

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:

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

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

Kristallhüdraadi ja vaheaaduse 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, vaheaadus on aga karbonaat. Sobiv orgaaniline hape on oblikhape, sellele vastab soola $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Vaheaaduse 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 °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:

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

Kui $x = 2$, $y = 3$, $M(\mathbf{A}) = 69,6 \text{ g/mol}$.

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:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{y}{x} \cdot \frac{\frac{0,300}{1,06}}{\frac{1,06 - 0,300}{0,403}} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300}{1,06 - 0,300} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

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

IA RÜHM

IA rühma moodustavad liitium, naatrium, kaalium, rubiidium, tseesium ja frantsium. Värvuselt hõbevalged (v.a. Cs, mis on kuldne), pehmed metallid, mis oksüdeeruvad õhus kergesti ning seetõttu nende värv ka tuhmub. Sageli nimetatakse neid aktiivseid metalle ka leelismetallideks, sest nende hüdroksiidid on tugevad alused ehk leelised. Leelismetallidel on väliskihil üks s-orbitaalil paiknev elektron. Selleks, et saavutada püsivamat elektronkonfiguratsiooni, mis on omane väärisgaasidele, loovutavad leelismetallid oma väliskihi elektroni.

Keemilistelt omadustelt on leelismetallid väga sarnased reageerides energiliselt vee, hapete ning paljude teiste ainetega. Reaktsioonides käituvad redutseerijatena ning oksüdatsiooniaste ühendites on I.

Looduses esinevad leelismetallid ainult ühenditena.

Naatriumit sisaldub kivisoolas (NaCl), glaubrisoolas ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), krüoliidis (Na_3AlF_6) ja teistes mineraalides.

Kaaliumit sisaldub sülviinis (KCl), karnaliidis ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Liitiumit leidub mineraalide spodumeen ($\text{AlLi}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) ja ambligoniit ($\text{AlLiF}(\text{PO}_4)$) koostises.

Saamine:

Liitiumit ja naatriumit saadakse nende kloriidide sulatatud elektrolüüsil:



Kaaliumit saadakse metallilise naatriumi toimet sulatatud kaaliumkloriidist või kaaliumhüdrosiidist : $\text{Na} + \text{KCl} = \text{NaCl} + \text{K}$.

Samuti on võimalik leelismetalle saada sula leelismetalli kloriidi reaktsioonil aktiivsema metalliga: $2\text{RbCl} + \text{Ba} = \text{BaCl}_2 + 2\text{Rb}$

Tuvastamine ühendite koostises:

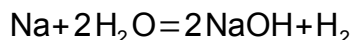
Leelismetallide tuvastamiseks ühendis kasutatakse leekreaktsioone, kus metalli sisaldus soolas määrab leegi värvi:

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Leegi värvus	Punane	Kollane	Punakas	Lilla	Sinine

Ühendid:

Leelismetallide hüdrosiidid on valged tahkised, mis lahustuvad hästi vees:

Leelismetallide hüdrosiide saab vaba metalli või metallioksiidi reaktsioonil veega:

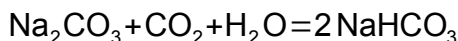


Samuti on võimalik saada hüdrosiide leelismetalli halogeniidi vesilahuse elektrolüüsil: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

Leelismetallide hüdrosiidide reaktsioonil happega toimub neutralisatsioonireaktsioon.

Nende hüdrosiidide lahused seovad õhust süsihappegaasi, mistõttu tekib lahuse seismisel lahusesse karbonaat: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Süsihappegaasi liias moodustub lahusesse vesinikkarbonaat:



Reaktsioonil vesinikuga moodustavad leelismetallid ionseid hüdriide:

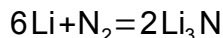


Hüdriidid reageerivad aktiivselt veega. Reaktsioonil tekivad vastava metalli hüdrosiid ja eraldub vesinik: $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$, $\text{RbH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RbOH} + \text{H}_2$

Peen naatriumhüdriidi pulber võib süttida ka niiskes õhus.

