

ETTEVALMISTUS KEEMIAOLÜMPIAADIKS II

ÜLESANDED VALEMITE MÄÄRAMISE KOHTA III

SÜSTEMAATILINE LÄHENEMINE LAHENDAMISELE

Kõikvõimalikud lihtsustamised ja eeldused on eelkõige vajalikud aja säästmiseks. Mõnikord lihtsustamise või eelduse abil lahendamine on mitte ainult mõistlik, vaid ka ainus võimalus. Tavaliselt on olemas ka üldisem lahendamise võimalus, mis on aeganõudev, kuid samal ajal kindlam. See on viidud kõikide võrrandi muutujate süstemaatilisele loendamisele:

$$M(E) = \frac{m}{n} \cdot \frac{\omega(E)}{1 - \omega(E)} \cdot M(E^*)$$

Samas on ilmtingimata vaja kontrollida kõikvõimalikud m ja n väärtused valemiga $E_n E_m^*$, kus E^* võib olla nii aatomite grupp, näiteks CO. Soovitav on koostada mustandis tulemuste tabel. Tabel aitab aega kokku hoida lahenduste kontrollimisel olukorras, kus õiget vastust pole õnnestunud leida mõne vea tõttu. Seepärast tuleb ka mustand koostada hoolikalt, kuid samal ajal selle vormistamisele liigset aega kulutamata.

Süstemaatiline lähenemine võib tunduda ebavajalik piirkondlike ja vabariiklike voorude ülesannete lahendamisel, kuid see on ilmtingimata vajalik rahvusvaheliste olümpiaadide ülesannete lahendamisel.

ÜLESANNE 1

Stabiilse soola kristallhüdraat sisaldab 2,79% H; 9,97% C ja 38,48% elementi **A**. Kristallhüdraadi kuumutamisel 800 °C juures moodustub oksiid hapnikusisaldusega 14,73%. Kuumutamisel madalamal temperatuuril moodustub ühend, mis sisaldab 5,80% C; 67,13% elementi **A** ja 27,07% O. Leidke kristallhüdraadi valem.

LAHENDUS:

Elemendi **A** molaarmassi oksiidis koostisega $A_x O_y$ võib leida valemiga:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{\omega(\mathbf{A})}{\omega(\mathbf{O})} \cdot 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{y}{x} \cdot \frac{85,27\%}{14,73\%} \cdot 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

| $\frac{y}{x}, x = 1, 2$ | $M(\mathbf{A}) \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ | Element |
|-------------------------|---|---------|
| 0,5 | 46,3 | – |
| 1 | 92,6 | Nb |
| 1,5 | 138,9 | La |
| 2 | 185,2 | Re |
| 2,5 | 231,6 | Pa |
| 3 | 277,7 | – |

Kui $x=2$ ja $y=3$ saame **A** molaarmassiks $138,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ mis vastab La (lantaani) molaarmassile. Lantaanoksiid on La_2O_3 .

Kristallhüdraadi ja vahesaaduse empiirilised valemid võib leida elementide protsendilise sisalduse järgi: $(\text{LaC}_3\text{O}_{11}\text{H}_{10})_m$ ja $(\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_7)_n$. Tõenäoliselt on kristallhüdraat mingisuguse orgaanilise happe sool, vahesaadus on aga karbonaat. Sobiv orgaaniline hape on oblikhape, sellele vastab soola $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Vahesaaduse valem on $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$.

Nüüd vaatame ülesandeid, milles on aine protsendilise koostise asemel antud aine mass.

ÜLESANNE 2

0,300 g lihtainet **A** soojendati kloori voolus; jahutamisel jääga koguti vastuvõtjasse 1,06 g roosakat tahket ainet **B**. Valge ühend **C**, mis saadi ühendi **B** kuumutamisel, lahustati väikeses koguses vees. Lahus aurutati kuivaks ja saadi tahke aine **D**. Ühendit **D** kuumutati temperatuuril üle $400\text{ }^\circ\text{C}$ ja saadi 0,403 g valget tahket ainet **F**. Ainet **F** kuumutati vesiniku voolus ja saadi 0,300 g esialgset ühendit **A**.

Määrake ained **A–F**.

LAHENDUS:

Ülesande tekstis lähtuvalt on lihtaine **A** metall, **B** kloriid ning **F** oksiid.

