sildistatakse LÕHKEAINE 1.1D; nende transpordi vahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.

11.12. Nitrotselluloos (*Nitrocellulose*)

Nitrotselluloos e.püroksüliin on lõhkeaine, mida toodetakse puuvilla reaktsioonil lämmastikhappega. Aine on polümeer³, mille keemiline ehitus sarnaneb järgmisega:



Väliselt on nitrotselluloos valge tahke aine, mis enne selle füüsilist muutmist sarnaneb puuvillaga. Selleks, et teda lõhkeainena kasutada, võib teda vormida, geeliks muuta, helvesteks teha või granuleerida või pulbristada ja teda võib kasutada kuivalt või niisutatult veega või etüülalkoholiga.

Kuiva nitrotselluloosi peetakse tavaliselt süttivaks lõhkeaineks⁴: s.o plahvatamise asemel ta süttib sageli. Ta leekpunkt on ainult 13°C. Nitrocelluloosi põlemisel praktiliselt suitsu ei teki; ta põlemisproduktid on süsinikmonooksiid, veeaur ja lämmastik, mitte lämmastikdioksiid. Nitrotselluloosi ja nitroglütseriini segu nimetatakse sageli suitsuta püssirohuks, sest kõik ta põlemisproduktid on värvitud. Kuivana on nitrotselluloos väga tundlik hõõrdumise suhtes ja ta on märkimisväärselt tule- ja plahvatusohtlik. Nitrotselluloos põleb kiiremini kui praktiliselt ükski tahke aine. Põlengu puhul võivad tonnid nitrotselluloosi minutite jooksul ära põleda.

Praktikas kohtame nitrotselluloosi kõige sagedamini väikerelvade laskemoona koostisosana, kuid teda kasutatakse sageli ka paiskelõhkeainena kahurilaskemoona koostises. Nitrotselluloos muutub orgaanilistes lahustites, nagu atsetoon ja etüülalkohol, geeliks. See on soodus omadus, sest nitrotselluloosgeeli saab vormida mitmesugusekujuliseks, mis lahusti äraaurumisel muutuvad tahkeks. Sel viisil valmistatakse nitrotselluloosi sisaldavat laskemoona. Kui nitrotselluloosi plaaneeritakse kasutada lõhkeainena lammutustöödel, kombineeritakse teda peaaegu alati mõne teise lõhkeainega, nagu nitroglütseriin.

Kitsamas mõttes nimetatakse püroksüliiniks 11 nitrogrupiga nitrotselluloosi $C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$, mis on vees ja lahustites praktiliselt lahustumatu. Lõhketöödel kasutatakse ka kolloodiumpuuvillaks nimetatud 9 nitrogrupiga nitrotselluloosi $C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$, mis lahustub küllalt hästi paljudes orgaanilistes lahustites. Püroksüliini tihedus on 1200 kg/m³, detonatsioonikiirus 4300 m/s, brisantsus 16 mm ning süttimistemperatuur 177 °C

USDOT reglementeerib nitrotselluloosi transporti mitmel viisil, nagu on kokku võetud tabelis 11.11.

Tabel 11.11. USDOTi poolt reglementeeritud nitrotselluloosivormid.

Vorm	Ohuklass
Nitrotselluloos, kuiv või niiske, kus on vett või alkoholi alla 20 massi%	Alajaotus 1.1D plahvatav
Nitrotselluloos, plastiline, mis sisaldab alla 18 massi% plastifikaatorit	Alajaotus 1.3C plahvatav
Nitrotselluloosi lahus, süttiv, lämmastikku alla 12,6 massi% ja nitrotselluloosi mitte üle 55%, leekpunkt alla 23°C	Süttiv vedelik
Nitrotselluloosi lahus, süttiv, lämmastikku alla 12,6 massi% ja nitrotselluloosi mitte üle 55%, leekpunkt mitte alla 23°C, kuid mitte üle 60,5°C	Süttiv vedelik

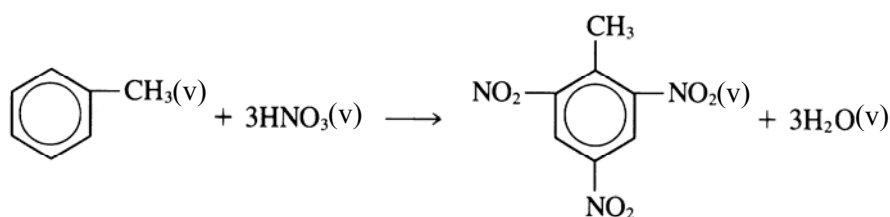
³ Tselluloosi võib nitreerida mitmesuguse astmeni. Siinkohal esitatud struktuur on täielikult nitreeritud tselluloos, mis kõige enam sarnaneb lõhkeainele nimetusega nitrotselluloos. See nitrotselluloosi vorm, mida kavatakse plastmassides kasutada, on vähem nitreeritud.