Hüdriidid on samuti tugevad redutseerijad. Näiteks naatriumhüdriidi asetamisel ammoniaagilahusesse toimub reaktsioon: $\text{NaH} + \text{NH}_3 = \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$

Ainukese leelismetallina moodustab liitium kuumutamisel lämmastikus nitriidi:

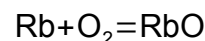
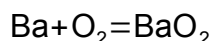
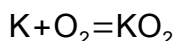


Samuti moodustab liitium grafiidiga kuumutamisel karbiidi: $2\text{Li} + 2\text{C} = \text{Li}_2\text{C}_2$

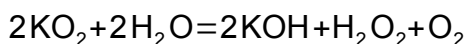
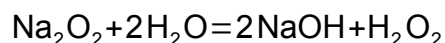
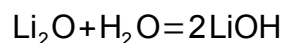
Kõik leelismetallid reageerivad kergesti hapnikuga. Sõltumata hapniku hulgast moodustub reaktsioonil liitiumiga oksiid: $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$.

Naatriumi reaktsioonil hapniku liias tekib peroksiid: $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$

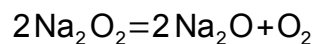
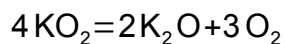
Teised leelismetallid reaktsioonil hapniku liiaga moodustavad superoksiidi:



Kõik leelismetallide binaarsed ühendid hapnikuga on aluselised ning reaktsioonil veega tekib hüdroksiid.

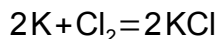


Tavalisi oksiide on võimalik saada metalli kuumutamisel piiratud hulga hapnikuga või termilisel lagundamisel superoksiididest või peroksiididest:



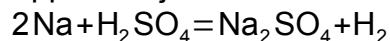
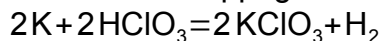
Kaalium superoksiidi kasutatakse süsihappegaasi sidumiseks õhust ning hapniku tekitamiseks: $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$

Reaktsioonil halogeenidega moodustavad leelismetallid halogeniide:



Reaktsioonil väävliga moodustuvad sulfiidid: $2\text{Na} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}$, $2\text{K} + \text{S} = \text{K}_2\text{S}$

Reaktsioonil happega moodustub vastava happe sool ja eraldub vesinik:



IIA RÜHM

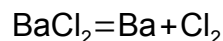
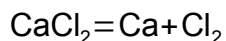
Teise peaarühma kuuluvaid metalle nimetatakse sageli leelismuldmetallideks, kuigi tegelikult on leelismuldmetallid ainult kaltsium, strontsium, baarium ja raadium. Teise peaarühma elementide väliskihil on kaks elektroni, mille nad loovutavad kergesti. Oksüdatsiooniaste ühendites on II.

Leelismetallidega võrreldes on neile omane väiksem aktiivsus ning suurem kõvadus. Samuti on neile omane hõbevalge värvus, mis õhu käes tuhmub metalli oksüdeerumise tõttu.

Leidumine:

Kõige levinumad IIA rühma metallid on kaltsium ja magneesium. Magneesiumit leidub dolomiidi ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) koostises ning kaltsiumit peamiselt lubjakivis (CaCO_3). Berülliumi leidub looduses mineraali berüll ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) koostises.

Kaltsiumit, strontsiumit ja baariumit eraldatakse vaba metallina nende kloriidide elektrolüüsil sulas olekus.



Tuvastamine ühendite koostises:

Leelismetallide tuvastamiseks ühendis kasutatakse leekreaktsioone, kus metalli sisaldus soolas määrab leegi värvi:

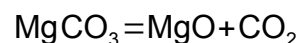
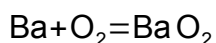
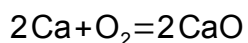
Element	Ca	Sr	Ba
Värvus	telliskivipunane	karmiinpunane	kollakasroheline

Ühendid:

Jättes kõrvale berülliumi moodustavad teise peaarühma metallid ioonseid hüdriide: $\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$, millest veega reageerides tekib vastava metalli hüdroksiid ja eraldub vesinik $\text{BaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$.