Oksiidide puhul on valem $M(\mathbf{A})$ arvutamiseks järgmine:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{\omega(\mathbf{A})}{\omega(\text{O})} \cdot 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Kirjutame valemi ümber:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300}{0,403 - 0,300} \cdot 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300}{0,403 - 0,300} \cdot 16,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

| $\frac{y}{x}, x = 1, 2$ | $M(\mathbf{A}) \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ | Element |
|-------------------------|---|---------|
| 0,5 | 23,3 | Na |
| 1 | 46,6 | – |
| 1,5 | 69,9 | Ga |
| 2 | 93,2 | Nb |
| 2,5 | 116,5 | – |
| 3 | 139,8 | Ce |

Kui $x=2, y=3, M(\mathbf{A})=69,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Kloriidide puhul on valem $M(\mathbf{A})$ arvutamiseks järgmine:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{\omega(\mathbf{A})}{\omega(\text{Cl})} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Taaskord kirjutame valemi kujul:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300}{1,06 - 0,300} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300}{1,06 - 0,300} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Kui $x=1, y=5, M(\mathbf{A})=70,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Järelikult on element **A** gallium, ühend **B** on kloriid GaCl_5 ; ühend **C** on kloriid GaCl_3 ; ühend **D** on hüdroksiid $\text{Ga}(\text{OH})_3$; ühend **F** on oksiid, Ga_2O_3 .

Pole üllatav, et galliumi oksüdatsioonaste on 5. See on võimalik tänu doonor-aktseptor sidemele. Sarnaselt NH_3 -ga, mis moodustab $[\text{H}_3\text{N}:\text{H}]^+$, moodustab GaCl_3 -ga ühendit $\text{Cl}_3\text{Ga}:\text{Cl}_2$, kus Cl on doonor ja Ga on aktseptor.

Viimase ülesande näitel on näha, et mida kõrgem on olümpiaadi tase, seda keerulisemad võivad olla nii lahendus kui ka ülesande andmed. Kusjuures keeruline on see just keemia seisukohast, ning seda ülesannet pole võimalik lihtsasti lahendada pelgalt keemiaalaseid süllogisme kasutades. Sellisel juhul on lahenduse võtmeks kõige "lihtsama" aine, tavaliselt oksiidi või elemendi, valemi leidmine. Nüüd, kui te teate, et selle "võtme" leidmiseks on vajalik süstemaatiline

lähenemine ja oskate teha lihtsustusi ja eeldusi, on lootust, et rasked ülesanded saavad teile jõukohasteks.

Alljärgneva eesmärk on tutvustada olümpiaadiülesannetes enim kasutustleidvate elementide mõningaid reaktsioone ning ühendeid selleks, et osata leida arvutuste tulemusel saadud elementide valikust just see, mis on antud ülesande jaoks sobivaim.

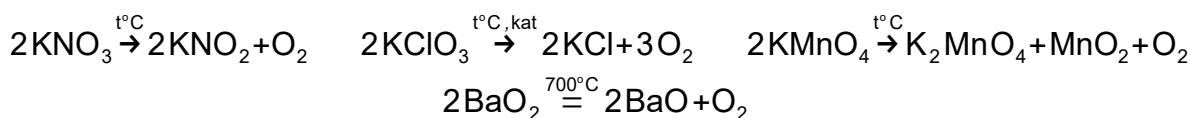
HAPNIK

Hapnik on aktiivne mittemetall, mis oma elektronegatiivsuse poolest jääb alla ainult fluorile. Enamasti ühendites o.a. -II, kuid esineb ka erandeid. Näiteks:

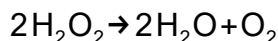
Na_2O_2 - naatriumperoksiid, H_2O_2 - vesinikperoksiid (o.a. -I), KO_2 - kaaliumsuperoksiid (o.a. -0,5) ja mõningad hapniku fluoriidid nagu OF_2 - hapnikdifluoriid (o.a. II) ning O_2F_2 - dihapnikdifluoriid (o.a. I).

Lihtainena on O_2 suhteliselt püsiv kaksiksideme ja väikeste mõõtmete tõttu. See on ka põhjuseks, miks on hapniku keemiline aktiivsus palju väiksem, kui elektronegatiivsuse järgi võiks arvata. Kuumutamisel on hapnik tugev oksüdeerija, mis reageerib enamiku lihtainetega.

Hapnikku on võimalik saada mõningate soolade kuumutamisel:



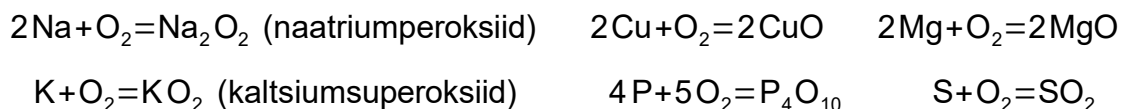
Samuti ka vesinikperoksiidi lagunemisel:



Hapnikule on iseloomulik moodustada binaarseid ühendeid – okside. IA ja IIA rühma metallide oksiidid ja superoksiidid on valged. Erinevaid värvusi võivad omada d-metallide ja teiste A-rühma elementide oksiidid. Mittemetallioksiididest esinevad tavatingimustel gaasilises olekus süsiniku, lämmastiku ja väävli oksiidid ning samuti osa halogeenioksiidid. Gaasid pole räni, fosfori, boori, arseeni oksiidid, lisaks veel mõningad halogeenioksiidid.