⁴ Kuna tselluloosi võib nitreerida mitmesuguse astmeni, võivad tekkida erinevad nitrotselluloosivormid. Iga vorm toimib tegelikult madala lõhkeainena. Vaatamata sellele, ohutuse tõstmiseks USDOT reglementeerib kuiva nitrotselluloosi transporti brisantne lõhkeainena.

Nitrotselluloos, modifitseerimata või plastiline, mis sisaldab alla 18 massi% plastifikaatorit	Alajaotus 1.1D plahvatav
Nitrotselluloos, mis on niisutatud mitte vähem, kui 25 massi% alkoholiga	Alajaotus 1.3C plahvatav
Nitrotselluloos alkoholiga, kus on alkoholi mitte vähem, kui 25 massi% ja lämmastikku alla 12,6 massi% kuivmassi kohta	Süttiv tahke aine
Nitrotselluloos, mis sisaldab mitte alla 18 massi% plastifikaatorit ja lämmastikku üle 12,6 massi% kuivmassi kohta	Süttiv tahke aine
Nitrotselluloos veega, vett mitte vähem, kui 25 massi%	Süttiv tahke aine

11.13. Trinitrotolueen (*Trinitrotoluene*) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$

2,4,6-Trinitrotolueen, TNT, ka tool on kahvatukollane tahke aine, kaubandulikul kujul siiski kollase kuni pruuni värvusega. Ta saadakse tolueni nitreerimisel, kasutades lämmastik- ja väävelhappe segu: viimane toimib katalüsaatorina. Trinitrotolueeni saamist märgib järgmine võrrand:



Trinitrotolueen on brisantne lõhkeaine. Lõhkeainena kasutamisel tuntakse teda rohkem TNT nime all. I ja II Maailmasõjas kasutati TNT lõhkeainena väga laialdaselt. Rahuajal on teda samuti palju kasutatud. näiteks kaevandamisel.

Trinitrotolueeni mõningad tähtsamad füüsikalised omadused on ära toodud tabelis 11.12.

Tabel 11.12. Trinitrotolueeni mõned füüsikalised omadused.

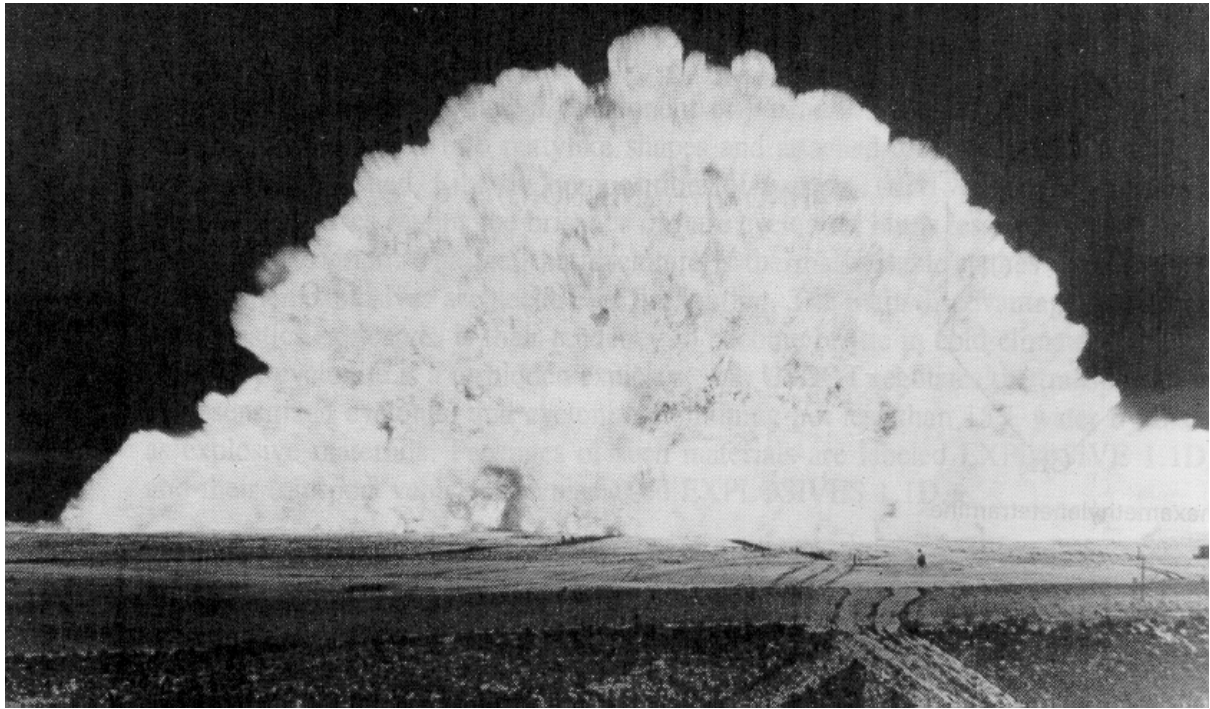
Tihedus, g/cm ³	1,59 (valatud) 1,45 (pressitud) 0,8 (granuleeritud)
Detonatsioonikiirus, km/s	5,1-6,9
TLV	1,5 ppm (nahk)
Sulamistäpp, °C	81
Tundlikkus	madal
Detonatsioonitemperatuur, °C	470