Kõik IIA rühma metallid reageerivad halogeenidega ning moodustavad halogeniide. $\text{Be} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2$. Halogeniide on samuti võimalik saada metalli reageerimisel vesinikhalogeniidhappega. $\text{Ba} + 2\text{HBr} = \text{BaBr}_2 + \text{H}_2$.

Reaktsioonil hapnikuga moodustavad kõik IIA rühma metallid välja arvatud baarium oksiidi. Baarium moodustab peroksiidi. Kuigi on võimalik sünteesida ka magneesiumi ja kaltsiumi peroksiide, siis metalli reaktsioonil hapnikuga neid ei teki. Samuti on võimalik oksiide saada karbonaatide termilisel lagunemisel.

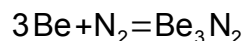
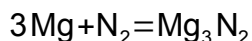


Kõik IIA rühma metallide peroksiidid on tugevad oksüdeerijad ja lagunevad oksiidideks: $2\text{MgO}_2 = 2\text{MgO} + \text{O}_2$

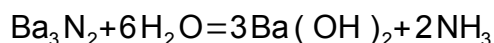
Oksiidide reaktsioonil veega moodustuvad hüdroksiidid. Berülliumhüdroksiid on amfoteersete omadustega, kuid ülejäänud hüdroksiidid on aluselised, kusjuures aluselisis kasvad rühmas ülevalt alla. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Veega toatemperatuuril ei reageeri berüllium ja magneesium vähelahustuva hüdroksiidikihi tekke tõttu.

IIA rühma metallide kuumutamisel lämmastiku atmosfääris moodustuvad nitriidid.



Nende nitriidid reageerivad veega ning tekib metalli hüdroksiid ja ammoniaak.



Reageerimisel mitteoksüdeerivate hapetega tekib vastava happe sool ja eraldub vesinik. $\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2$

Reaktsioonil väävliga tekivad sulfiidid: $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$

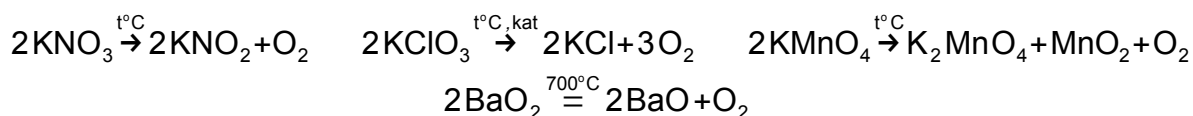
HAPNIK

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

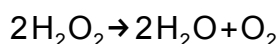
Na_2O_2 - naatriumperoksiid, H_2O_2 - vesinikperoksiid (o.a. -I), KO_2 - kaaliumsuperoksiid (o.a. -0,5) ja mõningad hapniku fluoriidid nagu OF_2 - hapnikdifluoriid (o.a. II) ning O_2F_2 - dihapnikdifluoriid (o.a. I).

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 – oksiide. 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.

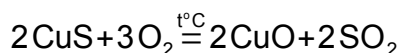
Oksiide võib saada:

Metall/mittemetall+hapnik:

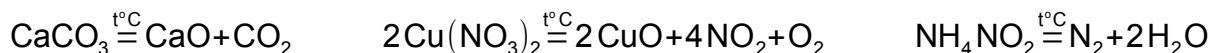


NB! loonilise sideme esinemisel hapnikuühendeis (IA ja IIA rühm) eristatakse: oksiidioone O^{2-} (CaO , K_2O , MgO) peroksiidioone O_2^{2-} (BaO_2 , Na_2O_2), superoksiidioone O_2^- (KO_2 , RbO_2)

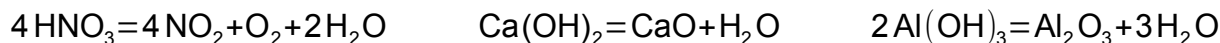
Binaarsete ühendite kuumutamisel hapniku juuresolekul:



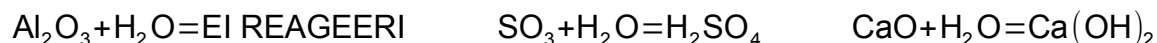
Nitraatide, nitritite ja karbonaatide (v.a. leelismetallide karbonaadid) termilisel lagunemisel:



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



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

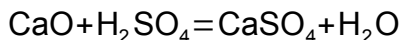


Tugevalt aluseliste oksiidide (leelis- ja leelismuldmetallide oksiidid) reaktsioonil veega tekib **hüdrosiid**.