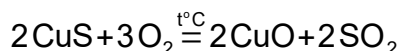
Oksiide võib saada:

Metall/mittemetall+hapnik:

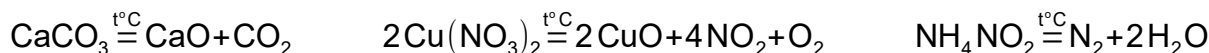


NB! loonilise sideme esinemisel hapnikuühendeis (IA ja IIA rühm) eristatakse: oksiidioone O^{2-} (CaO, K_2O , MgO) peroksiidioone O_2^{2-} (BaO_2 , Na_2O_2), superoksiidioone O_2^- (KO_2 , RbO_2)

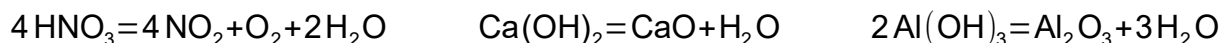
Binaarsete ühendite kuumutamisel hapniku juuresolekul:



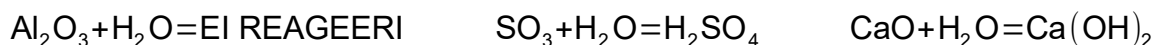
Nitraatide, nitritite ja karbonaatide (v.a. leelismetallide karbonaadid) termilisel lagunemisel:



Lisaks lagunevad osa hüdrosiide (**mitte LEELISMETALLID alates naatriumist**) ja happed kuumutades:



Oksiididest reageerivad veega tugevalt aluselised ning paljud happelised oksiidid. Neutraalsed ja amfoteersed oksiidid veega **EI** reageeri:

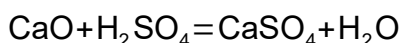


Tugevalt aluseliste oksiidide (leelis- ja leelismuldmetallide oksiidid) reaktsioonil veega tekib **hüdrosiid**.

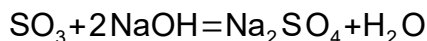
Nõrgalt aluselised oksiidid (näiteks MnO, FeO ja CuO) veega ei reageeri

Happeliste oksiidide (v.a. SiO_2) reaktsioonil veega tekib **hape**.

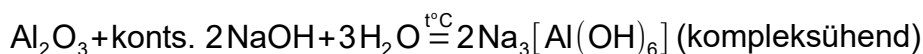
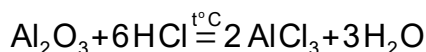
Aluselised oksiidid reageerivad **happega** andes soola:



Happelised oksiidid reageerivad **alusega** andes soola:



Amfoteersed oksiidid reageerivad kuumutamisel nii **aluste** kui **hapetega**:



Tuntumad amfoteersed oksiidid on Al_2O_3 ja ZnO.

Mõningad oksiidid, kus teisel elemendil on tavapärasest kõrgem oksüdatsiooniaste, võivad käituda tugevate oksüdeerijatena nt. PbO_2 ja MnO_2 :

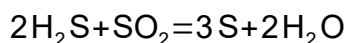


VÄÄVEL

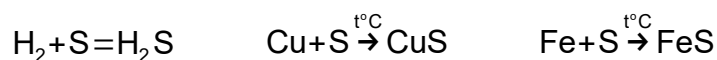
Väävel on suhteliselt aktiivne mittemetall, mis võib käituda nii oksüdeerijana kui redutseerijana. Peamised oksüdatsiooniastmed on **-II, 0, (II), IV, VI**.

Lihtainena esineb mitme allotroobina, millest kõige püsivamad koosnevad S_8 molekulidest. Lihtainena vees praktiliselt ei lahustu ega reageeri.

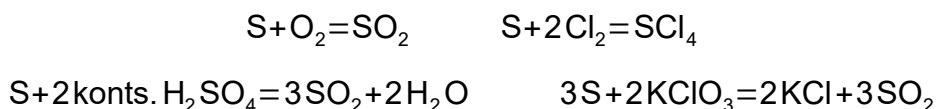
Looduses leidub väävlit ehedana, kuid laboris on võimalik saada reaktsioonil:



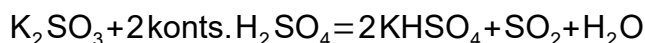
Väävel käitub **oksüdeerijana** kuumutamisel **mitmete metallide ja vähemaktiivsete mittemetallidega**.