TNT on kolm suurepärasemad omadust, mis teevad ta väärtuslikuks kaubandusliku keemilise lõhkeainena:

1. *Brisantse lõhkeaine jaoks on ta ebatavaliselt vähetundlik soojusele, löögile ja hõõrdumisele.* Tegelikult väiksemad TNT hulgad põlenguisse sattudes lihtsalt põlevad ära. TNT ei plahvata tavaliselt muidu, kui samaaegselt ei aktiveerita väga suuri hulki. Joonis 11.3 näitab 500 tonni TNT plahvatust.
2. *Ta ei reageeri õhuniiskusega.* Seega, erinevalt nitroglütseriinist ta ei ole hüdrofüüsiv.
3. *Tal puudub omadus spontaanselt plahvatada,* isegi pärast aastatepikkust säilitamist. Seda tahket ainet võib isegi auruga sulatada, kusjuures pole vaja eriti karta plahvatuslikku lagunemist.

Viimane omadus on soodne plahvatavate segude valmistamisel, sest sula TNT võib segada teiste lõhkeainete ja oksüdeerijatega ning valada blokkidesse või mürsukestadesse. Üks selline segu koosneb 80 massiosast ammoniumnitraadist ja 20 massiosast TNT; seda nimetatakse *amatooliks*. Ta on leidnud laialdast kasutamist sõjandusliku ja tööstusliku lõhkeainena. Teised sellised segud on **tsükloniit** (koostis B) ja **tetrütool**.

Trinitrotolueen on allaneelamise, sissehingamise ja absorptsiooni puhul nahasse väga mürgine. Tervistkahjustavad mõjud ekspositsiooni puhul TNT on sarnased varem kirjeldatud nitroglütseriini mõjudele.