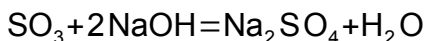
Nõrgalt aluselised oksiidid (näiteks MnO , FeO ja CuO) veega ei reageeri

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

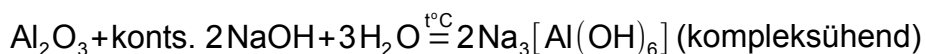
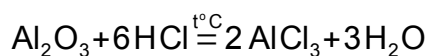
Aluselised oksiidid reageerivad **happega** andes soola:



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 :

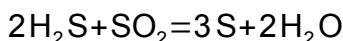


VÄÄVEL

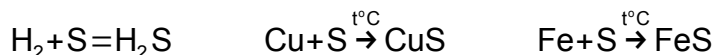
Väävel on suhteliselt aktiivne mittemetall, mis võib käituda nii oksüdeerijana kui redutseerijana. Peamised oksüdatsiooniastmed on **-II, 0, (II), IV, VI**.

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:



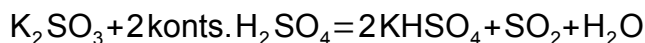
Väävel käitub **oksüdeerijana** kuumutamisel **mitmete metallide** ja **vähemaktiivsete mittemetallidega**.



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

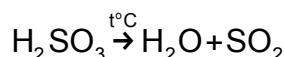


Vääveldioksiid SO_2 – terava lõhnaga happeliste omadustega mürgine gaas, mis on termiliselt väga püsiv. Tekib väävli põletamisel. Laboris saadakse sulfitile kontsentreeritud väävelhappe lisamisel:



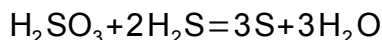
Ülekaalus redutseerivad omadused: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$

Väävlishape H_2SO_3 – on ebapüsiv hape, mis laguneb kuumutamisel:



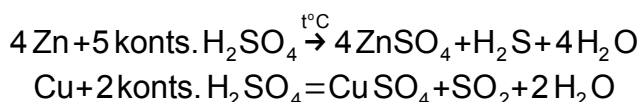
Väävlishape oksüdeerub kergesti, minnes juba õhuhapniku toimel aeglaselt üle väävelhappeks: $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$

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

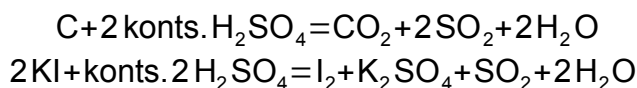


Vääveltrioksiid SO_3 – tugev oksüdeerija, mida saadakse SO_2 oksüdeerumisel kõrgel temperatuuril, kasutades katalüsaatorina Pt või V_2O_5 .

Väävelhape H_2SO_4 – viskoosne õlitaoline vedelik. Kontsentreeritult 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 väävelhape oksüdeerib kuumutamisel ka mitmeid mittemetalle ning Br^- ja I^- vabaks halogeniidiks:



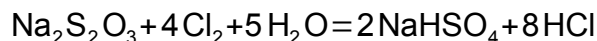
Lahjendatud väävelhappe reageerimisel metalliga käitub oksüdeerijana H^+ ioon:



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

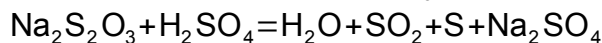


Tioväävelhape $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – suhteliselt tugev hape, mis on tavatingimustel väga ebapüsiv. Tioväävelhappe soolad on kasutusel nii fotograafias, meditsiinis kui ka jodomeetrias. Tiosulfaatidel on ülekaalus redutseerivad omadused, kuid omab ka oksüdeerivaid omadusi:



Saadakse sulfitite keetmisel väävli 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: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

(naatriumtetratioon).)