Redutseerijana käitub väävel kuumutamisel **aktiivsemate mittemetallidega** ning reaktsioonil **tugevate oksüdeerijatega**:

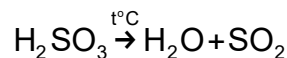


Vääveldioksiid SO_2 – terava lõhnaga happeliste omadustega mürgine gaas, mis on termiliselt väga püsiv. Tekib väävli põletamisel. Laboris saadakse sulfitile kontsentreeritud väävelhappe lisamisega:



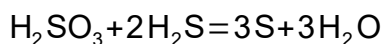
Ülekaalus redutseerivad omadused: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$

Väävlishape H_2SO_3 – on ebapüsiv hape, mis laguneb kuumutamisel:



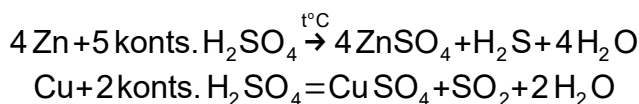
Väävlishape oksüdeerub kergesti, minnes juba õhuhapniku toimel aeglaselt üle väävelhappeks: $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Samal ajal väga tugevate redutseerijate nt HI või H_2S juuresolekul on oksüdeerija:

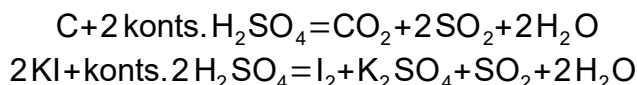


Vääveltrioksiid SO_3 – tugev oksüdeerija, mida saadakse SO_2 oksüdeerumisel kõrgel temperatuuril, kasutades katalüsaatorina Pt või V_2O_5 .

Väävelhape H_2SO_4 – viskoosne õlitaoline vedelik. Kontsentreeritud väga tugev oksüdeerija, mis redoksreaktsiooni käigus läheb üle SO_2 , S või H_2S . Mida aktiivsem on reaktsioonil osalev metall ning mida kõrgem temperatuur, seda madalama oksüdatsiooniastmega saadus tekib. Näiteks:



Kontsentreeritud väävelhappe oksüdeerib kuumutamisel ka mitmeid mittemetalle ning Br^- ja I^- vabaks halogeniidiks:



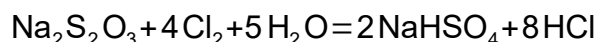
Lahjendatud väävelhappe reageerimisel metalliga käitub oksüdeerijana H^+ ioon:



Divesiniksulfiid H_2S – väga tugev redutseerija. Väga mürgine ning iseloomuliku mädamunalõhnaga.

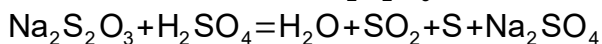


Tioväävelhape $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – suhteliselt tugev hape, mis on tavatingimustel väga ebapüsiv. Tioväävelhappe soolad on kasutusel nii fotograafias, meditsiinis kui ka jodomeetrias. Tiosulfaatidel on ülekaalus redutseerivad omadused, kuid omab ka oksüdeerivaid omadusi:



Saadakse sulfitite keetmisel väavli segus: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Lagunevad kergesti: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



Naatriumtiosulfaati kasutatakse jodomeetrias: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

(naatriumtetrataat).

RÄNI

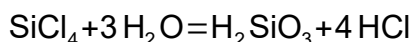
Kristalliline räni on hõbehall metallilise läikega kõva ja habras aine. Amorfne räni on pruunikas pulber. Põhiline looduslik mineraal SiO_2 on liiva põhikomponent. Räni tihedus on vedelas olekus suurem kui tahkes ning toatemperatuuril on keemiliselt passiivne pooljuht.

Räni saadakse kõrgel temperatuuril ränidioksiidist: $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ või magneesiumit redutseerijana kasutades: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$

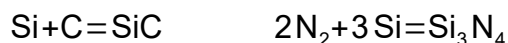
Enamasti reaktsioonides käitub **redutseerijana**.

Toatemperatuuril reageerib räni ainult fluoriga: $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$

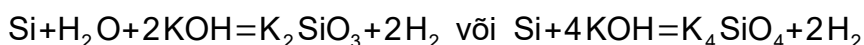
Räni halogeniidühendite reaktsioonil veega tekib metaränihape:



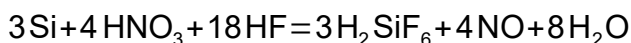
Väga kõrgetel temperatuuridel reageerib nii lämmastiku kui süsinikuga:



Räni reageerib energiliselt leelistega, mille tulemusena tekivad silikaadid.