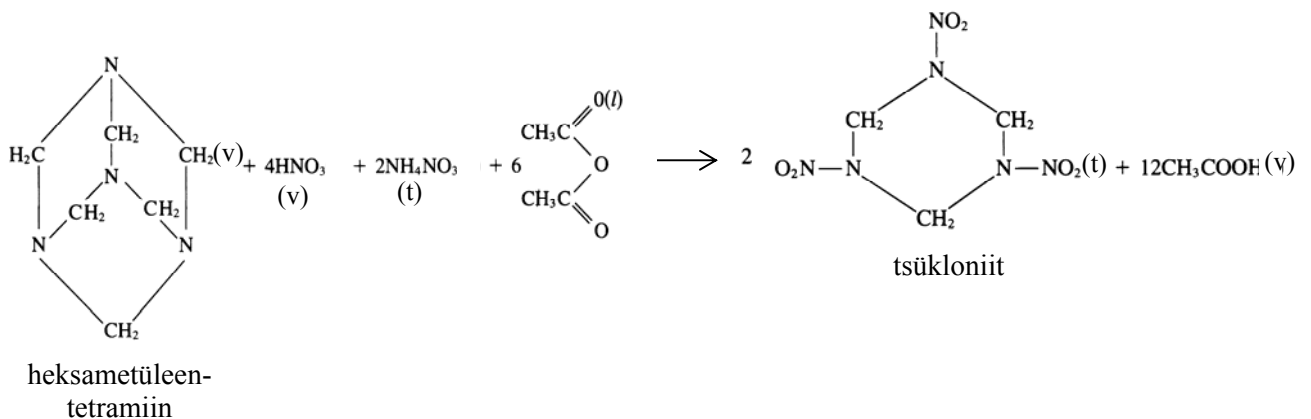


Joonis 11.3. 500 tonni trinitrotolueeni plahvatus.

USDOT reglementeerib trinitrotolueeni transporti nagu lõhkeaine transporti. Kuiv trinitrotolueen ja trinitrotolueen, mis sisaldab vähemalt 10 massi% vett on määratletud kui lõhkeained. Pakendid, mis sisaldavad kuiva trinitrotolueeni, või trinitrotolueeni, mis sisaldab kuni 30 massi% vett sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.

11.14. Tsükloniit (*Cyclonite*)

Lõhkeainet, mida tuntakse nimetuste all *tsükloniit*, *RDX* või *heksogeen*, nimetatakse keemiliselt kas tsüklotrimetüleentri-nitramiini või heksahüdro-1,3,5-trinitro-*s*-triasiiniks. Ta saadakse heksametüleen-tetramiinist, lämmastikhapest, ammoniumnitraadist ja atsetanhüdriidist järgmise võrrandi kohaselt:



Tsükloniit on valge tahke aine; mõned ta füüsikalised omadused on esitatud tabelis 11.13.

Tabel 11.13. Tsükloniidi mõningad füüsikalised omadused.

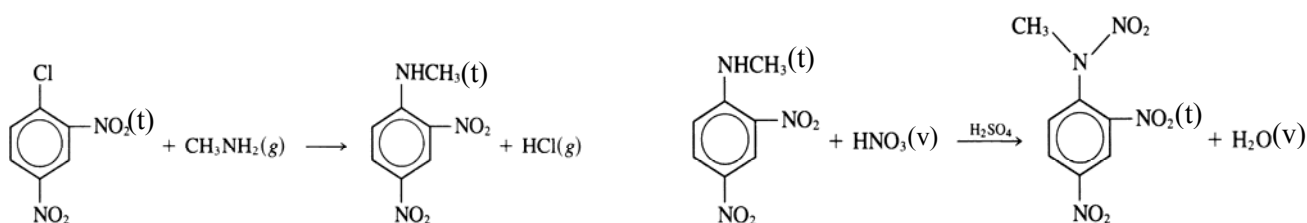
Tihedus, g/cm ³	1,2 (lahtine) 1,6 (pressitud)	Sulamistäpp, °C	202
Detonatsioonikiirus, km/s	6,8-8,0	Detonatsioonitemperatuur, °C	197
Tundlikkus	kõrge		

Lõhkeainena on tsükloniit ligikaudu 1,5 korda võimsam kui TNT. Puhta ainana on ta väga tundlik plahvatusliku lagunemise osas. Kui aga tsükloniiti segada meevahaga, saavutab ta termilise stabiilsuse isegi juhuks, kui teda eksponeerida kõrgetele temperatuuridele. Meevaha toimib trinitrotoleenile nagu desensibilisaator.

Tsükloniiti kasutati II Maailmasõjas segatuna meevahaga erinevates proportsioonides pommide lõhkelaenguna. Kaks segudest on seni kasutusel. **Segu A** on 91 massi% tsükloniidi ja 9 massi% meevaha segu. Detonatsioonikiiruse osas on see segu esikohal kaubanduslike lõhkeainete hulgas. 1-tonnises pommis lõhkeb see laeng umbes ¼ millisekundi jooksul. See suhteliselt suur detonatsioonikiirus toob kaasa tohutu lõhkejõu. **Segu B** on 60 massi% tsükloniidi, 40 massi% trinitrotolueeni ja 1 massi% meevaha segu. Kahurimürskudes on see segu põhiliselt asendanud segu A.