RÄNI

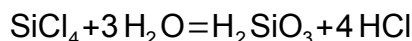
Kristalliline räni on hõbehall metallilise läikega kõva ja habras aine. Amorfne räni on pruunikas pulber. Põhiline looduslik mineraal SiO_2 on liiva põhikomponent. Räni tihedus on vedelas olekus suurem kui tahkes ning toatemperatuuril on keemiliselt passiivne pooljuht.

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

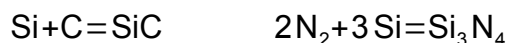
Enamasti reaktsioonides käitub **redutseerijana**.

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

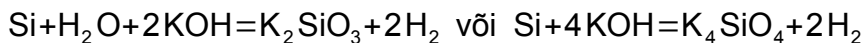
Räni halogeniidühendite reaktsioonil veega tekib metaränihape:



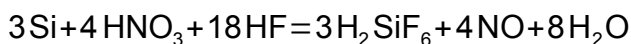
Väga kõrgetel temperatuuridel reageerib nii lämmastiku kui süsinikuga:



Räni reageerib energiliselt leelistega, mille tulemusena tekivad silikaadid.

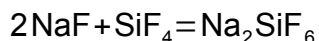


Räni reageerib ka lämmastikhappe ja vesinikfluoriidhappe segus:

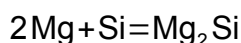


Heksafluororänihapet saab ka reaktsioonil: $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6$

Heksafluororänihapete sooli on võimalik saada reaktsiooni:

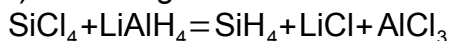


Aktiivsete metallidega reageerides on räni oksüdeerija, tekivad silitsiidid:

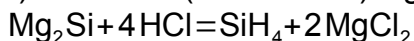


Räni moodustab hüdriidi SiH_4 :

1) sänihalogeniidi reaktsioonil liitiumalumiiniumhüdriidiga

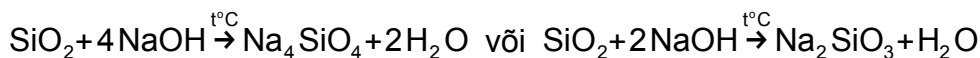


2) silitsiidide (räni o.a. -IV) lagundamisel hapete või leelistega

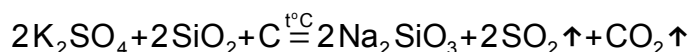
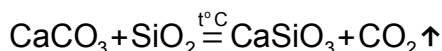


SiH₄ süttib õhus : SiH₄+2O₂=SiO₂+2H₂O , kuid aluselistes lahustes moodustab silikaadi SiH₄+2KOH+H₂O=K₂SiO₃+4H₂ .

Leeliste reageerimisel SiO₂ -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:



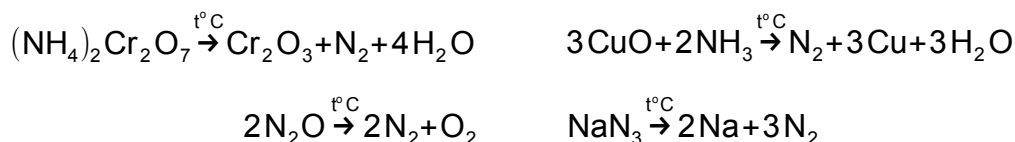
LÄMMASTIK

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 (NaNO₃), india salpeeter (KNO₃) ning norra salpeeter (Ca(NO₃)₂).

Lihtainena on lämmastik värvusetu, lõhnata gaas. N₂ on vähe polariseeritav ning kolmiksideme tõttu on erakordselt püsiv.