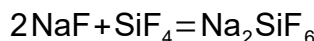


Räni reageerib ka lämmastikhappe ja vesinikfluoriidhappe segus:

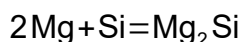


Heksafluororänihapet saab ka reaktsioonil: $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6$

Heksafluororänihapete sooli on võimalik saada reaktsiooni:

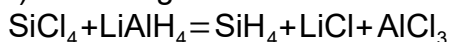


Aktiivsete metallidega reageerides on räni oksüdeerija, tekivad silitsiidid:

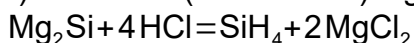


Räni moodustab hüdrüidi SiH_4 :

1) sänihalogeniidi reaktsioonil liitiumalumiiniumhüdrüidiga



2) silitsiidide (räni o.a. -IV) lagundamisel hapete või leelistega

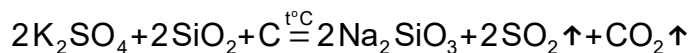
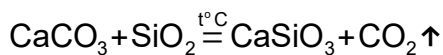


SiH_4 süttib õhus : $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, kuid aluselistes lahustes moodustab silikaadi $\text{SiH}_4 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$.

Leeliste reageerimisel SiO_2 -ga sulas olekus tekivad silikaadid, mis tekivad aeglaselt ka kuuma kontsentreeritud leeliste korral:



Silikaate saab ka soolade reageerimisel sulaolekus ränidioksiidiga, avalduvad ränidioksiidi happelised omadused ning gaasina eraldub soola aniooni kuulunud element:



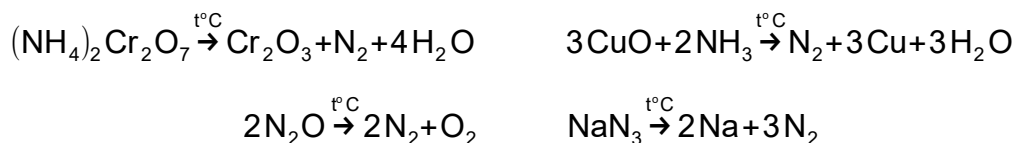
LÄMMASTIK

Lämmastik on tüüpiline mittemetalliline element, mis jääb elektronegatiivsusest alla ainult hapnikule ja fluorile ning on võrreldav klooriga. Tavaliselt moodustab ühendeid, kus sidemete arv on 3. Erandiks on ammooniumühendid, kus lämmastikul on neli sidet. Looduslikest mineraalidest on olulisemad tšii salpeeter (NaNO_3), india salpeeter (KNO_3) ning norra salpeeter ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Lihtainena on lämmastik värvusetu, lõhnata gaas. N_2 on vähe polariseeritav ning kolmiksideme tõttu on erakordselt püsiv.

Saamine: Laboris NH_4NO_2 kuumutamisel: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Täiendavalt:

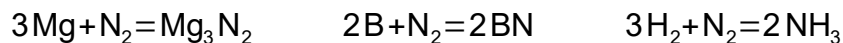


Lämmastiku sidumine lihtainest teistesse ühenditesse on keerukas:

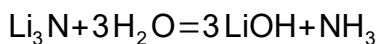
- Haberi protsess: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}, \text{kat}} 2\text{NH}_3$
- Tsüaanamiidi meetod:



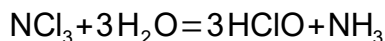
Kõrgel temperatuuril oksüdeerib lämmastik paljusid metalle ning mittemetalle, tekivad **nitriidid** (lämmastiku o.a. -III):



Aktiivse metalli nitriidi reageerimisel veega tekib **vastav hüdroksiid ja ammoniaak**:

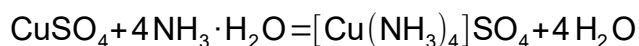


Aktiivse mittemetalli nitriidi reaktsioonil veega tekib **hape ja ammoniaak**:

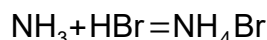


Amfoteersed ning **vähemaktiivsete mittemetallide** nitriidid on keemiliselt püsivad ja veega ei reageeri.

Ammoniaak NH_3 – terava hingematva lõhnaga gaas. Kõige paremini vees lahustuv gaas. Väga hea elektronipaari doonor. Tüüpiline ligand kompleksühendites:

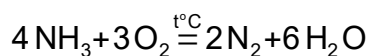


Hapetega ning happeliste oksiididega reageerimisel tekivad ammooniumsoolad:

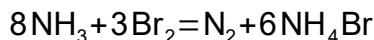
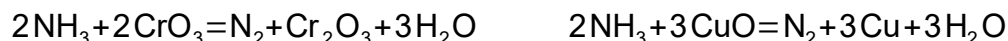


Ammooniumsoolad lagunevad kuumutamisel: $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{HCl}$

Ammoniaak oksüdeerub väga aeglaselt hapniku mõjul:



Tugev redutseerija:



Hüdrasiin N_2H_4 – õhus suitsev, värvusetu sööbiv vedelik. Nõrgem alus kui ammoniaak, kuid on kahe elektronipaari doonor.