Tsükloniit on **plastiliste lõhkeainete** peakomponent. Neid lõhkeaineid on lihtne sulatada kiitaoliseks ja kinnitada lammutamisele minevate hoonete külge. Samuti kui tsükloniidi segud meevahaga, säilitavad tsükloniidi plastilised lõhkeained puhta tsükloniidi purustusjõu, kuid on vähem tundlikud soojuse, löökide ja hõõrdumise suhtes. Asjaolu, et tsükloniit on termiliselt stabiilne, teeb ta võimalikult kasulikuks juhul, kui lõhkeaineid vajatakse võitluses tulega. Suurim plastiliste lõhkeainete puudus on asjaolu, et külmas kliimas muutuvad nad hapraks.

Kuiv tsükloniit on keelatud lõhkeaine; kuid USDOT reglementeerib desensibiliseeritud tsükloniidi ja mitte alla 15 massi% vett sisaldava tsükloniidi kui lõhkeained. Pakendid, mis sisaldavad kuiva trinitrotolueeni, või trinitrotolueeni, mis sisaldab kuni 30 massi% vett, sildistatakse lõhkeainena. Pakendid, mis sisaldavad neis materjale, sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.



11.15. Tetrüül (*Tetryl*)

Tetrüülina tuntud lõhkeaine keemiline nimetus on 2,4,6-trinitrofenüülmetüülnitramiin. Seda toodetakse kloro-2,4-dinitrobenseeni ja metüülamiini reaktsiooniproducti ntreerimisel järgmise võrrandi kohaselt:

Tetrüül on kollane tahke aine; Mõned teised füüsikalised omadused on toodud tabelis 11.14.

Tabel 11.14. Tetrüüli mõningad füüsikalised omadused.

Tihedus, g/cm ³	1,45 (pressitud)
Detonatsioonikiirus, km/s	7,0
Tundlikkus	kõrge
Sulamistäpp, °C	130
Detonatsioonitemperatuur, °C	260

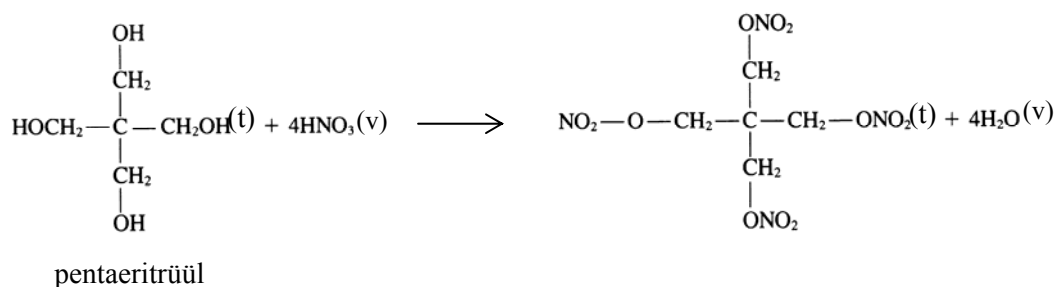
II Maailmasõjast alates on tetrüül olnud standartne keemiline lõhkeaine, mida on kasutatud Ameerika sõjaväes võimendina kahurilaskemoonas; s.o tetrüül toimib initsieeriva agendina vähem tundlike lõhkeainete juures. Tetrüül on väga tundlik soojuse, löögi ja hõõrdumise suhtes. Ta plahvatab kiirusega ligikaudu 7 500 m/s.

Tetrüüli võib segada sulatatud trinitrotolueeniga ja vähese hulga grafiidiga, kusjuures saadakse lõhkeaine nimetusega tetrütööl. Seda lõhkeainet kasutatakse aeg-ajalt lõhkelaenguna kahurvälaskemoonas.

USDOT reglementeerib tetrüüli transpordi kui lõhkeaine transpordi. Pakendid, mis sisaldavad tetrüüli, sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.

11.16. PETN (*PETN*)

Lõhkeaine, mis on kaubanduslikult tuntud kui *PETN* (hääldatakse “pettin”) on keemilise nimega pentaeritruüoltetranitraat. Seda saadakse pentaeritruüli nitreerimisel järgmise võrrand järgi:



PETN on valge tahke aine, tema mõned teised füüsikalised omadused on toodud tabelis 11.15.