Saamine: Laboris NH₄NO₂ kuumutamisel: NH₄NO₂=N₂+2H₂O

Täiendavalt:

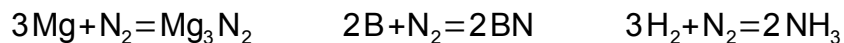


Lämmastiku sidumine lihtainest teistesse ühenditesse on keerukas:

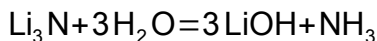
- Haberi protsess: N₂+3H₂ $\xrightarrow{t^\circ\text{C}, \text{kat}}$ 2NH₃
- Tsüaanamiidi meetod:



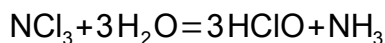
Kõrgel temperatuuril oksüdeerib lämmastik paljusid metalle ning mittemetalle, tekivad **nitriidid** (lämmastiku o.a. -III):



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

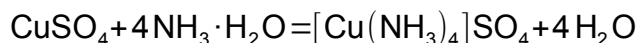


Aktiivse mittemetalli nitriidi reaktsioonil veega tekib **hape ja ammoniaak**:

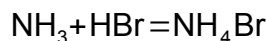


Amfoteersed ning vähemaktiivsete mittemetallide nitriidid on keemiliselt püsivad ja veega ei reageeri.

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

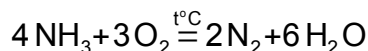


Hapetega ning happeliste oksiididega reageerimisel tekivad ammooniumsoolad:

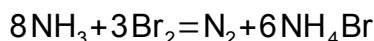
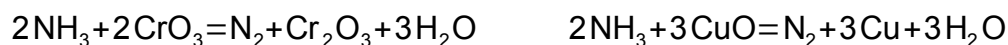


Ammooniumsoolad lagunevad kuumutamisel: $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{HCl}$

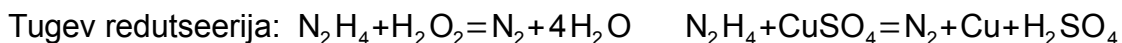
Ammoniaak oksüdeerub väga aeglaselt hapniku mõjul:



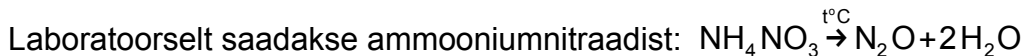
Tugev redutseerija:



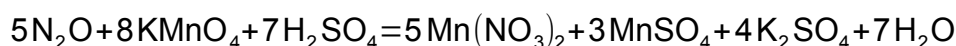
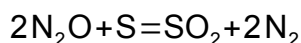
Hüdrasiin N_2H_4 – õhus suitsev, värvusetu sööbiv vedelik. Nõrgem alus kui ammoniaak, kuid on kahe elektronipaari doonor.



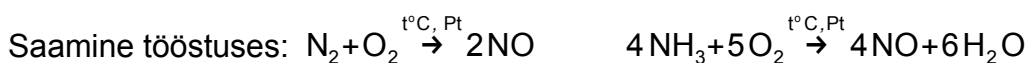
Dilämmastikoksiid N_2O – värvusetu meeldiva lõhnaga gaas, ei reageeri veega. Tekitab eufooriat.



Nõrk oksüdeerija, kuid tugevate oksüdeerijate juures käitub redutseerijana:

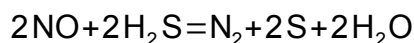


Lämmastikoksiid NO – värvusetu mürgine gaas, neutraalne oksiid, paaritu elektronide arvuga, võib vaadelda kui radikaali.

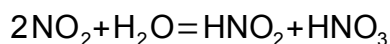


Oksüdeerub kergesti, isegi õhuhapniku juures praktiliselt koheselt. Reageerimisel Cl_2 -ga tekib nitrosüülkloriid: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$.