Saamine: $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

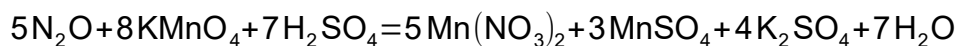
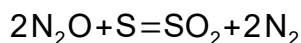
Tugev redutseerija: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{CuSO}_4 = \text{N}_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Dilämmastikoksiid N_2O – värvusetu meeldiva lõhnaga gaas, ei reageeri veega. Tekitab eufooriat.

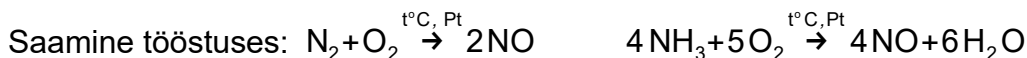
Segu vesinikuga on plahvatusohtlik: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Laboratoorselt saadakse ammooniumnitraadist: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Nõrk oksüdeerija, kuid tugevate oksüdeerijate juures käitub redutseerijana:

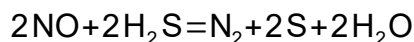


Lämmastikoksiid NO – värvusetu mürgine gaas, neutraalne oksiid, paaritu elektronide arvuga, võib vaadelda kui radikaali.

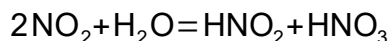


Oksüdeerub kergesti, isegi õhuhapniku juures praktiliselt koheselt. Reageerimisel Cl_2 -ga tekib nitrosüülkloriid: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$.

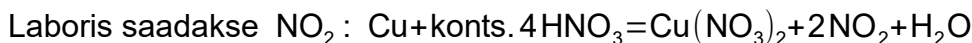
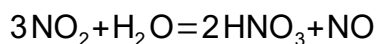
Redutseerijate juuresolekul võib ka käituda oksüdeerijana:



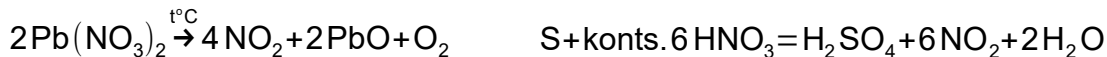
Lämmastikdioksiid NO_2 – punakaspruun mürgine gaas, vedelikuna pruunikas-kollane. Paaritu elektronide arvuga ning seetõttu võib vaadelda kui radikaali. Keemiliselt aktiivne ning reageerib isegi külma veega:



Kuumas vees tekkiv lämmastikushape laguneb ning tekib NO :



Keskliste või väheaktiivsete metallide nitraatide kuumutamisel:



Lämmastikdioksiid on tugev oksüdeerija:



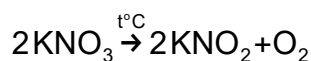
Lämmastikushape HNO_2 – ebapüsiv hape, mis eksisteerib vaid vesilahustes.



Lämmastikushappe soolad on püsivamad ning seetõttu saadakse lämmastikushapet nendest:

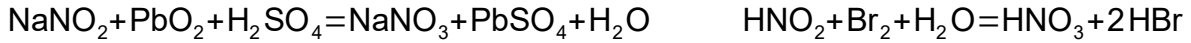


Laboris saadakse lämmastikushapet aktiivsete metallide nitraatidest, tekib vastav nitrit:

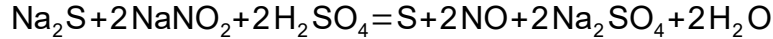
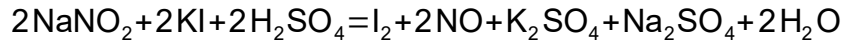


Nitritid on eelkõige redutseerijad, oksüdeerudes nitraatioonideks:





Redutseerijate toimel redutseerub ja tekib NO :



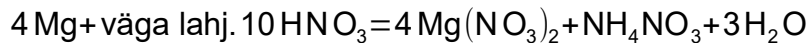
Lämmastikhape HNO_3 – värvusetu suitsev vedelik, mis on kollakas NO_2 tekke tõttu. Vesilahuses tugev hape. $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Reageerib aluste ning aluseliste oksiididega: $\text{BaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Lämmastikhape on tugev oksüdeerija. Sõltuvalt kontsentratsioonist on saadused: NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 .

Konts HNO_3 -ga tekib NO_2 : $\text{Cu} + \text{konts. } 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Tugevalt lahjendatud HNO_3 redutseerub aktiivsemate redutseerijate toimel NH_4^+ -ks:

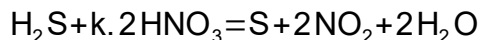


Kergelt lahjendatud HNO_3 redutseerub NO -ks.