Tabel 11.15. PETNi mõningad füüsikalised omadused.

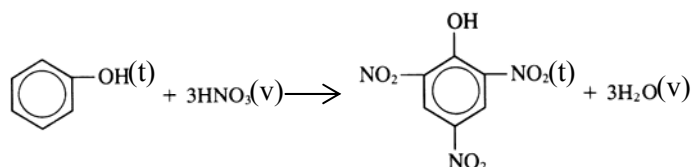
Tihedus, g/cm ³	1,6 (pressitud)
Detonatsioonikiirus, km/s	7,92
Tundlikkus	kõrge
Detonatsioonitemperatuur, °C	210

Lõhkeainena on PETN peaaegu sama võimas kui tsükloniit. Nagu tetruülgi, on ta mõnikord võimendiks (buusteriks) kahurväe laskemoonas, kuid kõige sagedamini kohtame teda **primakordi** (*primacord*) vormis, mis on sütik, mis koosneb tekstiili mässiitud PETNi südamikust.

Kuiv PETN on keelatud lõhkeaine; kuid USDOT reglementeerib desensibiliseeritud PETNi kui lõhkeaine. Pakendid, mis sisaldavad selliseid PETNi vorme, sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.

11.17. Pikriinhape (*Picric Acid*) C₆H₂(NO₂)₃OH

Pikriinhape on 2,4,6-trinitrofenooli triviaalne nimetus..Ta saadakse fenooli nitreerimisel järgmise võrrandi järgi:



See on toatemperatuuril kollane tahke aine. Teda nimetatakse ka miinikollaseks. Pikriinhapet kasutatakse tööstuses lõhkeainena ja kangaste värvimiseks.

Lõhkeainena on pikriinhape ainult veidi tundlikum plahvatusliku lagunemise osas kui TNT; ta on samuti peaaegu sama stabiilne kui TNT. Teisest küljest, pikriinhape reageerib teatud metalliliste ühenditega, moodustades sooli, mida nimetatakse **pikraatideks**. Rauda, seatina, nikli ja tsiingi pikraadid on ohtlikult tundlikud plahvatusliku lagunemise mõttes; näiteks, kuiv raud(III)pikraat on plahvatustundlikkuse suhtes sarnane PETNiga. Seega, kui pikriinhapet ennast on suhteliselt ohutu käsitseda, võib metallipikraatide juuresolek lisanditena pikriinhappes tekitada juhusliku plahvatuse.

Teine pikraat, mis on potentsiaalselt kasulik keemilise lõhkeainena, on ammooniumpikraat. See aine on sama stabiilne, kui pikriinhape, vajades plahvatuse tekkeks primaarset lõhkeainet.

Pikriinhape on väga mürgine. Allaneelamisel põhjustab ta inimesel iiveldust, oksendamist, kõhulahtisust, valusid maos, sügelust ja nahahäireid.

USDOT reglementeerib kuiva pikriinhappe ja vähem kui 30 massi% vett sisaldava pikriinhappe transporti nagu lõhkeaine transporti.. Pakendid, mis sisaldavad selliseid pikriinhappe vorme, sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D. USDOT reglementeerib

üle 30 massi% vett sisaldava pikriinhappe transporti nagu nagu süttiva tahke aine transporti. Pakendid, mis sisaldavad selliseid pikriinhappe vorme, sildistatakse SÜTTIVAD TAHKED AINED; nende transpordivahendid sildistatakse SÜTTIVAD TAHKED AINED (*Flammable Solid*).

11.18. Primaarsed lõhkeained

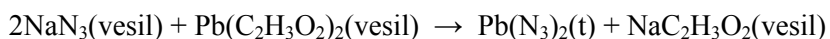
Kolme keemilist lõhkeainet kasutatakse sageli detonaatorites ja kaitsmetes detonatsioonilaine tekitamiseks, mis vallandaks võimendi või lõhkelaengu. Need on elavhõbefulminaat, seatinaasiid ja seatinastüfnaat; kõik need on kõrged lõhkeained. Nende füüsikalised omadused on ära toodud tabelis 11.16. Kõik nad on tundlikud soojuse ja löögi suhtes. Neid kasutatakse detonaatorikapslites, mürskudes, padrunites ja detonaatorites. Et need primaarsed lõhkeained on elavhõbeda- ja seatinaühendid, on nad väga mürgised ained.