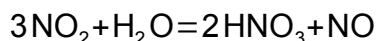
Redutseerijate juuresolekul võib ka käituda oksüdeerijana:



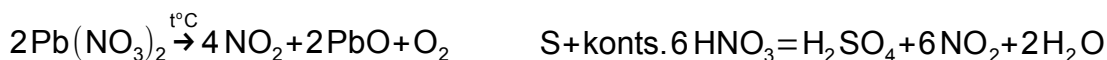
Lämmastikdioksiid NO₂ – punakaspruun mürgine gaas, vedelikuna pruunikas-kollane. Paaritu elektronide arvuga ning seetõttu võib vaadelda kui radikaali. Keemiliselt aktiivne ning reageerib isegi külma veega:



Kuumas vees tekkiv lämmastikushape laguneb ning tekib NO:



Keskmete või väheaktiivsete metallide nitraatide kuumutamisel:



Lämmastikdioksiid on tugev oksüdeerija:

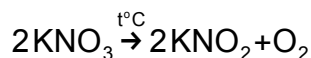


Lämmastikushape HNO₂ – ebapüsiv hape, mis eksisteerib vaid vesilahustes. Laguneb seismisel ja kuumutamisel: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

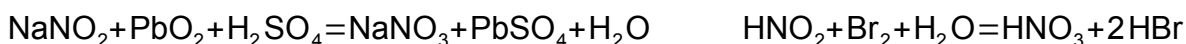
Lämmastikushappe soolad on püsivamad ning seetõttu saadakse lämmastikushapet nendest:



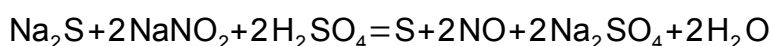
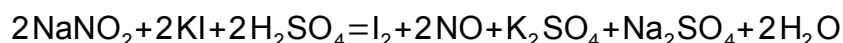
Laboris saadakse lämmastikushapet aktiivsete metallide nitraatidest, tekib vastav nitrit:



Nitritid on eelkõige redutseerijad, oksüdeerudes nitraatioonideks:



Redutseerijate toimel redutseerub ja tekib NO :



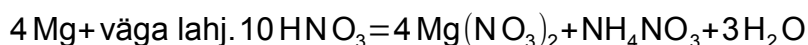
Lämmastikhape HNO_3 – värvusetu suitsev vedelik, mis on kollakas NO_2 tekke tõttu. Vesilahuses tugev hape. $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

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:

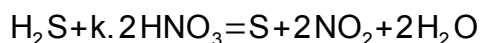


Kergelt lahjendatud HNO_3 redutseerub NO -ks.

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

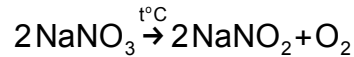
Kontsentreeritud lämmastikhappes passiveeruvad Fe, Al, Cr, Mn, Ni jmt.

Konts. lämmastikhape oksüdeerib ka paljusid liitaineid:

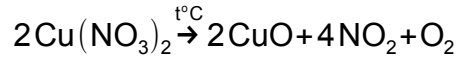


Nitraadid lagunevad kuumutamisel erinevalt:

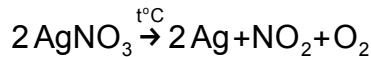
- Aktiivsed metallid magneesiumist vasakul – tekib hapnik ja vastav nitrit:



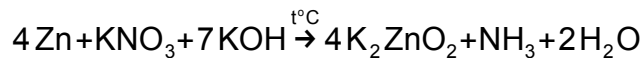
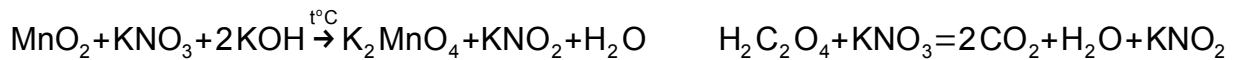
- o Enamiku metallide (magneesiumist vaseni) nitraatidest tekib metallioksiid ja NO_2 :



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



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



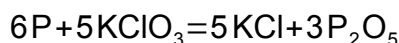
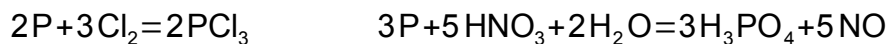
FOSFOR