Saadused sõltuvad samuti metalli aktiivsusest: aktiivsete metallidega tekivad madalama oksüdatsiooniastmega saadused.

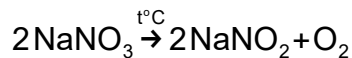
Kontsentreeritud lämmastikhappes passiveeruvad Fe, Al, Cr, Mn, Ni jmt.

Konts. lämmastikhape oksüdeerib ka paljusid liitaineid:

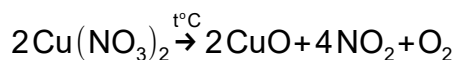


Nitraadid lagunevad kuumutamisel erinevalt:

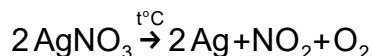
- Aktiivsed metallid magneesiumist vasakul – tekib hapnik ja vastav nitrit:



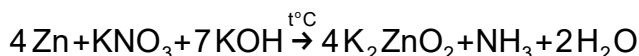
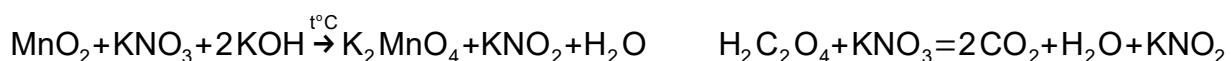
- Enamik metallide (magneesiumist vaseni) nitraatidest tekib metallioksiid ja NO_2 :



- Väga väheaktiivsete metallide nitraadid (vasest väheaktiivsemad – väärismetallid ja elavhõbe) - tekib vaba metall:



Kuna eraldub hapnik ja NO_2 , käituvad nitraadid tugeva oksüdeerijana ka kuumutamisel:



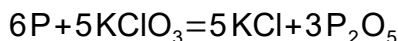
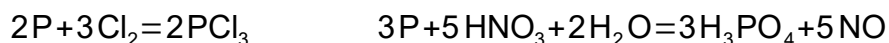
FOSFOR

Fosfor on lämmastiku elektronanaloog. Põhiline oksüdatsiooniaste on V. Teistes ühendites, kuis fosfori oksüdatsiooniaste on väiksem kui V käitub **redutseerijana**.

Lihtainena omab mitmeid allotroope, tuntumad on: valge fosfor (P_4), mis tekib fosfori aurude kondenseerumisel, oksüdeerub kergesti ning võib süttida ka juba noaga lõigates, kihilise struktuuriga punane fosfor ($\text{P}_{2\infty}$), mis tekib valge fosfori kuumutamisel õhu juurdepääsuta ja on palju stabiilsem kui valge fosfor.

Tööstuses saadakse: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{P}_2 + 5\text{CO} + 3\text{CaSiO}_3$

Redutseerijana käitub halogeniidide, hapniku, väevli ja kuuma konts H_2SO_4 ning HNO_3 toimel. Kui oksüdeerijat on liias, tekivad P(V) ühendid, kui oksüdeerijat on vähe, siis P(III) ühendid:



Fosfori halogeniidide reaktsioonil veega tekib vastava o.a.-ga hape:

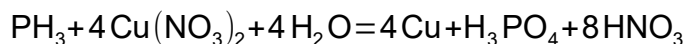
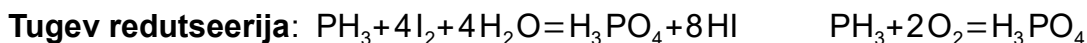


Reaktsioonil kuumutamisel metallidega tekivad fosfiidid:



Fosfaan PH_3 – väga mürgine küüslaugulõhnaline gaas, mille vesilahus on praktiliselt neutraalne.

Saadakse valge fosfori kuumutamisel kontsentreeritud leelises:



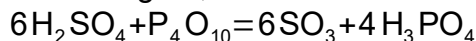
Hüpfosforihape H_3PO_2 – väga tugev redutseerija ning keskmise tugevusega

hape, mis laguneb kuumutamisel: $3\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{PH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3$

Oksiidid:

Tetrafosforheksaoksiid P_4O_6 – valge kristalliline ebameeldiva lõhnaga aine, õhus kuumutamisel süttib $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$, veega reageerides moodustab fosforishappe: $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_3$.

Tetrafosfordekaoksiid P_4O_{10} – valge tahke aine, väga efektiivne kuivatusagent, mis seob vett nii ühenditest kui ka vaba vett.