Tabel 11.16. Mõningate primaarsete lõhkeainete füüsikalisi omadusi.

	Tihedus, g/cm ³	Detonatsiooni-temperatuur, °C	Detonatsiooni-kiirus, km/s
Elavhõbefulminaat	3,6	180	4,7
Seatinaasiid	4,0	350	5,1
Seatinastüfnaat	2,5	267	4,8

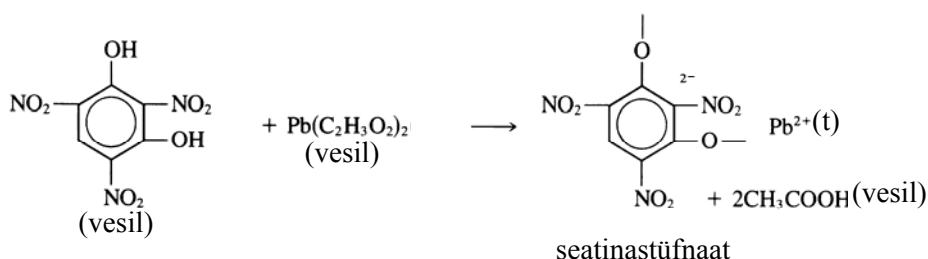
Elavhõbefulminaat ehk paukelavhõbe on elavhõbe(II)tsüanaadi tavanimi; ta keemiline valem on **Hg(CNO)₂**. Teda saadakse lämmastikhappe lahuse valamisel elavhõbe(II)nitraadi lahusesse etüülalkoholis, kuid vastav keemiline reaktsioon pole täpselt teada. Elavhõbefulminaat on valge kuni halli värvusega tahke aine. Ta detoneerub süttimisel. Süttimistemperatuur on 160°C, tihedus on 1600 kg/m³. Plahvatus tekib juba kristalli kriimustamisel või murdmisel. Niiskuse toimel reageerib ta alumiiniumiga (Al), moodustades plahvatusohtliku alumiiniumfulminaadi, mistõttu ei tohi teda paigutada alumiiniumkesta. Teda kasutatakse detonaatorite primaarlõhkeainena.

Seatinaasiidi keemiline valem on **Pb(N₃)₂**. Ta on värvitu aine ja teda valmistatakse naatriumasiidi ja seatinaatsetaadi reaktsioonil, nagu näitab järgnev võrrand:



Tema tihedus on 4600 kg/m³, detonatsioonikiirus 5300 m/s, süttimistemperatuur 330°C (NB! Süttimisega kaasneb detonatsioon). Niiskuse mõjul reageerib ta vasega (Cu), moodustades plahvatusohtliku vaskoksiidi, mistõttu ei tohi teda paigutada vaskkesta. Ka teda kasutatakse detonaatorite primaarlõhkeainena.

Seatinastüfnaat (*Lead Styphnate*) on seatinatrinitroresortsinaadi ametlik nimetus. Ta saadakse seatinaatsetaadi reaktsioonil trinitroresortsiiniga (stüfhappega – *Styphic Acid*), nagu kirjeldab järgmine võrrand:



See on kollakas-oranž tahke aine.

USDOT on spetsiifiliselt määratlenud seatinaasiidi ja seatinastüfnaadi keelatud lõhkeainetena. Kui need primaarsed lõhkeained on aga niisutatud, siis USDOT reglementeerib nende transpordi samuti kui lõhkeainete transpordi. Pakendid, mis sisaldavad kas elavhõbefulminaati või seatinaasiidi ja seatinastüfnaati, mille veesisaldus on väiksem kui 20 massi% või mis on segatud vee ja alkoholiga, sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D; nende transpordivahendid sildistatakse LÕHKEAINED 1.1D.