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

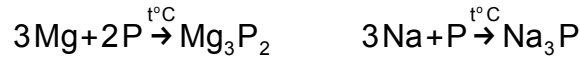
Redutseerijana käitub halogeniidide, hapniku, väävli ja kuuma konts H_2SO_4 ning HNO_3 toimel. Kui oksüdeerijat on liias, tekivad P(V) ühendid, kui oksüdeerijat on vähe, siis P(III) ühendid:



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



Reaktsioonil kuumutamisel metallidega tekivad fosfiidid:

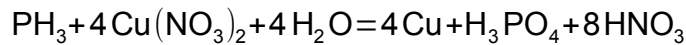


Fosfaan PH_3 – väga mürgine küüs-laugulõhnaline gaas, mille vesilahus on praktiliselt neutraalne.

Saadakse valge fosfori kuumutamisel kontsentreeritud leelises:



Tugev redutseerija: $\text{PH}_3 + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HI}$ $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$



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:

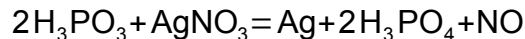
Tetrafosforheksaoksiid P_4O_6 – valge kristalliline ebameeldiva lõhnaga aine, õhus kuumutamisel süttib $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$, veega reageerides moodustab fosforishappe: $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_3$.

Tetrafosfordekaoksiid P_4O_{10} – valge tahke aine, väga efektiivne kuivatusagent, mis seob vett nii ühenditest kui ka vaba vett.
 $6\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 6\text{SO}_3 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$

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

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. lämmastikhappena. Reageerib aktiivsemate metallidega. Samuti reageerib aluste ja aluseliste oksiididega:



Vees lahustuvad leelismetallide fosfaadid, ammooniumfosfaadid ning divesinikfosfaadid.

HALOGEENID

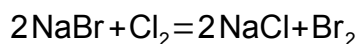
Mittemetallid, mille aktiivsused oksüdeerijatena vähenevad rühmas ülevalt alla. Fluor ja kloor on rohekat värvi gaasid. Broom on punakaspruun vedelik ning jood on tahke must metalliläikeline aine. Halogeenid on väga reaktsioonivõimelised mittemetallid. Nende reaktsioonid on samuti väga sarnased.

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

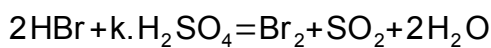
Kloori, broomi ja joodi saadakse laboris oksüdeerijate abil:



või aktiivsema halogeeniga:



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



Reaktsioonil veega tekib hüpoalogenishape 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 hüpoalogenit:

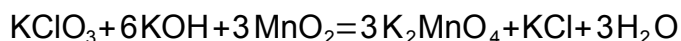
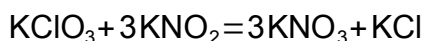
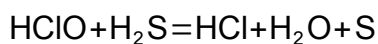


Kuuma leelisega tekib halogenaat ja halogeniid:

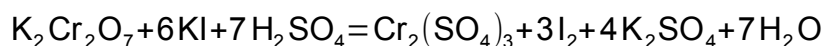
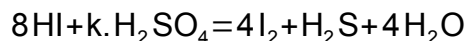


Reageerimisel metallidega tekivad vastavad halogeniidid: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$, kuid $\text{Fe} + \text{I}_2 = \text{FeI}_2$.

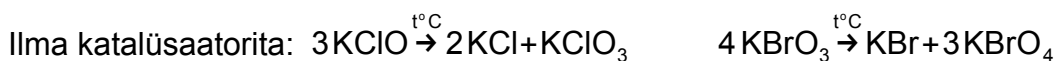
Halogeenide ühendid hapnikuga on head oksüdeerijad:



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



Halogeenide oksohapete soolad lagunevad kuumutamisel.



MnO_2 juuresolekul vabaneb hapnik:



Mittemetallide halogeniidide reageerimisel veega tekib vesinikhalogeniid:



Halogeniidioonide tõestamine:

Reagent	Fluoriidioon F^-	Kloriidioon Cl^-	Bromiidioon Br^-	Jodiidioon I^-
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	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 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	AgBr Kollakas sade Lahustub kants. ammoniaagi lahuses $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$	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