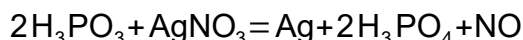


Veega reageerides tekivad fosforhapped: $\text{P}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HPO}_3$

(metafosforhape) $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$ (ortofosforhape)

Fosforishape H_3PO_3 – värvusetu hügrokoopne tahkis, mis lahustub vees hästi. Tegu on kaheprotoni happega: $\text{P}_4\text{O}_6 + 8\text{NaOH} = 4\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Üsna tugev redutseerija, mis oksüdeerub kergesti:



Kuumutamisel laguneb: $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ (autoredoksreaktsioon)

Fosforhape H_3PO_4 – keskmise tugevusega hape, mis dissotsieerub kolmes astmes. Kuumutamisel toimub vee eraldumine, kuid oksiidi ei teki:



Fosforhape ei ole oksüdeerija, laboris saadakse valge fosfori reag. lämmastikhappega. Reageerib aktiivsemate metallidega. Samuti reageerib aluste ja aluseliste oksiididega:



Vees lahustuvad leelismetallide fosfaadid, ammooniumfosfaadid ning divesinikfosfaadid.

HALOGEENID

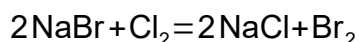
Mittemetallid, mille aktiivsused oksüdeerijatena vähenevad rühmas ülevalt alla. Fluor ja kloor on rohekat värvi gaasid. Broom on punakaspruun vedelik ning jood on tahke must metalliläikeline aine. Halogeenid on väga reaktsioonivõimelised mittemetallid. Nende reaktsioonid on samuti väga sarnased.

Fluori saadakse sulatatud $\text{KHF}_2 + \text{HF}$ segu elektrolüüsil.

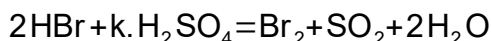
Kloori, broomi ja joodi saadakse laboris oksüdeerijate abil:



või aktiivsema halogeeniga:



Kontsentreeritud H_2SO_4 toimel oksüdeeruvad HBr ja HI , kuid mitte HF ja HCl :



Reaktsioonil veega tekib hüpohalogenishape ja vesinikhalogeniidhape:

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$, kus tasakaal on nihutatud tugevalt vasakule, erandiks on fluor, mis tõrjub toatemp. hapniku veest välja: $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{O}_2$

Halogeenide reageerimisel leelistega jahutamisel tekib halogeniid ja hüpohalogenit:

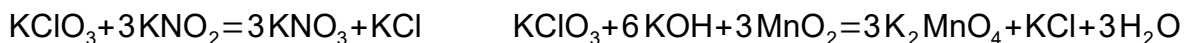
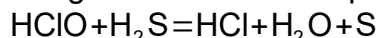


Kuuma leelisega tekib halogenaat ja halogeniid:

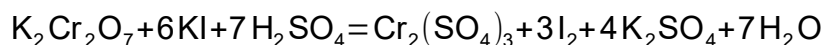
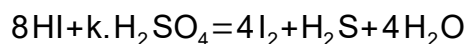


Reageerimisel metallidega tekivad vastavad halogeniidid: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$, kuid $\text{Fe} + \text{I}_2 = \text{FeI}_2$.

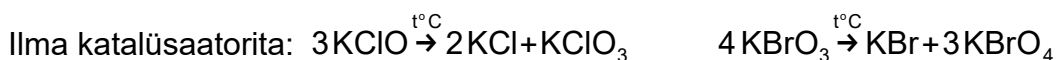
Halogeenide ühendid hapnikuga on head oksüdeerijad:



Halogeniidide redutseerivad omadused, kasvavad rühmas ülevalt alla ning avalduvad märgatavalt joodi korral.



Halogeenide oksohapete soolad lagunevad kuumutamisel.



MnO₂ juuresolekul vabaneb hapnik:



Mittemetallide halogeniidide reageerimisel veega tekib vesinikhalogeniid:



Halogeniidioonide tõestamine:

| Reagent | Fluoriidioon F ⁻ | Kloriidioon Cl ⁻ | Bromiidioon Br ⁻ | Jodiidioon I ⁻ |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|--|
| Pb(NO ₃) ₂ | PbF ₂ Valge sade | PbCl ₂ Valge sade | PbBr ₂ Kreemjas sade | PbI ₂ Kollane sade |
| AgNO ₃ | | AgCl Valge sade Lahustub lahjas ammoniaagi lahuses [Ag(NH ₃) ₂]Cl | AgBr Kollakas sade Lahustub konts. ammoniaagi lahuses [Ag(NH ₃) ₂]Br | AgI Kollane sade Ei lahustu ammoniaagi lahuses |

Kasutatud kirjandus:

Karik, H., & Truus, K. (2003). Elementide keemia. Tallinn: Kirjastus Ilo.

Terje Raudseppa anorgaanilise keemia konspekt

Ahmetov, N. (1974). Anorgaaniline keemia. Tallinn: Valgus