KASUTATUD ALLIKAD JA NORMATIIVMATERJALID

Kasutatud allikad

- Ahrens, G. 1979. Giftgesetz und Giftverkehr. Leipzig
- Aleksandrov, V. jt. 1990. Otravljajuštšije veštšestva. Moskva
- Aruküla, H., Eigo, L., Joosep, E., Reinsalu, E. 1980. Puur- ja lõhketööd. Tallinn
- Baltic Hazardous Substances Report. 2003. Baltic Environmental Forum
- Christjanson, P. 2001. Polümeeriaduse alused. Tallinn: TTÜ
- Drystale, D. 2003. Tulekahju dünaamika. Päästeõpik. Tallinn: Sisekaitseakadeemia
- Emergency Response Guidebook. 1996, 2000. US Department of Transportation
- Everett Langford R. 2004. Introduction to Weapons of Mass Destruction. Radiological, Chemical and Biological
- Fire Service Manual, Vol 1. Physics and Chemistry for Firefighters. 2001. London: HM Fire Service Inspectorate
- Gefahrguttransport nach dem neuen ADR/RID, WEKA MEDIA GmbH. 2001. Augsburg
- Hawley, C. 2000. Hazardous Materials Response and Operation. Delmar
- Inimese füsioloogia. 1974. Tallinn,
- Karik, H., Truus, K. 2003. Elementide keemia. Tallinn
- Keemiariski juhtimine – käsiraamat kemikaale kasutatavatele ettevõtetele. 2003. Riia: Balti Keskkonnafoorum
- Kingsepp, G. 1963. Farmakoloogia. Tallinn
- Koroltšenko, A., Koroltšenko, D. 2004. Požarno-vzrõvoopasnostj veštšestv i materialov i sredstv ih tušenija, tom 1, tom 2. Moskva
- Kutsar, K. 1994. Bioloogilised ründevahendid. Tallinn: Eesti Riigikaitse Akadeemia
- Kutsar, K. 1994. Mürkainete bioloogiline toime ja mürgistuskahjustused. Tallinn: Eesti Riigikaitse Akadeemia
- Kutsar, K. 1994. Radioaktiivse kiirguse bioloogiline toime ja kiirguskahjustused. Tallinn: Eesti Riigikaitse Akadeemia
- Loit, A., Jänes, H. 1984. Toksikoloogia. Tallinn
- Meyer, E. 1990. Chemistry of Hazardous Materials, 2nd Ed. Englewood Cliffs
- Mjasnikov, V. pod. red. 1989. Zaštšita oružija massovogo poraženija”. Moskva
- Rahvusvaheliste seminaride “Keemiariskid” I ja II materjalid, Akademie für Notfallplanung u. Zivilschutz. 2000, 2002. Bad Neuenahr-Ahrweiler
- Raudsepp, H. 1967. Orgaaniline keemia. Tallinn
- Saarma, J. 1989. Narkoloogia. Tallinn
- Spravotšnik “Pozarno-vzrõvoopasnost veštšestv i materialov i sredstva ih tušenija” tom 1-2. 1990. Moskva
- Spravotšnik Dzeins po himitšeskoj i biologitšeskoj zaštšite. 2004. USA: Jane`s Information Group
- Sügis, A. 1996. Radioaktiivsuse väliraamatuke. Tallinn
- Talvik, A. T. 1996. Orgaaniline keemia. Tallinn
- Tint, P. 1998. Kemikaalide ohutu käitlemine. Tallinn
- Tomberg, T. 1998. Lõhketööd. Tallinn: TTÜ Mäeinstituut
- USA Justiitsministeeriumi FBI seminaride “Massihävitused” materjalid. 2001, 2002, 2003. Tallinn: Sisekaitseakadeemia

Kasutatud normatiivmaterjalid

Eesti Kiirguskeskuse kodulehekül <http://www.envir.ee/kiirgus>

Ioniseeriv kiirgus. Inimene kiirgusväljas. Käitumine kiirgushädaolukorras. 2005. Tallinn: Eesti Kiirguskeskus

Keemiliste ainete ohukaardid, 1999. Riigi Päästeamet, Tehniline Uurimiskeskus

Kemikaalide Teabekeskuse kodulehekül <http://www.ktk.ee>

Kemikaaliseadus ja selle juurde kuuluvad seadusaktid, seminari materjalid, 2003. Tallinn: OÜ Maiktus,

Ohtlikud kemikaalid ja ettevõtte ohtlikkus, 2003. Tallinn: Tehnilise Järelevalve Inspektsioon

Päästeameti Demineerimiskeskuse õppematerjalid, 2005. Tallinn

Päästeameti kodulehekül: <http://www.rescue.ee>

R- ja S-laused, vt <http://ecb.jrc.it/esis/>

Tehnilise Järelevalve Inspektsiooni kodulehekül <http://www.tji.ee>